



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΤΥΡΙΩΝ
ΤΥΡΟΓΑΛΑΚΤΟΣ**

ΧΑΤΖΗΑΝΤΩΝΙΟΥ ΣΟΥΜΕΛΑ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΟΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΔΜΣ, ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

2020

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών
Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων
του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2»

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 673^A / 22-06-2007

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Κοντομηνάς Μιχαήλ

Μέλη:

Θωμάρεϊς Απόστολος

Δημητρέλη Γεωργία

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 19-10-2007

Θέμα: «ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΤΥΡΙΩΝ ΤΥΡΟΓΑΛΑΚΤΟΣ»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 1016 /14-05-20

1. Καθ. Θωμάρεϊς Απόστολος, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, Διεθνές Πανεπιστήμιο της Ελλάδος
2. Αναπλ. Καθ. Δημητρέλη Γεωργία, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, Διεθνές Πανεπιστήμιο της Ελλάδος
3. Καθ. Ριτζούλης Χρήστος, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, Διεθνές Πανεπιστήμιο της Ελλάδος
4. Επίκ. Καθ. Μπαδέκα Αναστασία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
5. Αναπλ. Καθ. Παπαγεωργίου Γεώργιος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
6. Καθ. Καραθάνος Βάϊος, Τμήμα Επιστήμης Διαιτολογίας – Διατροφής, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο
7. Αναπλ. Καθ. Προεστός Χαράλαμπος, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «.....» στις-.....-.....

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας
Λουλούδη Μαρία, Καθηγήτρια

Η Γραμματέας του Τμήματος
Ξανθή Τουτουνζόγλου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Επιθυμώ να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Κοντομηνά Μιχαήλ, για τη μέγιστης σημασίας συμβολή του στην οργάνωση και ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής, καθώς και για τις σημαντικές οδηγίες του. Πολλές ευχαριστίες από καρδιάς απευθύνονται στο μέλος της τριμελούς επιτροπής, Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων του ΔΙ.ΠΑ.Ε. κ. Θωμάρεϊ Απόστολο που με προθυμία στάθηκε αρωγός στην εκπόνηση της έρευνας και μου προσέφερε πολύτιμες υποδείξεις και αμέριστη συμπαράσταση. Επιπροσθέτως, ευχαριστώ θερμά το μέλος της τριμελούς επιτροπής, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων του ΔΙ.ΠΑ.Ε. κα Δημητρέλη Γεωργία για το ενδιαφέρον και τις εύστοχες παρατηρήσεις της. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω το αρχικό μέλος της τριμελούς επιτροπής Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας του Α.Π.Θ. κ. Μπιλιαδέρη Κωνσταντίνο, καθώς μου παρείχε καίριες κατευθύνσεις.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Ομότιμο Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων του ΔΙ.ΠΑ.Ε. κ. Ραφαηλίδη Στυλιανό, για τις σημαντικές υποδείξεις του. Πολλές ευχαριστίες οφείλω στα μέλη Δ.Ε.Π. της Σχολής Γεωτεχνικών Επιστημών, καθώς και στα μέλη Ε.Τ.Ε.Π. κα Νικολάου Δόμνα και κα Βίνου Μαργαρίτα για τη βοήθειά τους. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον τότε μεταδιδακτορικό ερευνητή και νυν σύζυγό μου, κ. Καραγιαννακίδη Παναγιώτη, για τη σημαντική του υποστήριξη. Η διδακτορική αυτή διατριβή ολοκληρώθηκε με την αμέριστη συμπαράσταση της οικογένειάς μου, που ολόψυχα ευχαριστώ για τη στήριξη και την υπομονή της.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	v
ABSTRACT	vii
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	5
2.1. Ορός γάλακτος.....	5
2.1.1. Τυριά τυρογάλακτος.....	5
2.1.1.1. Μυζήθρα	6
2.1.2. Προϊόντα ορού γάλακτος σε σκόνη.....	6
2.1.3. Πρωτεΐνες ορού	7
2.1.3.1. Χαρακτηριστικά.....	7
2.1.3.2. Ιδιότητες.....	8
2.2. Πολυσακχαρίτες	18
2.2.1. Ταξινόμηση πολυσακχαριτών	18
2.2.2. Ιδιότητες πολυσακχαριτών.....	19
2.2.3. Κύριοι πολυσακχαρίτες στα τρόφιμα.....	21
2.2.3.1. Ξανθάνη.....	21
2.2.3.2. Καραγενάνη.....	23
2.2.3.3. Κόμμι γκουάρ	27
2.2.3.4. Κόμμι χαρουπιού.....	29
2.2.4. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ κύριων πολυσακχαριτών.....	30
2.2.4.1. Αλληλεπίδραση ξανθάνης- κόμμεος γκουάρ.....	31
2.2.4.2. Αλληλεπίδραση ξανθάνης- κόμμεος χαρουπιού	32
2.2.4.3. Αλληλεπίδραση καραγενάνης-ξανθάνης.....	33
2.2.4.4. Αλληλεπίδραση καραγενάνης-κόμμεος γκουάρ.....	33
2.2.4.5. Αλληλεπίδραση καραγενάνης-κόμμεος χαρουπιού	34
2.2.5. Αλληλεπιδράσεις πολυσακχαριτών-πρωτεϊνών ορού	35
2.2.5.1. Αλληλεπιδράσεις σε διαλύματα	35
2.2.5.2. Αλληλεπιδράσεις σε πηκτές.....	37
2.2.5.3. Αλληλεπιδράσεις πολυσακχαριτών-πρωτεϊνών γάλακτος στη διεπιφάνεια νερού-ελαίου.....	42
2.3. Ανακατεργασμένα τυριά.....	46
2.3.1. Κατηγορίες ανακατεργασμένων τυριών	46
2.3.2. Πλεονεκτήματα ανακατεργασμένων τυριών	49
2.3.3. Πρώτες και βοηθητικές ύλες ανακατεργασμένων τυριών.....	50
2.3.3.1. Φυσικά τυριά	50
2.3.3.2. Κρέμα γάλακτος	52
2.3.3.3. Πρωτεΐνες ορού.....	52
2.3.3.4. Γαλακτωματοποιητές και σταθεροποιητές.....	54
2.3.3.5. Καλλιέργειες.....	58
2.3.4. Επίδραση τεχνολογικών παραγόντων στα ανακατεργασμένα τυριά	60

2.3.4.1. Διαλογή και τυποποίηση συστατικών.....	60
2.3.4.2. Καθαρισμός και άλεση.....	61
2.3.4.3. Ανάμειξη με νερό και άλλα συστατικά	61
2.3.4.4. Επεξεργασία μείγματος.....	62
2.3.4.5. Ομογενοποίηση του τηγμένου μείγματος	64
2.3.4.6. Συσκευασία εν θερμώ, ψύξη και διατήρηση	64
2.3.4.7. Επίδραση του pH.....	65
2.3.4.8. Επίδραση της χημικής σύστασης	67
2.3.5. Επίδραση παραγόντων στη μικροβιολογία ανακατεργασμένων τυριών	71
2.3.5.1. Ενδογενείς παράγοντες.....	71
2.3.5.2. Εξωγενείς παράγοντες	73
2.3.5.3. Διάρκεια ζωής ανακατεργασμένων τυριών	74
2.4. Αξιολόγηση ποιότητας ανακατεργασμένων τυριών.....	77
2.4.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά	77
2.4.1.1. Χρώμα.....	77
2.4.1.2. Μέγεθος λιποσφαιρίων	79
2.4.1.3. Απελευθέρωση λίπους.....	80
2.4.2. Ρεολογικές ιδιότητες σε συστήματα και ανακατεργασμένα τυριά	81
2.4.2.1. Ρεολογία τροφίμων	81
2.4.2.2. Ρεολογική συμπεριφορά ρευστών.....	83
2.4.2.3. Ρεολογική συμπεριφορά κατά τη συμπίεση.....	86
2.4.2.4. Προσδιορισμός υφής	88
2.4.3. Οργανοληπτικές μέθοδοι	90
2.4.3.1. Οργανοληπτική αξιολόγηση ανακατεργασμένων τυριών	91
2.4.3.2. Συσχέτιση μεταξύ οργανοληπτικών και ενόργανων μεθόδων	93
3. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	94
4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	95
4.1. Υλικά	95
4.2. Μέθοδοι	95
4.2.1. Παρασκευή δειγμάτων.....	95
4.2.1.1. Εργαστηριακός αναμίκτης-παστεριωτήρας	95
4.2.1.2. Παρασκευή δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος	96
4.2.1.3. Διαδικασία παρασκευής συστημάτων διασποράς	99
4.2.2. Φυσικοχημικές αναλύσεις.....	101
4.2.2.1. Προσδιορισμός υγρασίας.....	101
4.2.2.2. Προσδιορισμός λίπους.....	102
4.2.2.3. Προσδιορισμός αζωτούχων ουσιών.....	102
4.2.2.4. Προσδιορισμός τέφρας	104
4.2.2.5. Προσδιορισμός οξύτητας	104
4.2.2.6. Προσδιορισμός NaCl	105
4.2.2.7. Μέτρηση pH	105

4.2.2.8. Προσδιορισμός χρώματος	105
4.2.2.9. Προσδιορισμός μεγέθους λιποσφαιρίων	106
4.2.2.10. Προσδιορισμός απελευθέρωσης λίπους	106
4.2.3. Ρεολογικές δοκιμές και δοκιμές υφής	107
4.2.3.1. Περιστροφική ιξωδομετρία	107
4.2.3.2. Ιξωδομετρία λιπαινόμενης συμπιεστής ροής	109
4.2.3.3. Ανάλυση κατατομής υφής (TPA)	112
4.2.3.4. Δοκιμή διείδουσας	114
4.2.4. Οργανοληπτική αξιολόγηση	115
4.2.4.1. Περιγραφική οργανοληπτική αξιολόγηση	115
4.2.4.2. Ήδονική οργανοληπτική αξιολόγηση	115
4.2.5. Μικροβιολογικές αναλύσεις	117
4.2.5.1. Ολική μεσόφιλη χλωρίδα	117
4.2.5.2. Κολοβακτηρίδια- <i>E. coli</i>	117
4.2.5.3. <i>Staphylococcus aureus</i>	118
4.2.5.4. Ζύμες-μύκητες	119
4.2.5.5. Θειοαναγωγικά κλωστρίδια	119
4.2.5.6. Ταχείες μικροβιολογικές μέθοδοι	119
4.2.6. Στατιστική επεξεργασία	122
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	123
5.1. Επίδραση είδους σταθεροποιητή στις ιδιότητες ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος	123
5.1.1. Παρασκευή δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος μεταβαλλόμενου σταθεροποιητή	123
5.1.2. Χαρακτηρισμός δειγμάτων	123
5.1.3. Χημική σύσταση δειγμάτων μεταβαλλόμενου σταθεροποιητή	126
5.1.4. Φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων μεταβαλλόμενου σταθεροποιητή	126
5.1.4.1. Χρώμα	126
5.1.4.2. Μέγεθος λιποσφαιρίων	127
5.1.4.3. Απελευθέρωση λίπους	131
5.1.5. Ρεολογικές ιδιότητες και ιδιότητες υφής δειγμάτων μεταβαλλόμενου σταθεροποιητή	135
5.1.5.1. Ρεολογικές ιδιότητες	135
5.1.5.2. Ιδιότητες υφής	144
5.1.6. Οργανοληπτική αξιολόγηση δειγμάτων μεταβαλλόμενου σταθεροποιητή	148
5.1.7. Συσχετίσεις μεταξύ των διαφόρων ιδιοτήτων που εξετάστηκαν	151
5.2. Επίδραση είδους σταθεροποιητή στις ιδιότητες συστημάτων διασποράς	156
5.2.1. Χημική σύσταση δειγμάτων	156
5.2.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων	157
5.2.2.1. Χρώμα	157
5.2.2.2. Μέγεθος λιποσφαιρίων	159
5.2.2.3. Απελευθέρωση λίπους	165
5.2.3. Ρεολογικές ιδιότητες και ιδιότητες υφής δειγμάτων	167

5.2.3.1. Ρεολογικές ιδιότητες αιωρημάτων και γαλακτωμάτων	167
5.2.3.2. Ιδιότητες υφής πηκτών.....	175
5.2.4. Συσχετίσεις παραμέτρων υφής στα συστήματα διασποράς	182
5.2.5. Σχέσεις των παραμέτρων υφής μεταξύ των συστημάτων διασποράς	186
5.3. Επίδραση χημικής σύστασης στις ιδιότητες ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος.....	192
5.3.1. Παρασκευή δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης.....	192
5.3.2. Χημική σύσταση δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης.....	192
5.3.3. Φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης	193
5.3.3.1. Χρώμα.....	193
5.3.3.2. Μέγεθος λιποσφαιρίων.....	195
5.3.3.3. Απελευθέρωση λίπους.....	196
5.3.4. Ρεολογικές ιδιότητες και ιδιότητες υφής δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης.....	197
5.3.4.1. Ρεολογικές ιδιότητες	197
5.3.4.2. Ιδιότητες υφής.....	204
5.3.5. Οργανοληπτική αξιολόγηση δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης	207
5.3.6. Συσχετίσεις παραμέτρων δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης	209
5.4. Επίδραση χρόνου αποθήκευσης στις ιδιότητες ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος.....	212
5.4.1. Παρασκευή δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας.....	212
5.4.2. Επίδραση αποθήκευσης στη χημική σύσταση δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας.....	212
5.4.3. Επίδραση αποθήκευσης στις φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας.....	214
5.4.3.1. Χρώμα.....	214
5.4.3.2. Μέγεθος λιποσφαιρίων.....	216
5.4.3.3. Απελευθέρωση λίπους.....	221
5.4.4. Επίδραση αποθήκευσης στις ρεολογικές ιδιότητες και ιδιότητες υφής δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας	224
5.4.4.1. Ρεολογικές ιδιότητες	224
5.4.4.2. Ιδιότητες υφής.....	233
5.4.5. Επίδραση αποθήκευσης στα μικροβιολογικά χαρακτηριστικά δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας.....	236
5.4.6. Συσχετίσεις παραμέτρων κατά την αποθήκευση	237
5.4.7. Συνοπτική οικονομοτεχνική μελέτη	239
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	241
7. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	247
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	248
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	263
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β	272

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα έρευνα μελετήθηκε η δυνατότητα ανάπτυξης καινοτόμων, επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος, με τη χρήση νωπής Μυζήθρας ως κύριας πηγής πρωτεϊνών, την προσθήκη κρέμας γάλακτος, οξυγαλακτικής καλλιέργειας και σταθεροποιητών. Σκοπός ήταν η αξιοποίηση του ορού γάλακτος στην κατεύθυνση της κυκλικής οικονομίας, καθώς είναι το σημαντικότερο υποπροϊόν του κλάδου τυροκομικών προϊόντων. Παρασκευάστηκαν εννέα (9) δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος με την προσθήκη τεσσάρων (4) σταθεροποιητών μεμονωμένα (κ-καραγενάνη: C, ξανθάνη: X, κόμμι γκουάρ: G, κόμμι χαρουπιού: L) και πέντε (5) μειγμάτων αυτών (1:1 w/w) (C/X, C/G, C/L, X/G, X/L), που αποτέλεσαν την ομάδα Processed Whey Cheese (PWC). Τα δείγματα είχαν όμοια χημική σύσταση και παρόμοια χαρακτηριστικά χρώματος, όπως αυξημένη φωτεινότητα, ελαφρά κίτρινη απόχρωση, καθώς και πολύ ελαφρά πράσινη απόχρωση, οπτικά μη αντιληπτή. Τα περισσότερα δείγματα είχαν όμοιο μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων, ενώ το δείγμα X είχε το υψηλότερο και το δείγμα C/L το χαμηλότερο, καθώς και τη χαμηλότερη απελευθέρωση λίπους ($p < 0,05$). Από τα αποτελέσματα των δοκιμών λιπαινόμενης συμπίεστης ροής και ανάλυσης κατατομής της υφής, τα οποία ήταν σε μεταξύ τους συμφωνία, τα δείγματα X, G, L, X/G, C/X δεν παρουσίασαν σημείο θραύσης και είχαν χαμηλές τιμές σκληρότητας, ενώ τα δείγματα C, C/G, C/L και X/L παρουσίασαν σημείο θραύσης και είχαν υψηλές τιμές σκληρότητας. Η ανάμειξη των ανιονικών πολυσακχαριτών με τις γαλακτομαννάνες οδήγησε σε αύξηση του ψευδοπλαστικού χαρακτήρα στα δείγματα. Συνέργεια προέκυψε μεταξύ των γαλακτομαννανών με τους ανιονικούς πολυσακχαρίτες, η οποία ήταν ισχυρότερη στη περίπτωση του κόμμεος χαρουπιού. Αντίθετα, παρατηρήθηκε ανταγωνισμός μεταξύ της κ-καραγενάνης και της ξανθάνης. Ως προς την υφή και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, βρέθηκε ότι το δείγμα X ήταν το πιο μαλακό, συνεκτικό, ελαστικό, με υψηλή λιπαρότητα, κολλώδη και λεία υφή, ενώ το δείγμα C/L ήταν το πιο σκληρό και το λιγότερο συνεκτικό, κολλώδες και λείο. Τα δείγματα αξιολογήθηκαν από τους δοκιμαστές ως προς τη συνολική αποδοχή με την ακόλουθη φθίνουσα σειρά: $G > X/G > L > X > C/L > C/G > C/X > C > X/L$. Το κόμμι γκουάρ επιλέχθηκε ως ο επικρατέστερος σταθεροποιητής για την περαιτέρω ανάπτυξη και μελέτη των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος.

Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση των ανωτέρω σταθεροποιητών και μειγμάτων τους σε απλούστερα συστήματα (σταθεροποιητές μεμονωμένα: S, σε συνδυασμό τους με πρωτεΐνες ορού: SW, με κρέμα γάλακτος: SC, με πρωτεΐνες ορού και κρέμα γάλακτος: SWC). Το δείγμα C είχε χαμηλή φωτεινότητα σε όλες τις ομάδες, όπως είχε και στην ομάδα PWC. Η ξανθάνη προσέδωσε μεγαλύτερα λιποσφαίρια από ότι η κ-καραγενάνη σε όλες τις ομάδες δειγμάτων. Τα δείγματα G και L είχαν την υψηλότερη απελευθέρωση λίπους στην ομάδα SC, ενώ τα δείγματα που περιείχαν ξανθάνη είχαν σχεδόν μηδενική απελευθέρωση λίπους στις ομάδες SC και SWC. Η ξανθάνη προσέδωσε στα αιωρήματα (S) και στα γαλακτώματα (SC) μεγαλύτερο συντελεστή συνεκτικότητας και εντονότερη ψευδοπλαστικότητα από ότι οι γαλακτομαννάνες. Οι ανιονικοί πολυσακχαρίτες έδειξαν έντονη συνέργεια με το κόμμι χαρουπιού, ενώ είχαν μεταξύ τους ανταγωνισμό. Το κόμμι γκουάρ παρουσίασε συνέργεια με την ξανθάνη, αλλά ανταγωνισμό με την κ-καραγενάνη. Η ακαμψία των δειγμάτων των

ομάδων SW και SWC με σταθεροποιητές ήταν όμοια. Σε όλες τις ομάδες, τα δείγματα C είχαν παρόμοιες τιμές παραμόρφωσης κατά τη θραύση, ενώ η υποκατάσταση της κ-καραγενάνης με κόμμι χαρουπιού (C/L) οδήγησε σε πιο συνεκτικά και λιγότερο εύθραυστα δείγματα. Η ανάλυση παλινδρόμησης έδειξε ότι οι ιδιότητες υφής των ομάδων SW και SC καθορίζουν τις ιδιότητες υφής έως και τη θραύση και τη συνεκτικότητα της ομάδας SWC, αντίστοιχα ($R^2_{adj} > 87\%$).

Σχετικά με την επίδραση των μεταβολών της χημικής σύστασης στις ιδιότητες των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος με προσθήκη του κόμμεος γκουάρ, προέκυψε ότι και τα εννέα (9) δείγματα που παρασκευάστηκαν ήταν σταθερά, είχαν παρόμοιο χρώμα και μέγεθος λιποσφαιρίων. Εντούτοις, η αύξηση της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες προκάλεσε αύξηση της ακαμψίας, της σκληρότητας, της συνεκτικότητας, του ιξώδους και του ψευδοπλαστικού χαρακτήρα των δειγμάτων, ενώ οδήγησε σε μείωση της απελευθέρωσης λίπους και της επαλειψιμότητάς τους. Τα δείγματα με περιεκτικότητα σε λίπος επί ξηρού από 39 έως 58% (w/w) αξιολογήθηκαν συνολικά ως αποδεκτά από τους δοκιμαστές.

Σε επόμενο στάδιο, ο χρόνος αποθήκευσης (έως 24 εβδομάδες) και η θερμοκρασίας αποθήκευσης (4 και 25°C) των δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος κανονικής (F) και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας (R) οδήγησε σε ελάττωση της σταθερότητας λιποσφαιρίων και σε αύξηση της απελευθέρωσης λίπους. Από τις δοκιμές λιπαινόμενης συμπιεστής ροής και διείσδυσης προέκυψε ότι από την 4^η εβδομάδα αποθήκευσης και μετά, τα δείγματα F και R είχαν ελαττωμένο ιξώδη χαρακτήρα, μειωμένη συνοχή και συγκολλητικότητα. Τα δείγματα F εμφάνισαν επιπλέον και ελαττωμένη ακαμψία και ψευδοπλαστικό χαρακτήρα. Τα δείγματα F και R ήταν μικροβιολογικά ασφαλή προς κατανάλωση μετά από αποθήκευσή τους στους 4°C επί 24 εβδομάδες, αλλά και στους 25°C επί 12 εβδομάδες.

ABSTRACT

The present study investigated the potential of developing innovative spreadable processed whey cheeses, using fresh Myzithra cheese as the main source of protein, and the addition of milk cream, lactic acid culture and stabilizers. Aim of the study was to exploit whey proteins in the direction of circular economy, as it is the most important by-product of the cheese industry. Nine (9) samples were prepared with addition of four (4) stabilizers individually (κ -carrageenan: C, xanthan: X, guar gum: G, locust bean gum: L) and five (5) 1:1 (w/w) mixtures (C/X, C/G, C/L, X/G, X/L), which formed the Processed Whey Cheese (PWC) group. The effect of stabilizer type on the physicochemical properties (color, fat globule size, free oil), rheological, textural and sensory properties was studied. PWC samples had a similar chemical composition as well as similar colour characteristics, such as increased brightness, light yellow colour and very light green colour, not visibly evident. Most samples had non-statistically different mean values of fat globule size, while sample X had the highest value and sample C/L the lowest, as well as the lowest free oil formation ($p < 0.05$). From the results of the lubricated squeezing flow and texture profile analysis tests, which were shown to be in agreement, the samples X, G, L, X/G, C/X did not present yield points and had low hardness values, whereas samples C, C/G, C/L and X/L had clear yield points, as well as high hardness values. Blending of anionic polysaccharides with galactomannans resulted in an increase of pseudoplasticity in PWC samples. Galactomannans and both anionic polysaccharides revealed synergistic effects in PWC samples, which were stronger in the case of locust bean gum. On the contrary, antagonism was observed between κ -carrageenan and xanthan. Regarding texture and sensory properties, sample X was the most soft, cohesive, elastic sample, which had a fatty, sticky and smooth texture, while sample C/L was the hardest and least cohesive, sticky and smooth sample. The samples were evaluated by panelists for overall acceptance in the following decreasing order: $G > X/G > L > X > C/L > C/G > C/X > C > X/L$. Guar gum was chosen as the predominant stabilizer for the further development and study of spreadable processed whey cheeses.

A study of the effect of the above stabilizers and their mixtures on simple systems (stabilizers individually: S, in combination with whey proteins: SW, with milk cream: SC, with whey proteins and cream: SWC) was also conducted. Samples C had the lowest brightness of the SWC and PWC groups. Xanthan addition led to larger fat globules than κ -carrageenan in all groups. Samples G and L had the highest free oil formation in group SC, whereas samples containing xanthan had almost zero free oil formation in groups SC and SWC. Xanthan produced higher consistency coefficient values and stronger pseudoplasticity than galactomannans in suspensions (S) and emulsions (SC). The anionic polysaccharides showed strong synergistic effects with locust bean gum, while they antagonized each other. Guar gum presented synergy with xanthan but antagonism with κ -carrageenan. The rigidity of all samples with added stabilizers was similar between groups SW and SWC. In all groups, samples C had similar fracture strain, while the substitution of κ -carrageenan with locust bean gum (C/L) led to more consistent and deformable samples. Regression analysis revealed that

the texture properties of the SW and SC groups determined the texture properties up to fracture and the consistency of the SWC group, respectively ($R_{adj}^2 > 87\%$).

Regarding the effect of chemical composition variations on the properties of processed whey cheese with the addition of guar gum, it was shown that all nine (9) samples were stable, had a similar color and fat globule size. Nevertheless, the increase of protein content led to an increase in rigidity, consistency, as well as in viscous and pseudoplastic character of samples, while it led to a decrease in free oil formation and spreadability. Samples with a fat in dry matter content of 39 to 58% (w/w) were evaluated as being acceptable by panelists.

At a subsequent stage, the effect of storage time (up to 24 weeks) and storage temperature (4 and 25°C) on the properties of full fat (F) and reduced fat (R) samples was evaluated. It was shown that samples F and R had a decreased fat globule stability and an increasing free oil formation during storage. Results of lubricated squeezing flow and penetration tests revealed that from the 4th week of storage onwards, samples F and R had a reduced viscous character and a decreased consistency and adhesiveness. F samples also presented lower rigidity and pseudoplastic character. Microbiological determinations showed that samples F and R were safe for consumption following storage at 4°C for 24 weeks, but also at 25°C for 12 weeks.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα εργασία εστιάστηκε στην παρασκευή παστεριωμένων επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος, με σκοπό την αξιοποίηση του ορού γάλακτος στην κατεύθυνση της κυκλικής οικονομίας, καθώς είναι το σημαντικότερο υποπροϊόν των επιχειρήσεων παραγωγής τυροκομικών προϊόντων. Η εισαγωγή αυστηρότερων μέτρων ελέγχου της ρύπανσης έχει παράσχει ένα οικονομικό κίνητρο στις επιχειρήσεις παραγωγής ώστε να επαναξιολογήσουν τις υφιστάμενες μεθόδους διάθεσης του ορού γάλακτος και να διερευνήσουν νέες. Τα ανακατεργασμένα τυριά χρησιμοποιούνται ευρέως στην παγκόσμια αγορά τροφίμων, καθώς εμφανίζουν πληθώρα πλεονεκτημάτων σε σχέση με τα φυσικά τυριά και προσφέρονται σε μεγάλη ποικιλία μορφών και τρόπων χρήσης. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των ανακατεργασμένων τυριών είναι η αυξημένη διατηρησιμότητά τους.

Η παγκόσμια βιομηχανία ανακατεργασμένων τυριών στοχεύει στην αύξηση των δυνατοτήτων ανάπτυξης νέων τύπων προϊόντων, μέσω της ενσωμάτωσης ποικίλων εναλλακτικών συστατικών. Τα συμβατικά ανακατεργασμένα τυριά παρασκευάζονται με τη χρήση φυσικών τυριών ως πρώτων υλών, όπου οι καζεΐνες αποτελούν τις κύριες πρωτεΐνες (Guinee et al., 2004). Ειδικότερα, σε παστεριωμένα ανακατεργασμένα τυριά, επιθυμητή υφή και σταθερότητα, καθώς και διατροφική αξία, προσδίδουν τα στερεά γαλακτοκομικής προέλευσης και ειδικότερα οι καζεΐνες, οι οποίες είναι από τα πλέον δαπανηρά συστατικά των προϊόντων αυτών (Ma et al., 2007). Επιπλέον, οι περιεχόμενες καζεΐνες καθιστούν απαραίτητη τη χρήση γαλακτωματοποιητικών αλάτων (φωσφορικά και κιτρικά άλατα νατρίου) στα ανακατεργασμένα τυριά, ώστε να υποβοηθηθεί η ενυδάτωση του πλέγματος παρακαζεΐνης (Gupta et al., 1984), με συνέπεια την αύξηση του περιεχόμενου νατρίου (Yee et al., 1998).

Εναλλακτική πηγή πρωτεϊνών γάλακτος μπορεί να αποτελέσει ο ορός γάλακτος, ο οποίος προκύπτει μετά την απομάκρυνση του λίπους και της καζεΐνης και αντιπροσωπεύει το 90% του όγκου και το 50% των στερεών συστατικών του γάλακτος. Η Ευρωπαϊκή Ένωση, ως η μεγαλύτερη τυροκομική παραγωγός στον κόσμο, επεξεργάζεται 6.000.000 τόνους ορού γάλακτος ετησίως (EDA, 2017). Σύμφωνα με την εταιρία Μακεδονικές Πρωτεΐνες Α.Ε., που επεξεργάζεται ορό γάλακτος για την παραγωγή πρωτεϊνών ορού σε σκόνη, η συνολική ποσότητα ορού γάλακτος που παράγεται στην Ελλάδα ανέρχεται στους 350.000 τόνους ετησίως.

Η υψηλή τιμή του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου ($BOD > 32.000 \text{ mg/L}$, $COD > 60.000 \text{ mg/L}$) (Siso, 1996) του ορού γάλακτος αποκλείει τη χρήση του από το σύστημα του βιολογικού καθαρισμού των επιχειρήσεων, με αποτέλεσμα η διάθεσή του να αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για όλες τις επιχειρήσεις παραγωγής τυροκομικών προϊόντων. Η πλειονότητα των τυροκομικών μονάδων που δραστηριοποιούνται στην Ελλάδα είναι βιοτεχνικές επιχειρήσεις με μικρή παραγωγική δυναμικότητα. Τα τελευταία χρόνια, η αδυναμία ορισμένων εξ αυτών να προσαρμοστούν στις απαιτήσεις της κείμενης νομοθεσίας και των οδηγιών της Ευρωπαϊκής Ένωσης έχει ως αποτέλεσμα την παύση της λειτουργίας τους (ICAP, 2013). Η πρακτική απόρριψης του τυρογάλακτος στο

περιβάλλον είναι μια πρακτική που δεν έχει εξαλειφθεί στην Ελλάδα. Παραδείγματα πρόσφατης μόλυνσης υδάτινων πόρων στην Ελλάδα είναι στα ποτάμια, όπως ο Λάδωνας, ο Τιταρήσιος και ο Πηνειός (Σχ. 1.1).



Σχ. 1.1. Περιβαλλοντική μόλυνση ποταμών από απόρριψη τυρογάλακτος.

Η διάθεσή του ισχυρά ρυπογόνου ορού γάλακτος αποτελεί ακόμη και σήμερα σημαντικό πρόβλημα, κυρίως για τις μικρές βιοτεχνίες επεξεργασίας γάλακτος. Τα μικρά τυροκομεία δεν έχουν τη δυνατότητα να επεξεργαστούν τον ορό γάλακτος, εξαιτίας του μικρού παραγόμενου όγκου και του μεγάλου κόστους επένδυσης. Οι μεγάλες παραγωγικές επιχειρήσεις συνήθως αξιοποιούν περαιτέρω τον ορό γάλακτος για την παραγωγή τυριών τυρογάλακτος, όπως είναι η Μυζήθρα, ο Ανθότυρος, κ.ά., τα οποία, ωστόσο, είναι προϊόντα με μικρή διάρκεια ζωής (Dermiki et al., 2008). Το ποσοστό συμμετοχής της κατηγορίας των τυριών τυρογάλακτος στο σύνολο της παραγόμενης ποσότητας από τις ελληνικές βιομηχανικές επιχειρήσεις το 2017 διαμορφώθηκε μόλις στο 11,1% (ICAP, 2019). Το 50% περίπου της εγχώριας παραγωγής των τυριών τυρογάλακτος αφορά στην παραγωγή Μυζήθρας (ICAP, 2013). Στην κατεύθυνση της κυκλικής οικονομίας, οι μικρές επιχειρήσεις θα μπορούσαν να εστιαστούν στην παραγωγή νέων τυροκομικών προϊόντων ώστε να αξιοποιήσουν τον παραγόμενο ορό γάλακτος. Η Μυζήθρα, καθώς αποτελεί ένα ευαλλοίωτο προϊόν με εποχικότητα, θα μπορούσε να αξιοποιηθεί από τις μικρές επιχειρήσεις για την παραγωγή ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος. Τα τυριά αυτά θα αποτελέσουν προϊόντα με υψηλή προστιθέμενη αξία και αυξημένη διατηρησιμότητα, τα οποία θα συνεισφέρουν στο να αυξηθεί η ποικιλία των παραγόμενων προϊόντων από τις επιχειρήσεις, καθώς και η ανταγωνιστικότητά τους. Εναλλακτικά, οι μεγάλες επιχειρήσεις του κλάδου θα μπορούσαν να αξιοποιήσουν με ανάλογο τρόπο τον ορό γάλακτος που προκύπτει ως υποπροϊόν από τις μικρές επιχειρήσεις, για την παραγωγή ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος, καθώς και τα μη συμμορφούμενα τυριά τυρογάλακτος, μέσω διαδικασιών αντίστροφης εφοδιαστικής αλυσίδας (Reverse Logistics). Το ποσοστό συμμετοχής των ανακατεργασμένων τυριών στο σύνολο της εγχώριας βιομηχανικής παραγωγής είναι πολύ χαμηλό και τα τελευταία έτη κυμαίνεται μόλις στο 0,1% (ICAP, 2019).

Οι περιεχόμενες στα τυριά τυρογάλακτος πρωτεΐνες ορού μπορούν να αποτελέσουν τη βάση για την ανάπτυξη τέτοιων καινοτόμων προϊόντων με υψηλή διατροφική αξία. Το αυξημένο ενδιαφέρον της παγκόσμιας βιομηχανίας τροφίμων για την αξιοποίηση των πρωτεϊνών ορού οφείλεται στο ότι αυτές εκτιμώνται ως ισορροπημένη πηγή πρωτεϊνών υψηλής πεπτικότητας και μειωμένης θερμιδικής αξίας (Scherze & Muschiolik, 2001). Οι κύριες πρωτεΐνες ορού (α-γαλακταλβουμίνη και β-γαλακτογλοβουλίνη) έχουν πολύ διαφορετικές ιδιότητες και λειτουργικότητα από τις καζεΐνες (Bramanti et al., 2004). Επομένως, τα ανακατεργασμένα προϊόντα με βάση τη Μυζήθρα θα έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά από τα συμβατικά ανακατεργασμένα τυριά. Η ενσωμάτωση του ορού γάλακτος, ως πηγή πρωτεϊνών σε ανακατεργασμένα τυριά μπορεί να προκαλέσει μείωση του κόστους παραγωγής, ενώ παράλληλα να διατηρήσει τα διατροφικά οφέλη στα τελικά προϊόντα, εφόσον επιτευχθεί η παραγωγή προϊόντων κατάλληλης υφής (Ma et al., 2007). Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι ο ορός γάλακτος στην υγρή ή αφυδατωμένη του μορφή, δεν προσδίδει ικανοποιητικές ιδιότητες σε συμβατικά ανακατεργασμένα τυριά, όταν προστίθεται σε μεγάλες ποσότητες. Αυτό αποδίδεται στην αδυναμία αποδόμησης των πρωτεϊνών κατά την τήξη, που οφείλεται στο σχηματισμό συσσωματωμάτων πρωτεϊνών ορού μεγάλου μοριακού βάρους κατά τη θερμική επεξεργασία, εξαιτίας των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων και τη δημιουργία δισουλφιδικών δεσμών (Lee et al., 2006). Προς το παρόν, έχουν γίνει προσπάθειες παρασκευής ανακατεργασμένων τυριών με μερική μόνο υποκατάσταση των καζεϊνών με πρωτεΐνες ορού (Lee et al., 2013, Lee & Anema, 2009, Ma et al., 2009, Gustaw & Mleko, 2007, Lu et al., 2007, Ma et al., 2007, Pinto et al., 2007, Kycia et al., 2006, Lee et al., 2006, Kapoor & Metzger, 2004, Laye et al., 2004, Mleko & Foegeding, 2001, Schäffer et al., 2001, Kaminarides & Stachtaris, 2000, Mleko & Foegeding, 2000, Swenson et al., 2000, Yee et al., 1998, Aly et al., 1995, Gupta & Reuter, 1993, Gupta & Reuter, 1992, Thapa & Gupta, 1992). Από τα ανωτέρω γίνεται εμφανές ότι υπάρχει έλλειψη ερευνητικών εργασιών σχετικά με τις ιδιότητες ανακατεργασμένων τυριών που έχουν παρασκευαστεί εξολοκλήρου από τυριά τυρογάλακτος.

Στόχος της παρούσας διατριβής είναι η ανάπτυξη και μελέτη καινοτόμων προϊόντων παστεριωμένων, επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος, με τη χρήση της Μυζήθρας ως κύριας πηγής πρωτεϊνών, την προσθήκη κρέμας γάλακτος, σταθεροποιητών και καλλιεργειών μικροβιακής προέλευσης, χωρίς τη χρησιμοποίηση γαλακτωματοποιητών και συντηρητικών ουσιών.

Για την παρασκευή της καλύτερης δυνατής ποιότητας ανακατεργασμένων τυριών είναι αναγκαίο να μελετηθούν κάποιοι σημαντικοί παράγοντες και παράμετροι, τόσο στο σχεδιασμό όσο και στην τεχνολογία παρασκευής τους. Επομένως, στην παρούσα έρευνα παρασκευάστηκαν ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος που διέφεραν ως προς το είδος σταθεροποιητή, αλλά και ως προς τη χημική σύσταση. Η αποσαφήνιση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συστατικών των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος μελετήθηκε και σε απλούστερα συστήματα διασποράς. Επιπροσθέτως, προσδιορίστηκε η διατηρησιμότητα των νέων προϊόντων.

Ειδικότερα, η παρούσα πειραματική έρευνα διακρίνεται στα εξής:

1. Στη μελέτη της επίδρασης διαφορετικών σταθεροποιητών και μειγμάτων αυτών στις φυσικοχημικές και ρεολογικές ιδιότητες, τις ιδιότητες υφής και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος.
2. Στη μελέτη της επίδρασης των σταθεροποιητών και μειγμάτων αυτών στις φυσικοχημικές και ρεολογικές ιδιότητες, καθώς και τις ιδιότητες υφής απλούστερων συστημάτων διασποράς, όπως σε πηκτές πολυσακχαριτών, μικτές πηκτές πολυσακχαριτών με πρωτεΐνες ορού, πηκτές γαλακτωμάτων με πολυσακχαρίτες και μικτές πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού με πολυσακχαρίτες.
3. Στη μελέτη της επίδρασης των μεταβολών της χημικής σύστασης στις φυσικοχημικές και ρεολογικές ιδιότητες, τις ιδιότητες υφής και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος, τα οποία παρασκευάστηκαν με την προσθήκη του κόμμεος γκουάρ.
4. Στη μελέτη της επίδρασης του χρόνου και της θερμοκρασίας αποθήκευσης στις φυσικοχημικές και ρεολογικές ιδιότητες, καθώς και τις ιδιότητες υφής των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας.

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1. Ορός γάλακτος

Ο ορός γάλακτος προκύπτει μετά την απομάκρυνση της καζεΐνης στο πήγμα κατά την τυροκόμηση (Carić & Kaláb, 1993). Ο ορός γάλακτος (τυρόγαλα) είναι ένα παραπροϊόν της τυροκόμησης που αντιπροσωπεύει το 85-95% του όγκου γάλακτος και περιέχει θρεπτικά συστατικά, όπως λακτόζη, διαλυτές πρωτεΐνες, λιπίδια, μέταλλα, βιταμίνες και οργανικά οξέα. Είναι αδιαφανές, πρασινοκίτρινο υγρό, με ολικά στερεά $\approx 6-6,5\%$ (Ανυφαντάκης, 2004).

Τα ποσοστά των συστατικών του τυρογάλακτος ποικίλουν εξαρτώμενα από τη σύσταση του γάλακτος, τις τεχνολογικές επεμβάσεις που γίνονται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του, τη θερμική μεταχείριση του γάλακτος πριν από την πήξη του, τον τρόπο πήξης του (ένζυμα, βιολογική οξίνιση, προσθήκη οξέων), το βαθμό διαίρεσης του τυροπήγματος και τη θερμοκρασία αναθέρμανσης. Το γλυκό τυρόγαλα, με $pH \geq 5,6$, λαμβάνεται μετά την παραγωγή τυριών με προσθήκη πυτιάς, ενώ το όξινο τυρόγαλα, με $pH \leq 5,1$, προέρχεται μετά την όξινη πήξη κατά την παρασκευή τυριών με αλοιφώδη υφή, π.χ. τυρί Cottage. Η παραγωγή του τυρογάλακτος υπολογίζεται περίπου στα 9 λίτρα ανά kg τυριού (Jelen, 2003). Ο ορός γάλακτος αποτελείται κατά 93-94% νερό, 0,09-0,35% λίπος, 0,86-1,00% πρωτεΐνες, 4,80-5,50% λακτόζη και 0,49-0,68% τέφρα (Ζερφυρίδης, 2001).

Λόγω του υψηλού περιεχομένου της οργανικής ύλης, ο ορός γάλακτος αποτελεί σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα με υψηλές τιμές βιοχημικά και χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ($BOD > 32.000 \text{ mg/L}$, $COD > 60.000 \text{ mg/L}$). Η απομόνωση των κύριων θρεπτικών ουσιών (λακτόζη και πρωτεΐνες ορού) και η απευθείας χρήση σε υγρή μορφή ή η μετατροπή σε σκόνες τυρογάλακτος είναι οι κύριοι τρόποι εκμετάλλευσης του τυρογάλακτος. Επιπρόσθετες χρήσιμες εναλλακτικές λύσεις για την αξιοποίηση του ορού γάλακτος είναι η βιομετατροπή της λακτόζης σε μονοκυτταρικές πρωτεΐνες, αιθανόλη ή για την παραγωγή αλκοολούχων ποτών (Siso, 1996). Στην Ελλάδα, κύριες χρήσεις του ορού γάλακτος είναι η παραγωγή τυριών τυρογάλακτος και η παραγωγή πρωτεϊνών ορού σε σκόνη.

2.1.1. Τυριά τυρογάλακτος

Τυριά τυρογάλακτος χαρακτηρίζονται τα τυριά, τα οποία λαμβάνονται με ισχυρή θέρμανση τυρογάλακτος (με ή χωρίς οξίνιση) και με ή χωρίς την προσθήκη γάλακτος (πρόσγαλα), γάλακτος και κρέμας γάλακτος (αφρόγαλα), βρώσιμου χλωριούχου νατρίου (κ. αλάτι) (ΚΤΠ, 2011).

Τα τυριά τυρογάλακτος είναι προϊόντα που προκύπτουν μετά την παραδοσιακή τυροκόμηση, όπου αξιοποιούνται τα θρεπτικά συστατικά που περιέχονται στον ορό (Gonaris et al., 2001). Τα τυριά τυρογάλακτος είναι επιρρεπή σε ταχεία μικροβιολογική αλλοίωση, ιδίως κατά τη μη ορθή αποθήκευση. Η διάρκεια αποθήκευσης των ελληνικών τυριών τυρογάλακτος μπορεί να μειωθεί σε λιγότερο από 7 ημέρες υπό αερόβιες συνθήκες, ενώ η συσκευασία υπό κενό μπορεί να παρατείνει τη διάρκεια

αποθήκευσης σε 20-30 ημέρες. Τα τυριά τυρογάλακτος είναι ένα εξαιρετικό υπόστρωμα παθογόνων βακτηρίων που μπορεί να επιμολύνουν το τυρόπηγμα και χωρίς την προστασία γαλακτικής χλωρίδας, να προκαλέσουν τελικά τροφολοίμωξη (Govaris et al., 2001).

Τα τυριά τυρογάλακτος που παράγονται στην Ελλάδα είναι ο Ανθότυρος, το Μανούρι, η Μυζήθρα και Ξινομυζήθρα (ΚΤΠ, 2011). Περίπου 50% της εγχώριας παραγωγής των τυριών τυρογάλακτος αφορά στην παραγωγή Μυζήθρας (ICAP, 2013), επομένως είναι το κύριο τυρί τυρογάλακτος που παράγεται στον ελλαδικό χώρο.

2.1.1.1. Μυζήθρα

Η νωπή Μυζήθρα είναι ένα τυρί που παρασκευάζεται από πρωτεΐνες ορού, οι οποίες μπορεί να προέρχονται από πρόβειο, γίδινο, αγελαδινό γάλα ή μείγμα αυτών. Είναι μαλακό τυρί άμορφου σχήματος, χωρίς επιδερμίδα και οπές, λευκού ή υπόλευκου χρώματος, με ξινή έως υπόγλυκη γεύση, και κοκκώδη έως αλοιφώδη υφή. Όσον αφορά στη χημική σύστασή της, η Μυζήθρα μπορεί να έχει μέγιστη υγρασία ίση με 70% και ελάχιστη λιποπεριεκτικότητα ίση με 10% (ΚΤΠ, 2011).

Η τεχνολογία παρασκευής της νωπής Μυζήθρας περιλαμβάνει την πήξη του τυρογάλακτος, μετά από διήθησή του, μέσω θέρμανσης σε λέβητα με ταυτόχρονη αργή ανάδευση. Όταν η θερμοκρασία φτάσει $\approx 70^{\circ}\text{C}$, προστίθεται προαιρετικά πρόσγαλα και συνεχίζεται η θέρμανση υπό ανάδευση σε θερμοκρασία $\approx 80^{\circ}\text{C}$. Μετά από λίγα λεπτά, η Μυζήθρα αρχίζει να αποχωρίζεται με μορφή μικρών κόκκων, οι οποίοι, ως ελαφρύτεροι, τείνουν να ανέλθουν στην επιφάνεια. Στο σημείο αυτό επιταχύνεται ο ρυθμός θέρμανσης του τυρογάλακτος μέχρι τους 92°C , ενώ παράλληλα επιβραδύνεται ο ρυθμός ανάδευσης μέχρι πλήρους παύσης. Στη θερμοκρασία αυτή παραμένει το πήγμα για 15-30 min. Στη συνέχεια, η Μυζήθρα εξάγεται τμηματικά, τοποθετείται σε περιέκτες προς στράγγιση και ακολουθεί αλάτιση, στέγνωμα, συσκευασία και διατήρηση (ΦΕΚ 8/Β, 1994). Κατά την παρασκευή της Μυζήθρας, η καθίζηση των πρωτεϊνών ορού μέσω θερμικής επεξεργασίας γίνεται μετά την εκδίπλωση και μετουσίωση των πρωτεϊνικών μορίων και προχωρά μέσω της δημιουργίας συσσωματωμάτων πρωτεϊνών ορού (Mangino, 1992).

Η νωπή Μυζήθρα έχει διάρκεια ζωής ≈ 11 ημέρες, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία (έως και 75%), το χαμηλό περιεχόμενο αλατιού (1,0-1,5%), το μέτριο περιεχόμενο λίπους (15-20%) και το υψηλό pH (6,8) (Dermiki et al., 2008).

2.1.2. Προϊόντα ορού γάλακτος σε σκόνη

Τυπικά προϊόντα που παράγονται σε μορφή σκόνης από τον ορό γάλακτος είναι η πλήρης σκόνη γλυκιά ή όξινη, μερικώς ή ολικώς αφαλατωμένη, με ελαττωμένη λακτόζη ή απαλλαγμένη λακτόζης, χωρίς πρωτεΐνη ή χωρίς λίπος, οι πρωτεΐνες ορού σε συμπυκνωμένη μορφή (WPC) και οι πρωτεΐνες ορού σε απομονωμένη μορφή (WPI). Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται η σύσταση των προϊόντων σκόνης πρωτεϊνών ορού σε συμπυκνωμένη μορφή και της σκόνης πρωτεϊνών ορού σε απομονωμένη μορφή (Jelen, 2003).

Πίνακας 2.1. Τυπική σύσταση προϊόντων ορού γάλακτος σε σκόνη.

	Πρωτεΐνη (% w/w)	Λακτόζη (% w/w)	Τέφρα (% w/w)
WPC 35	35,0	50,0	7,2
WPC 65-80	65-80	4-21	3-5
WPI	88-92	<1	2-3

WPC: Σκόνη πρωτεΐνης ορού σε συμπυκνωμένη μορφή

WPI: Σκόνη πρωτεΐνης ορού σε απομονωμένη μορφή

Οι χρήσεις των πρωτεϊνών ορού του γάλακτος στα τρόφιμα είναι κυρίως σε προϊόντα ζαχαροπλαστικής, σάλτσες, μαγιονέζα, ζυμαρικά, παγωτά, σουφλέ, αφρώδη ποτά, προϊόντα αφρού, γαλακτώματα και γαλακτοκομικά προϊόντα. Οι πρωτεΐνες ορού σε σύγκριση με τις καζεΐνες έχουν το πλεονέκτημα να είναι διαλυτές και σε χαμηλό pH, κάτι που επιτρέπει τη χρήση τους σε όξινα προϊόντα (μη αλκοολούχα ποτά, χυμοί φρούτων κτλ), για βελτίωση είτε των χαρακτηριστικών του τροφίμου, είτε της θρεπτικής αξίας του (Κεχαγιάς, 2011).

Η γλυκιά σκόνη ορού γάλακτος χρησιμοποιείται για την αύξηση των στερεών και των πρωτεϊνών σε φυσικά και ανακατεργασμένα τυριά. Η όξινη σκόνη ορού γάλακτος μπορεί να βελτιώσει το επιφανειακό χρώμα και τη γεύση σε προϊόντα ψωμιού, μπισκότα, κράκερ κ.ά. (Deeth & Bansal, 2019).

2.1.3. Πρωτεΐνες ορού

2.1.3.1. Χαρακτηριστικά

Οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος αποτελούν περίπου το 20% του πρωτεϊνικού κλάσματος του γάλακτος και διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες (El-Salam, 2009):

- α-γαλακταλβουμίνη (α-la)
- β-γαλακτογλοβουλίνη (β-Ig)
- οροαλβουμίνη (SA)
- ανοσοσφαιρίνες (Igs)
- γλυκομακροπεπτίδιο (GMP)
- διάφορες πρωτεΐνες (λακτοφερίνη, λακτοϋπεροξειδάση, κ.ά.).

Οι πρωτεΐνες ορού αποτελούνται κυρίως από β-Ig≈50%, α-la≈20%, SA≈5-8%, Igs≈8-12%, GMP≈15% (El-Salam, 2009). Σχετικά με τις κύριες πρωτεΐνες ορού, η β-Ig είναι μια δομημένη σφαιρική πρωτεΐνη, με 162 υπολείμματα αμινοξέων, δύο δισουλφιδικούς δεσμούς (Cys66-Cys160 και Cys106-Cys119) και μια ελεύθερη σουλφυδρυλομάδα (Cys121) εντοπισμένη εντός της πρωτεϊνικής δομής. Έχει μοριακό βάρος (MW) ≈18.300 Da (Deeth & Bansal, 2019) και ισοηλεκτρικό σημείο (Ι.Σ.) ≈5,20 (Turgeon & Beaulieu, 2001). Σε φυσιολογικές συνθήκες, η β-Ig υπάρχει ως διμερές με MW≈34.000 Da. Η α-la είναι μικρή συμπαγής πρωτεΐνη, με 123 υπολείμματα αμινοξέων, MW≈14.100 Da και Ι.Σ. σε pH 4,2-4,5. Η α-la έχει πολύ υψηλό περιεχόμενο σε απαραίτητα αμινοξέα (κατά 63,2% των ολικών αμινοξέων), δεν περιέχει ελεύθερες σουλφυδρυλομάδες, αλλά έχει τέσσερις ενδομοριακούς δισουλφιδικούς δεσμούς. Η δομή της σταθεροποιείται σε

δίλοβη μέσω δέσμευσης ιόντων ασβεστίου. Από τις κύριες πρωτεΐνες ορού, η α-la είναι η περισσότερο σταθερή στη θέρμανση. Η SA είναι ισχυρά δομημένη (ελικοειδής), αλλά ευέλικτη πρωτεΐνη, περιέχει 583 υπολείμματα αμινοξέων, με MW≈66.500 Da και Ι.Σ. σε pH 4,7-4,9 (Deeth & Bansal, 2019).

Οι πρωτεΐνες ορού, σε αντίθεση με τις καζεΐνες, έχουν υψηλά επίπεδα δευτεροταγούς και τεταρτοταγούς δομής. Οι καζεΐνες είναι το κλάσμα των πρωτεϊνών που καθιζάνει ύστερα από οξίνιση σε pH 4,6 και θερμοκρασία 20°C. Με βάση τη διάταξη των αμινοξέων στο μόριό τους διακρίνονται σε α_{s1} -, α_{s2} -, β -, και κ -καζεΐνες. Οι καζεΐνες έχουν χαμηλά επίπεδα δευτεροταγούς και τριτοταγούς δομής, το οποίο τις καθιστά σταθερές έναντι παραγόντων που προκαλούν μετουσίωση, ενώ είναι ευάλωτες στην πρωτεόλυση κατά την ωρίμαση των τυριών. Οι καζεΐνες του τυριού έχουν μη πολικές, λιπόφιλες ανθρακούχες ομάδες, ενώ οι αζωτούχες ομάδες που περιέχουν φωσφορικό ασβέστιο είναι υδρόφιλες (Carić & Kaláb, 1993). Οι πρωτεΐνες ορού είναι τυπικές σφαιρικές πρωτεΐνες και μετουσιώνονται με την επίδραση της θέρμανσης. Δεν περιέχουν φώσφορο στο μόριό τους και δεν είναι ευαίσθητες στην παρουσία ιόντων ασβεστίου. Περιέχουν ενδομοριακούς δισουλφιδικούς δεσμούς, οι οποίοι σταθεροποιούν τη δομή τους (Walstra et al., 2006).

2.1.3.2. Ιδιότητες

Οι πρωτεΐνες ορού γενικά έχουν υψηλή θρεπτική και βιολογική αξία, περιέχουν απαραίτητα αμινοξέα σε υψηλό ποσοστό, ενώ έχει αποδειχθεί ότι έχουν πολλά οφέλη για την ανθρώπινη υγεία. Έχουν αντιμικροβιακές ιδιότητες, παρέχουν προστασία ενάντια στην αύξηση του σωματικού βάρους, τον καρκίνο, την υπέρταση, την οστεοπόρωση και το στρες, καθώς και βοηθούν στη βελτίωση της ψυχικής υγείας και του ανοσοποιητικού συστήματος (Deeth & Bansal, 2019, Smithers, 2008).

Επίσης, οι πρωτεΐνες ορού διαθέτουν εξαιρετικές λειτουργικές ιδιότητες. Μπορούν να εμποδίσουν το διαχωρισμό νερού ή λίπους και την απελευθέρωση αέρα στους αφρούς, ενώ παράλληλα μπορούν να βελτιώσουν την υφή των τροφίμων. Οι παράγοντες που έχουν καθοριστικό ρόλο σε ορισμένες λειτουργικές ιδιότητες είναι:

- η δέσμευση νερού,
- οι ιδιότητες αφρισμού,
- ο σχηματισμός πηκτής και
- η γαλακτωματοποίηση.

Οπότε, με τη χρησιμοποίηση πρωτεϊνών ορού γάλακτος στη σύνθεση διαφόρων τροφίμων μπορούν να επιτευχθούν ένας ή και περισσότεροι από τους ακόλουθους σκοπούς (Smithers, 2008):

- εμπλουτισμός των τροφίμων με θρεπτικά συστατικά και ουσίες που προάγουν την υγεία,
- εξασφάλιση επιθυμητών χαρακτηριστικών (συνεκτικότητα, υφή, ικανότητα αφρισμού, κλπ) στα τρόφιμα και

- βελτίωση των οργανοληπτικών τους χαρακτηριστικών (γεύση, χρώμα, αίσθηση στο στόμα, κλπ).

Όμως, η μετουσίωση και συσσωμάτωση των πρωτεϊνών ορού κατά τη θέρμανση επηρεάζουν σημαντικά τις λειτουργικές ιδιότητές τους (Deeth & Bansal, 2019).

2.1.3.2.1. Ικανότητα σχηματισμού πηκτής

Το φαινόμενο του σχηματισμού πηκτής μέσω θέρμανσης είναι πολύ σημαντικό για τα τρόφιμα, καθώς συνεισφέρει στις μηχανικές ιδιότητες, στη μορφοποίηση, στη συγκράτηση άλλων συστατικών μέσα στο άκαμπτο πρωτεϊνικό πλέγμα και στη συγκράτηση νερού. Ο μηχανισμός σχηματισμού θερμικά σταθεροποιημένων πηκτών πρωτεϊνών ορού οφείλεται στο ότι οι πρωτεΐνες ορού μετουσιώνονται κατά τη θέρμανση πάνω από μία ορισμένη θερμοκρασία, συνήθως $>60^{\circ}\text{C}$. Πιο ευαίσθητες στη μετουσίωση είναι οι ανοσοσφαιρίνες και ακολουθούν κατά σειρά ευαισθησίας η οροαλβουμίνη, η β-γαλακτογλοβουλίνη (β-Ig) και η α-γαλακταλβουμίνη (α-Ia). Η μετουσίωση των πρωτεϊνών ορού περιλαμβάνει μεταβολές στη διαμόρφωση των πρωτεϊνικών μορίων (εκδίπλωση), έκθεση σουλφυδρυλικών ομάδων και δημιουργία συμπλόκων και συσσωματωμάτων. Οι σουλφυδρυλικές ομάδες, οι οποίες είναι παγιδευμένες στο εσωτερικό των πρωτεϊνών που βρίσκονται σε φυσική διαμόρφωση, με την εκδίπλωσή τους είναι πλέον προσιτές να αντιδράσουν ευκολότερα, σχηματίζοντας δισουλφιδικούς δεσμούς με γειτονικά μόρια. Δισουλφιδικοί δεσμοί σχηματίζονται επίσης μεταξύ διαφόρων πρωτεϊνών ορού, αλλά και πρωτεϊνών που βρίσκονται στην επιφάνεια των λιποσφαιρίων στα ανακατεργασμένα τυριά (Ανυφαντάκης, 2004).

Ο σχηματισμός πηκτής επηρεάζεται κυρίως από τις μεταβολές της β-Ig, καθώς βρίσκεται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα. Διαλύματα β-Ig σχηματίζουν πηκτές κατά τη θέρμανση, εξαρτώμενες από διάφορους παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, η συγκέντρωση, το pH και η ύπαρξη ασβεστίου και άλλων πρωτεϊνών γάλακτος. Η δευτεροταγής και η τεταρτοταγής δομή σταθεροποιούνται από την ύπαρξη υδρόφοβων και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, καθώς και δεσμών υδρογόνου μεταξύ των πεπτιδικών αλυσίδων. Η αντιστρεπτή διάσπαση σε μονομερή β-Ig (≈ 18 kDa) λαμβάνει χώρα κατά τη θέρμανση έως τους 60°C , ενώ μη αντιστρεπτές μεταβολές στη διαμόρφωση (μετουσίωση) εμφανίζονται στους $60-70^{\circ}\text{C}$. Σε θερμοκρασίες $>70^{\circ}\text{C}$, τα εκδιπλωμένα μονομερή της β-Ig συσσωματώνονται προς σχηματισμό ολιγομερών και σχηματίζουν σύμπλοκα με άλλες πρωτεΐνες ορού, μέσω αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής σουλφυδρυλομάδων/δισουλφιδικών δεσμών. Η θέρμανση στους $65-85^{\circ}\text{C}$ υποβοηθά στο σχηματισμό μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, ενώ θερμοκρασίες $>85^{\circ}\text{C}$ υποβοηθούν τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής σουλφυδρυλομάδων / δισουλφιδικών δεσμών (Deeth & Bansal, 2019).

Το pH έχει επίδραση στο σχηματισμό συσσωματωμάτων β-Ig, όπου σε pH<6,4 υποβοηθείται ο σχηματισμός δευτερογενών συσσωματωμάτων μεγάλου μεγέθους (100-300 nm), που οφείλονται κυρίως σε μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μικρότερων συσσωματωμάτων. Ανάλογα με το pH, την ιονική ισχύ και τη συγκέντρωση πρωτεϊνών, η β-Ig μπορεί να σχηματίσει ινώδη συσσωματώματα (pH 2,0), σωματιδιακά συσσωματώματα (στο Ι.Σ.) ή μορφοκλασματικά συσσωματώματα (pH>6,0). Έχει αναφερθεί ότι είναι δυνατόν να σχηματιστούν μικροπηκτές πρωτεϊνών ορού με τη θέρμανση διαλύματος 1% w/w WPI σε θερμοκρασίες >85°C και pH 6,0 (Schmitt et al., 2011). Επιπροσθέτως, η προσθήκη ασβεστίου προκαλεί εκτενείς αντιδράσεις συσσωμάτωσης της β-Ig (Kuhn et al., 2010).

Η α-Ia είναι πιο σταθερή κατά τη θέρμανση από τη β-Ig, λόγω της απουσίας ελεύθερης σουλφυδρυλομάδας στη φυσική διαμόρφωσή της. Παρουσιάζει μεγάλο βαθμό αντιστρεπτής μετουσίωσης, η οποία εξαρτάται από το βαθμό σύζευξής της με ιόντα ασβεστίου. Κατά την έντονη θέρμανση, οι δισουλφιδικοί δεσμοί της α-Ia διασπώνται και μπορούν να οδηγήσουν σε μη αντιστρεπτή συσσωμάτωση, κατ' αναλογία με τη συσσωμάτωση της β-Ig (Deeth & Bansal, 2019).

Η βόειος οροαλβουμίνη (BSA) έχει έντονη ικανότητα σχηματισμού πηκτής, σε ρυθμό 100 φορές υψηλότερο από ότι η β-Ig. Μετουσιώνεται σε θερμοκρασίες >62°C και συσσωματώνεται μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων, με πιθανή εμπλοκή της ελεύθερης σουλφυδρυλομάδας σε δισουλφιδικούς δεσμούς. Στο σχηματισμό πηκτής πρωτεϊνών ορού συμμετέχουν και οι ανοσοσφαιρίνες. Το γλυκομακροπεπτίδιο (GMP) είναι σχετικά σταθερό στη θέρμανση (<100°C, pH 3,5-7,0). Κατά τη θέρμανση μειγμάτων πρωτεϊνών ορού, η β-Ig σχηματίζει σύμπλοκα με την α-Ia. Η BSA σχηματίζει σύμπλοκα με την α-Ia, ωστόσο παρουσιάζει ανεξάρτητη συμπεριφορά συσσωμάτωσης με την παρουσία β-Ig. Σε pH 4,7-5,7, τα σφαιρικά συσσωματώματα πρωτεϊνών ορού συνενώνονται σε μεγαλύτερα συσσωματώματα και οδηγούν σε μακροσκοπικό διαχωρισμό φάσεων ή ακόμη και κατακρήμνιση κατά την αποθήκευση (Deeth & Bansal, 2019).

Η ρεολογία των θερμικά σταθεροποιημένων δομών από πρωτεΐνες ορού εξαρτάται άμεσα από τη σχέση μεταξύ διαφόρων παραγόντων, όπως, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση, το είδος, η διαμόρφωση, το pH, η ιονική ισχύς και η ταχύτητα διάτμησης. Παρατεταμένη διάτμηση ή αύξηση της ταχύτητας διάτμησης οδηγεί σε ασθενείς πηκτές πρωτεϊνών ορού (10% w/w) με μικρότερο μέγεθος συσσωματωμάτων και ελαττωμένη σκληρότητα και συνδεσιμότητα (Moakes et al., 2015). Ωστόσο, σε αυξημένη συγκέντρωση πρωτεϊνών ορού (20% w/w), η παρατεταμένη διάτμηση φαίνεται ότι οδηγεί σε πηκτές με μεγαλύτερη ελαστικότητα και συνδεσιμότητα (Deeth & Bansal, 2019).

Σε συγκέντρωση χαμηλότερη της κρίσιμης συγκέντρωσης σχηματισμού πηκτής, οι πρωτεΐνες ορού συσσωματώνονται σε ομάδες διακριτών σωματιδίων που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και είναι επαρκώς διασπαρμένα στο διάλυμα, το οποίο διατηρεί τις ιδιότητες των ρευστών. Σε συγκεντρώσεις υψηλότερες της κρίσιμης, λαμβάνει χώρα σχηματισμός πηκτής, η οποία είναι αδιαφανής σε pH κοντά στο Ι.Σ.,

ενώ είναι διαφανής σε χαμηλότερα ή υψηλότερα pH (Ako et al., 2009). Η ελάχιστη συγκέντρωση των πρωτεϊνών ορού που είναι ικανή για σχηματισμό πηκτής ελαττώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση αλάτων. Η αύξηση της συγκέντρωσης πρωτεϊνών ορού (10-30% w/w) οδηγεί στο σχηματισμό δομικά σταθεροποιημένων πηκτών που παρουσιάζουν ψευδοπλαστική συμπεριφορά. Σε συγκεντρώσεις >35% w/w σε ολικά στερεά, γίνεται εμφανής η χρονικά εξαρτώμενη ρεολογική συμπεριφορά διατμητικής λέπτυνσης (Tang et al., 1993).

Η διαμόρφωση των πρωτεϊνών ορού επηρεάζει την υφή των πηκτών πρωτεϊνών ορού, όπου έχει βρεθεί ότι οι μετουσιωμένες πρωτεΐνες ορού που έχουν ήδη σχηματίσει συσσωματώματα αποδίδουν αυξημένη σκληρότητα, ικανότητα παραμόρφωσης, ακαμψία και ικανότητα συγκράτησης νερού στις πηκτές (Deeth & Bansal, 2019).

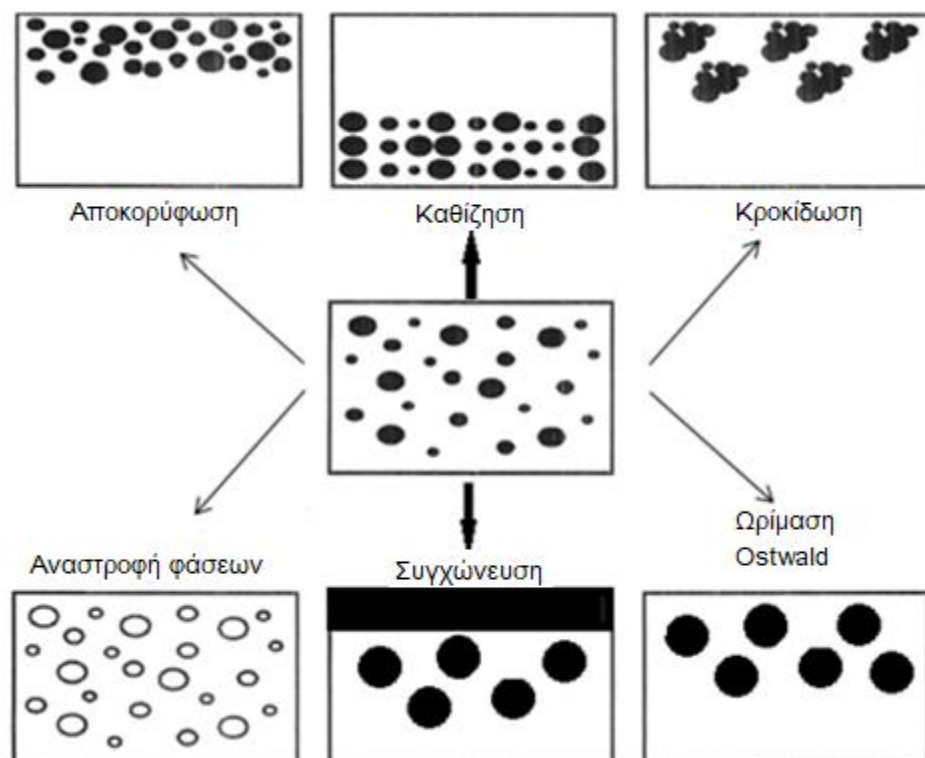
2.1.3.2.2. Γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες

Οι πρωτεΐνες γενικά παρουσιάζουν καλή γαλακτωματοποιητική δράση λόγω της μοριακής τους προσαρμοστικότητας, η οποία τους επιτρέπει ταχεία προσρόφηση και διευθέτηση στη διεπιφάνεια, ώστε να σχηματίσουν μια συνεχή μακρομοριακή προστατευτική στοιβάδα (Damodaran, 1996). Η γαλακτωματοποιητική δραστηριότητα πρωτεΐνης αναφέρεται στην ικανότητα αυτής να σχηματίζει και να σταθεροποιεί ένα γαλάκτωμα. Η σταθερότητα γαλακτώματος περιγράφει την ικανότητα ενός γαλακτώματος συγκεκριμένης σύστασης σταγονιδίων ελαίου να παραμένει αμετάβλητο.

Τα γαλακτώματα είναι θερμοδυναμικά ασταθή συστήματα τα οποία τείνουν να μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου, λόγω διαφόρων φυσικοχημικών μηχανισμών. Οι κυριότεροι μηχανισμοί αποσταθεροποίησης των γαλακτωμάτων είναι η αποκορύφωση, η καθίζηση, η κροκίδωση, η ωρίμαση Ostwald, η συγχώνευση και η αναστροφή φάσεων (Tadros, 2013, Tcholakova et al., 2006), οι οποίοι φαίνονται στο Σχ. 2.1.

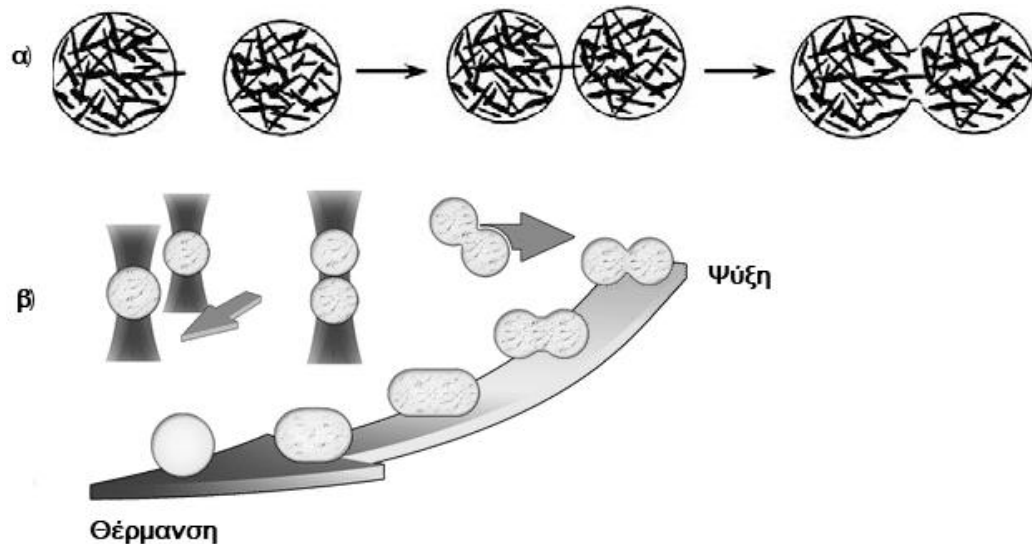
Η καθίζηση λαμβάνει χώρα λόγω της βαρύτητας, στην περίπτωση που η πυκνότητα της διασπαρμένης φάσης είναι μεγαλύτερη του μέσου διασποράς. Η αποκορύφωση οφείλεται στο ότι τα σταγονίδια σε γαλακτώματα ελαίου έχουν μικρότερη πυκνότητα από αυτή της υδατικής φάσης και έτσι έχουν την τάση να κινούνται ανοδικά, χωρίς να παρατηρείται κάποια μεταβολή στο μέγεθός τους. Με την πάροδο του χρόνου διακρίνονται δύο ξεχωριστές στοιβάδες, μία υδατική και μία εμπλουτισμένη με σταγονίδια. Η κροκίδωση είναι μια αντιστρεπτή διαδικασία κατά την οποία τα σταγονίδια έρχονται σε επαφή και δημιουργούν συναθροίσεις. Λαμβάνει χώρα όταν δεν επαρκούν οι απωστικές δυνάμεις ώστε να διατηρήσουν τα σταγονίδια διαχωρισμένα. Η συγχώνευση περιλαμβάνει τη διάσπαση του διεπιφανειακού υμενίου και τη συνένωση στη συνέχεια δύο ή περισσότερων σταγονιδίων προς σταγονίδια μεγαλύτερου μεγέθους. Η κροκίδωση είναι μια διεργασία που αντιστρέφεται εύκολα, σε αντίθεση με τη συγχώνευση, παρόλο που η κροκίδωση συχνά καταλήγει σε συγχώνευση. Η ωρίμαση Ostwald αναφέρεται στο φαινόμενο κατά το οποίο με την πάροδο του χρόνου, μεγεθύνονται τα μεγαλύτερα σταγονίδια σε

βάρος των μικρότερων. Τα μικρότερα σταγονίδια διαλύονται και τα μόρια τους διαχέονται στον κύριο όγκο και εναποτίθενται στα μεγαλύτερα σταγονίδια. Με το χρόνο, η κατανομή μεγέθους σταγονιδίων μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές. Η αναστροφή φάσεων αναφέρεται στη διαδικασία με την οποία θα υπάρχει ανταλλαγή μεταξύ της διασπαρμένης φάσης και του μέσου διασποράς. Για παράδειγμα, ένα γαλάκτωμα ελαίου σε νερό (O/W) μπορεί με το χρόνο ή τη μεταβολή των συνθηκών να αντιστραφεί σε ένα γαλάκτωμα νερού σε έλαιο (W/O) (Tadros, 2013).



Σχ. 2.1. Σχηματική απεικόνιση των μηχανισμών αποσταθεροποίησης γαλακτωμάτων (Tadros, 2013).

Ένας επιπλέον μηχανισμός αποσταθεροποίησης γαλακτωμάτων είναι η μερική συνένωση, η οποία λαμβάνει χώρα σε γαλακτώματα που περιέχουν μερικώς κρυσταλλικές περιοχές. Κατά το φαινόμενο αυτό, μέρος των κρυστάλλων λίπους διαπερνά στην υγρή φάση των λιποσφαιρίων (Walstra, 2003). Έτσι προκύπτει μια κρυσταλλική γεφύρωση που επιτρέπει την ανταλλαγή υγρού λίπους από το ένα λιποσφαίριο στο άλλο (Σχ. 2.2). Στα γαλακτοκομικά προϊόντα, η μερική συνένωση μπορεί να παρατηρηθεί συχνά λόγω του ότι το λίπος του γάλακτος είναι μερικώς στερεό (Otazo et al., 2019).



Σχ. 2.2. α) Μερική συνένωση λιποσφαιρίων β) επίδραση της θερμοκρασίας στη σταθερότητα γαλακτώματος (Otazo et al., 2019).

Η ικανότητα σχηματισμού γαλακτώματος (γαλακτωματοποιητική ικανότητα) σχετίζεται με τη μέγιστη ποσότητα λαδιού που μπορεί να γαλακτωματοποιηθεί από συγκεκριμένη ποσότητα γαλακτωματοποιητή (π.χ. πρωτεΐνη) (Sikorski, 2001, Damodaran, 1996). Η ικανότητα μιας πρωτεΐνης να υποβοηθά στο σχηματισμό ενός γαλακτώματος σχετίζεται με την ικανότητά της να προσροφάται στη διεπιφάνεια μεταξύ νερού και λαδιού και να τη σταθεροποιεί. Πρωτεΐνες οι οποίες εκδιπλώνονται εύκολα στη διεπιφάνεια συστημάτων νερού-λαδιού εμφανίζουν ικανοποιητικές γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες (Damodaran, 1996). Στη διεπιφάνεια νερού-λαδιού, λαμβάνει χώρα επιφανειακή μετουσίωση των πρωτεϊνών λόγω της εκδίπλωσης και δομικής αναδιάρθρωσης των πρωτεϊνικών μορίων. Τα λιπόφιλα υπολείμματα αμινοξέων της πρωτεΐνης προσανατολίζονται προς την ελαιώδη φάση, ενώ τα υδρόφιλα προς την υδατική φάση, προκαλώντας ελάττωση της επιφανειακής τάσης στη διεπιφάνεια. Η ικανότητα σχηματισμού γαλακτώματος εξαρτάται και από την ταχύτητα διάχυσης και προσρόφησης, αλλά και από την ικανότητα διάδοσης και την ευελιξία της διαμόρφωσης της πρωτεΐνης (Monahan et al., 1996). Η γαλακτωματοποιητική ικανότητα των πρωτεϊνών εξαρτάται περισσότερο από την ισορροπία υδρόφιλων και υδρόφοβων ομάδων στην επιφάνεια των μορίων τους, ενώ η συνολική υδροφοβικότητα έχει μικρότερη επίδραση στις ιδιότητες αυτές (Sikorski, 2001, Damodaran, 1996). Ακόμη, το pH επηρεάζει τη δραστηριότητα πρωτεϊνών στο σχηματισμό γαλακτώματος. Η διαλυτότητα έχει θετική συσχέτιση με τη γαλακτωματοποιητική ικανότητα και τη δραστηριότητα πρωτεϊνών, οπότε χαμηλή διαλυτότητα οδηγεί σε μειωμένες γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες και το αντίθετο (Sikorski, 2001). Αύξηση της διαλυτότητας των πρωτεϊνών οδηγεί στην ταχύτερη εκδίπλωσή τους και στο σχηματισμό συνεκτικού υμενίου στη διεπιφάνεια νερού-λαδιού, γεγονός που οδηγεί στη βελτίωση των γαλακτωματοποιητικών τους

ιδιοτήτων. Η γαλακτωματοποιητική δραστηριότητα των περισσότερων πρωτεϊνών έχει τη χαμηλότερη τιμή κοντά στο Ι.Σ. αυτών (Lam & Nickerson, 2013).

Η σταθερότητα γαλακτώματος εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της συνεχούς φάσης, όπως το ιξώδες, το pH και η ιονική ισχύς. Ακόμη, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της διασπειρόμενης φάσης, όπως το μέγεθος, η πυκνότητα και η εγγύτητα των σωματιδίων (Monahan et al., 1996). Επίσης, καθορίζεται από τη σταθερότητα της διεπιφάνειας νερού-λαδιού, που επηρεάζεται από τα μηχανικά και ρεολογικά χαρακτηριστικά της διεπιφάνειας, αλλά και από το φορτίο της (Pearce & Kinsella, 1978). Οι διαλυτές πρωτεΐνες προκαλούν αύξηση του ιξώδους της διασπείρουσας φάσης, οπότε ελαττώνεται ο ρυθμός κροκίδωσης των σταγονιδίων ελαίου, με αποτέλεσμα την αύξηση της σταθερότητας του γαλακτώματος. Αύξηση της σταθερότητας γαλακτώματος προκαλείται είτε από την αύξηση του φορτίου στις στιβάδες πρωτεϊνών γύρω από τα σταγονίδια ελαίου, η οποία προκαλεί αμοιβαία απώθηση αυτών, είτε από το σχηματισμό ενός ενυδατωμένου στρώματος στη διεπιφάνεια νερού-λαδιού, το οποίο ελαττώνει την ενέργεια της διεπιφάνειας και καθυστερεί τη συγχώνευση των σταγονιδίων ελαίου (Sikorski, 2001). Έχει παρατηρηθεί ότι η σταθερότητα γαλακτώματος σχετίζεται περισσότερο με τη συνολική υδροφοβικότητα ή υδροφιλικότητα και όχι με την ισορροπία υδρόφιλων και υδρόφοβων περιοχών στα πρωτεϊνικά μόρια (Damodaran, 1996). Ακόμη, έχει αναφερθεί ότι η ύπαρξη πεπτιδίων μεγάλου μεγέθους υποβοηθά στο σχηματισμό σταθερών γαλακτωμάτων (Panyam & Kilara, 1996).

Οι πρωτεΐνες ορού σταθεροποιούν γαλακτώματα μέσω της δημιουργίας διεπιφανειακών υμενίων μεταξύ των υδρόφιλων και υδρόφοβων συστατικών τροφίμων. Γενικά, οι προσροφημένες πρωτεΐνες ορού που είναι αποτελεσματικές στο να σχηματίσουν υψηλά φορτισμένα και πυκνά διεπιφανειακά υμένια είναι πιο πιθανό να αυξήσουν τις απωστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σταγονιδίων ελαίου και να αποτρέψουν την κροκίδωση. Από την άλλη, οι προσροφημένες πρωτεΐνες ορού που μπορούν να σχηματίσουν ιξωδοελαστικά υμένια με υψηλό ιξώδες και αντοχή στην παραμόρφωση είναι πιο πιθανό να αποτρέψουν τη συγχώνευση και μερική συνένωση σταγονιδίων ελαίου (Onwulata & Huth, 2008). Στα γαλακτώματα που είναι σταθεροποιημένα με πρωτεΐνες ορού, το καθαρό φορτίο της πρωτεΐνης είναι σχετικά χαμηλό όταν πλησιάζει το Ι.Σ. και οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις άπωσης μεταξύ των σταγονιδίων ελαίου δεν είναι πλέον αρκετά ισχυρές για να αποφευχθεί η εγγύτητα των σταγονιδίων, κάτι που οδηγεί σε κροκίδωση. Η αύξηση της ιονικής ισχύος του περιβάλλοντος διαλύματος οδηγεί σε προοδευτική αποτροπή της ηλεκτροστατικής απώθησης μεταξύ των σταγονιδίων, η οποία έχει επίσης ως αποτέλεσμα την κροκίδωση (Farjami & Madadlou, 2019).

Οι πρωτεΐνες ορού μετουσιώνονται μερικώς μετά την προσρόφησή τους στη διεπιφάνεια νερού-λαδιού και επιδεικνύουν σχετικά μικρές δομικές μεταβολές (Zhai et al., 2013, Tcholakova et al., 2006). Οι σφαιρικές πρωτεΐνες, όπως η β-Ig, η α-Ia και η BSA εκδιπλώνονται μερικώς στη διεπιφάνεια, με ταυτόχρονη έκθεση σουλφυδρυλομάδων οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε αντιδράσεις πολυμερισμού

και το σχηματισμό ιξωδοελαστικού στρώματος γύρω από τα διασπαρμένα σωματίδια (Chen & Dickinson, 1993). Έχει αποδειχθεί ότι μετά την προσρόφησή της στη διεπιφάνεια, η β -Ig σχηματίζει διακριτά πολυμερή, ενώ δύσκολα αντικαθίσταται από άλλες πρωτεΐνες και δεν εκροφάται προς τον κύριο πρωτεϊνικό όγκο. Οι μεταβολές στη σταθερότητα γαλακτωμάτων σταθεροποιημένων από πρωτεΐνες ορού σχετίζονται κυρίως με τη διαμόρφωσή τους και τη θερμοδυναμική τάση προς αποσταθεροποίηση και διαχωρισμό φάσεων (Tcholakova et al., 2006).

Η θέρμανση των πρωτεϊνών ορού έχει βρεθεί ότι βελτιώνει τις γαλακτωματοποιητικές τους ιδιότητες (Dissanayake & Vasiljevic, 2009). Από την άλλη πλευρά, τα γαλακτώματα που σταθεροποιούνται από πρωτεΐνες ορού σε φυσική διαμόρφωση με ταυτόχρονη θέρμανση παρουσιάζουν έντονη κροκίδωση και κατά συνέπεια, ελαττωμένη σταθερότητα γαλακτώματος, λόγω των πρωτεϊνικών αλληλεπιδράσεων είτε μεταξύ γειτονικών λιποσφαιρίων, είτε με τις μη προσροφημένες πρωτεΐνες του κυρίως όγκου (Dickinson & Parkinson, 2004, McClements, 2004, Euston, 2002). Η ύπαρξη κροκιδωμένων λιποσφαιρίων αυξάνει το φαινομενικό όγκο της διασπαρμένης φάσης και οδηγεί στο σχηματισμό μη σφαιρικών συσσωματωμάτων, τα οποία συνεισφέρουν στην αύξηση της συνεκτικότητας των γαλακτωμάτων. Επιπροσθέτως, τα συσσωματώματα παγιδεύουν μέρος της συνεχούς φάσης, γεγονός το οποίο επίσης οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους (McClements & Demetriades, 1998).

Η σταθεροποίηση γαλακτωμάτων από συσσωματωμένες πρωτεΐνες ορού έχει βρεθεί ότι σχετίζεται με την αύξηση του ιξώδους των γαλακτωμάτων και την προσρόφηση και παγίδευση των συσσωματωμάτων, τα οποία οδηγούν σε συνεκτικότερα διεπιφανειακά υμένια (Bernard et al., 2011).

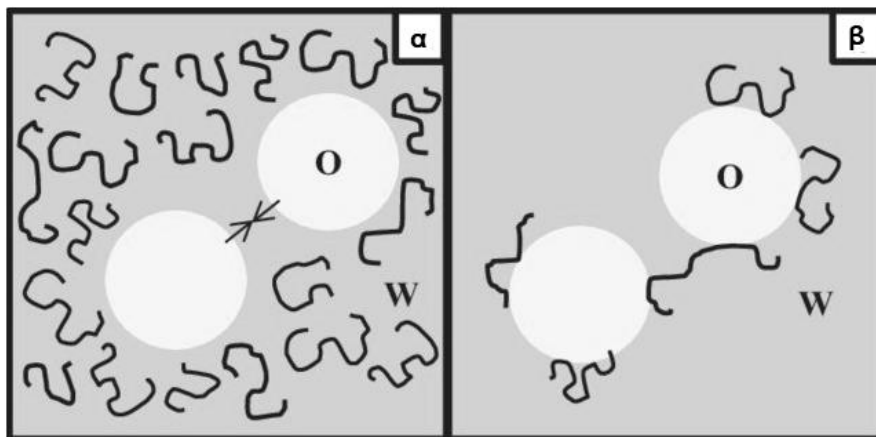
Η μερική υδρόλυση των πρωτεϊνών ορού συνήθως οδηγεί σε βελτίωση των γαλακτωματοποιητικών ιδιοτήτων τους, λόγω της έκθεσης υδρόφοβων αμινοξέων και των μεταβολών στην επιφανειακή υδροφοβικότητα (Singh & Dalgleish, 1998). Ωστόσο, η εκτενής υδρόλυση προκαλεί ελάττωση της σταθερότητας των γαλακτωμάτων, καθώς ο σχηματισμός και η προσρόφηση πεπτιδίων πολύ χαμηλού μοριακού βάρους (<5 kDa) δημιουργεί ασθενή διεπιφανειακά υμένια, τα οποία έχουν αυξημένη τάση προς συγχώνευση (Schröder et al., 2017).

2.1.3.2.3. Σχηματισμός πηκτών γαλακτωμάτων

Η παρασκευή μικτών συστημάτων πρωτεϊνικών πηκτών και γαλακτωμάτων οδηγεί σε σύνθετα προϊόντα που ονομάζονται "πηκτές γαλακτώματος" (emulsion gels ή emulgels), στα οποία διατηρείται και το γαλάκτωμα, αλλά και η πηκτή (Dickinson, 2012). Στη βιομηχανία τροφίμων, αυτά τα σύνθετα συστήματα μπορούν να έχουν τα πλεονεκτήματα τόσο των γαλακτωμάτων όσο και των πηκτών, όπως είναι η ικανότητα διαλυτοποίησης υδρόφοβων και υδρόφιλων συστατικών, καθώς και η καλή θερμοδυναμική σταθερότητα (Torres, et al., 2016). Τέτοια συστήματα, στην απλούστερη μορφή τους, μπορούν να θεωρηθούν είτε ως ένα δίκτυο από συζευγμένα πολυμερή στα οποία έχουν ενσωματωθεί σταγονίδια ελαίου (περιγράφονται ως πηκτές πληρωμένες με γαλάκτωμα, emulsion-filled gels), είτε ως ένα δίκτυο που

σχηματίζεται από κροκιδωμένα σταγονίδια ελαίου (πηκτές γαλακτωμάτων, emulsion gels), τα οποία αποτελούν ένα είδος σωματιδιακής πηκτής. Ωστόσο, η παραπάνω διάκριση δεν είναι πάντα εύκολη για ορισμένα πραγματικά συστήματα, όπως είναι τα τρόφιμα. Στην περίπτωση των τροφίμων, η σύνθετη δομή τους θεωρείται ένα υβριδικό δίκτυο που αποτελείται από το συνδυασμό και των δύο ιδεατών δομικών μοντέλων, δηλαδή ένα πλέγμα που προκύπτει από το συνδυασμό συζευγμένων μορίων βιοπολυμερών και μερικώς συσσωματωμένων σταγονιδίων ελαίου (Dickinson, 2012). Η ελεγχόμενη συσσωμάτωση σταγονιδίων ελαίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή πηκτών γαλακτωμάτων με μικροδομές σωματιδιακής πηκτής. Με βάση τη φύση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σταγονιδίων, η συσσωμάτωση και ο σχηματισμός πηκτής από τα γαλακτώματα μπορεί να είναι είτε ισχυρή και μη αναστρέψιμη, είτε αδύναμη και αναστρέψιμη. Επίσης, μπορεί να προκύψει συσσωμάτωση ετερογενούς φύσης, από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ σταγονιδίων σταθεροποιημένων από αντίθετα φορτισμένα βιοπολυμερή. Οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη συσσωμάτωση είναι (Farjami & Madadlou, 2019):

- Οι μεταβολές στο pH
- Οι μεταβολές στην ιονική ισχύ
- Η θερμική επεξεργασία
- Η κροκίδωση εκκένωσης (από την απομάκρυνση των βιοπολυμερών από την απόσταση μεταξύ των επιφανειών γειτονικών μεμονωμένων σταγονιδίων ελαίου, οπότε αυξάνεται η έλξη μεταξύ των σταγονιδίων) (Σχ. 2.3 α)
- Η κροκίδωση γεφύρωσης (από τη μερική κάλυψη της επιφάνειας μεμονωμένων σταγονιδίων από βιοπολυμερές, το οποίο σχηματίζει γέφυρες με γειτονικά σταγονίδια ελαίου) (Σχ. 2.3 β)
- Η επεξεργασία με ένζυμα που προκαλούν σύζευξη πρωτεϊνών (π.χ. με τρανσγλουταμινάση)
- Η επεξεργασία με υψηλές πιέσεις.



Σχ. 2.3. Σχηματική απεικόνιση α) κροκίδωσης εκκένωσης και β) κροκίδωσης γεφύρωσης (O: σταγονίδιο ελαίου, W: νερό) (Bouyer et al., 2012).

Όταν ένα βιοπολυμερές δρα ταυτόχρονα ως γαλακτωματοποιητής και ως παράγοντας σχηματισμού πηκτής, προστίθενται στην υδατική φάση αυξημένες συγκεντρώσεις βιοπολυμερούς, μεγαλύτερες από εκείνες που απαιτούνται για τον πλήρη κορεσμό της διεπιφάνειας. Με αυτήν την προσέγγιση, έχουν μελετηθεί γαλακτώματα που είναι πιο επιρρεπή σε αλληλεπιδράσεις κροκίδωσης εκκένωσης, που οφείλονται στην παρουσία περίσσειας μη προσροφημένου βιοπολυμερούς στη συνεχή υδατική φάση. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι οι πρωτεΐνες ορού, οι οποίες έχουν μελετηθεί τα τελευταία χρόνια σε τέτοια πολύπλοκα συστήματα (Sala et al., 2009, Ye & Taylor, 2009, Boutin et al., 2007, Kiokias & Bot, 2005, Sok Line et al., 2005, Dickinson & Parkinson, 2004, Mor-Rosenberg et al., 2004, Chen et al., 2000, Chen & Dickinson, 1999a, b, Dickinson & Chen, 1999, McClements et al., 1993, Jost et al., 1986).

Ο σχηματισμός θερμικά σταθεροποιημένων πηκτών γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού που περιέχουν λιποσφαίρια βασίζεται στο ότι ο όγκος των συσσωματωμένων λιποσφαιρίων είναι μεγαλύτερος από το άθροισμα των όγκων των μεμονωμένων λιποσφαιρίων. Το παραπάνω γεγονός αυξάνει το αποτελεσματικό κλάσμα όγκου των διασπαρμένων λιποσφαιρίων και οδηγεί σε αυξημένο μέτρο ελαστικότητας (ακαμψία) του μικτού συστήματος (Chen & Dickinson, 1998).

Τα λιποσφαίρια που είναι παρόντα σε μικτές πηκτές γαλακτωμάτων μπορεί να είναι είτε ενεργά σωματίδια, είτε ανενεργά σωματίδια πλήρωσης. Ενεργά σωματίδια είναι τα σωματίδια που έχουν ισχυρή αλληλεπίδραση με το πλέγμα που σχηματίζει την πηκτή και η παρουσία τους αυξάνει έντονα το μέτρο ελαστικότητας των μικτών συστημάτων. Από την άλλη, τα ανενεργά σωματίδια πλήρωσης είναι τα σωματίδια που έχουν μικρή ή καθόλου χημική αλληλεπίδραση με το πλέγμα και η παρουσία τους δεν μεταβάλλει ή αποδυναμώνει το πλέγμα (Chen & Dickinson, 1999b, Dickinson & Chen, 1999).

Στις θερμικά σταθεροποιημένες πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού, η παρουσία σταγονιδίων γαλακτώματος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ιξωδοελαστικότητα του πρωτεϊνικού πλέγματος, είτε προς ενίσχυση ή ελάττωση της αντοχής της πηκτής (Gwartney et al., 2004). Σε μικτές πηκτές WPI με γαλακτώματα σταθεροποιημένα από WPI, έχει βρεθεί ότι η ελάττωση του μεγέθους των σταγονιδίων ελαίου οδηγεί σε πηκτές γαλακτωμάτων με αυξημένη αντοχή (McClements et al., 1993, Jost et al., 1986). Η επίδραση της γήρανσης της πρωτεϊνικής μονοστιβάδας γύρω από τα σταγονίδια ελαίου στη ρεολογία της πηκτής γαλακτώματος πρωτεϊνών ορού διερευνήθηκε σε ουδέτερο pH. Βρέθηκε ότι η γηρασμένη πρωτεϊνική μονοστιβάδα στην επιφάνεια των σταγονιδίων ελαίου είχε πολύ ασθενέστερη χημική συγγένεια με το πρωτεϊνικό πλέγμα και επομένως είχε μικρότερη επίδραση στο μέτρο ελαστικότητας της πηκτής γαλακτώματος. Υπό μεγάλες παραμορφώσεις, η πηκτή που παρασκευάστηκε από το γηρασμένο γαλάκτωμα συμπεριφέρθηκε ως σωματιδιακή πηκτή (Chen & Dickinson, 1999b).

2.2. Πολυσακχαρίτες

2.2.1. Ταξινόμηση πολυσακχαριτών

Ο όρος πολυσακχαρίτης αναφέρεται στους υδατάνθρακες των οποίων το μόριο αποτελείται από δέκα ή περισσότερα μόρια απλών σακχάρων, που συνδέονται μεταξύ τους με γλυκοζιτικούς δεσμούς. Η πλειονότητα των υδατανθράκων της κατηγορίας αυτής είναι μεγαλομοριακές ενώσεις συνιστάμενες από εκατοντάδες ή χιλιάδες δομικές μονάδες. Είναι άμορφες και άγευστες ουσίες, όσες δε από αυτές διαλύονται στο νερό παρέχουν διαλύματα με ιδιότητες κολλοειδών (Κυρανάς, 2011). Οι πολυσακχαρίτες (γλυκάνες) μπορούν να αποτελούνται από έναν τύπο δομικής σακχαρικής μονάδας ή διαφόρους τύπους σακχαρικών μονάδων.

Με βάση τη χημική τους σύσταση, οι πολυσακχαρίτες ταξινομούνται στις εξής κατηγορίες (Ηλιόπουλος, 2007):

- Ομοπολυσακχαρίτες (ομογλυκάνες): Το μόριό τους απαρτίζεται από δομικές μονάδες ενός μονοσακχαρίτη. Σε αυτούς κατατάσσεται το άμυλο, η κυτταρίνη και το γλυκογόνο.
- Ετεροπολυσακχαρίτες (ετερογλυκάνες): Στη δόμηση του μορίου τους συμμετέχουν δύο ή περισσότερα είδη μονοσακχαριτών. Οι πιο κοινοί ετεροπολυσακχαρίτες είναι οι ημικυτταρίνες, οι πηκτινικές ύλες, τα κόμμεα, οι βλέννες και οι ρητίνες.
- Συζευγμένοι πολυσακχαρίτες: Το μόριο των οποίων δομείται από υδατάνθρακες και λιπίδια ή πρωτεΐνες.

Η όξινη υδρόλυση των πολυσακχαριτών παράγει μονοσακχαρίτες, ενώ η ενζυμική υδρόλυση παρέχει ολιγοσακχαρίτες. Οι μονοσακχαρίτες μπορούν να ενωθούν με γραμμικό τρόπο (όπως στην κυτταρίνη και την αμυλόζη) ή με διακλαδισμένο (αμυλοπηκτίνη, γλυκογόνο, κόμμι γκουάρ). Η συχνότητα των περιοχών διακλάδωσης και το μήκος των πλευρικών αλυσίδων μπορεί να ποικίλουν κατά πολύ (γλυκογόνο, κόμμι γκουάρ). Η αλληλουχία των μορίων των μονοσακχαριτών μπορεί να είναι είτε περιοδική, όπου μια περίοδος περιέχει μια ή περισσότερες εναλλασσόμενες δομικές μονάδες (κυτταρίνη, αμυλόζη ή υαλουρονικό οξύ), ενώ η αλληλουχία μπορεί να περιέχει πιο βραχέα ή πιο μακρά τμήματα μορίων με περιοδική διάταξη που διαχωρίζονται από μη περιοδικά τμήματα (άλατα αλγινικού οξέος, καραγενάνες, πηκτίνη), είτε μπορεί να είναι μη περιοδική σε όλο το μήκος της αλυσίδας (Belitz et al., 2004).

Στους γραμμικά διακλαδισμένους πολυσακχαρίτες, η παρουσία πολυάριθμων βραχέων πλευρικών αλυσίδων αποδυναμώνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων, όπως παρουσιάζεται από την καλή διαλυτότητα και το ρυθμό επανυδάτωσης των μορίων και από τη σταθερότητα, ακόμη και των ιδιαίτερα πυκνών διαλυμάτων (Belitz et al., 2004).

Οι πολυσακχαρίτες είναι ευρέως διαδεδομένοι και άφθονοι στη φύση, εκπληρώνοντας ρόλους όπως:

- Σκελετικές ουσίες σχηματισμού δομής (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και πηκτίνη στα φυτά, χιτίνη στα ζώα και φυτά, βλεννοπολυσακχαρίτες στα ζώα).
- Αποθηκευτικές ουσίες αφομοίωσης (άμυλο, δεξτράνες και ινουλίνη στα φυτά, γλυκογόνο στα ζώα).
- Ουσίες δέσμευσης νερού (άγαρ, πηκτίνη και άλατα αλγινικού οξέος στα φυτά, βλεννοπολυσακχαρίτες στα ζώα).

Κατά συνέπεια, οι πολυσακχαρίτες βρίσκονται σε πολλά τρόφιμα και ακόμα και τότε διατηρούν συχνά το φυσικό ρόλο τους ως σκελετικές ουσίες (φρούτα και λαχανικά) ή αφομοιωτικές θρεπτικές ουσίες (δημητριακά, πατάτες, όσπρια). Οι πολυσακχαρίτες ποικίλουν ως προς τα δομικά χαρακτηριστικά, το μοριακό βάρος και το μέγεθος, καθώς και τη διαμόρφωση σε διαλύματα. Επομένως, τα συστήματα που περιέχουν πολυσακχαρίτες επιδεικνύουν μεγάλη ποικιλία ρεολογικών ιδιοτήτων (Tolstoguzov, 2006).

2.2.2. Ιδιότητες πολυσακχαριτών

Απομονωμένοι πολυσακχαρίτες χρησιμοποιούνται σε μεγάλη έκταση στην επεξεργασία τροφίμων, είτε σε φυσική μορφή, είτε σε τροποποιημένη, ως πυκνωτικά μέσα (άμυλο, αλγινικά άλατα, πηκτίνη, κόμμι γκουάρ, κ.ά.), ως σταθεροποιητές για γαλακτώματα και αιωρήματα, ως ουσίες επικάλυψης για την προστασία ευαίσθητων τροφίμων από ανεπιθύμητες μεταβολές και ως αδρανή υλικά, για αύξηση της αναλογίας των μη πεπτόμενων ουσιών στη διατροφή.

Οι υδρόφιλοι πολυσακχαρίτες που συνήθως ονομάζονται σταθεροποιητές, είναι ουσίες οι οποίες δεσμεύουν το νερό, γεγονός το οποίο μπορεί να επηρεάσει τις συνθήκες επεξεργασίας και τη συμπεριφορά ενός τροφίμου, κατά πολλούς τρόπους. Οι σπουδαιότερες επιδράσεις των σταθεροποιητών στα επεξεργασμένα τρόφιμα είναι (Ηλιόπουλος, 2007):

- Συγκράτηση του νερού
- Ελάττωση του ρυθμού εξάτμισης της υγρασίας
- Τροποποίηση του ρυθμού κατάψυξης
- Έλεγχος του σχηματισμού παγοκρυστάλλων
- Ρύθμιση των ρεολογικών ιδιοτήτων.

Ο Πίνακας 2.2 δίνει μια επισκόπηση των χρήσεων των πολυσακχαριτών στην τεχνολογία τροφίμων. Οι λειτουργίες των πολυσακχαριτών βασίζονται στις ιδιαίτερα μεταβλητές ιδιότητές τους, οι οποίες ποικίλουν από αδιάλυτες μορφές (κυτταρίνη), μέχρι εκείνες με καλή ικανότητα διόγκωσης και διαλυτότητα σε ζεστό και κρύο νερό (άμυλο, κόμμι γκουάρ). Τα διαλύματα μπορεί να παρουσιάσουν χαμηλό ιξώδες ακόμη και σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις (αραβικό κόμμι), ή μπορεί να έχουν εξαιρετικά υψηλό ιξώδες ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ξανθήνη και κόμμι γκουάρ).

Πίνακας 2.2. Παραδείγματα χρήσεων πολυσακχαριτών στα τρόφιμα (Belitz et al., 2004).

Πεδίο εφαρμογής/τρόφιμο	Κατάλληλοι πολυσακχαρίτες
Σταθεροποίηση γαλακτωμάτων αιωρημάτων	Καραγενάνη, αλγινικά άλατα, πηκτίνη
Σταθεροποίηση γαλακτωμάτων σε προϊόν απομίμησης γάλακτος σε καφέ, μαργαρίνες με χημικά λιπαρά	Καραγενάνη
Προστασία παγωτού από τη δημιουργία κρυστάλλων πάγου από την τήξη, από το διαχωρισμό φάσεων, βελτίωση της υφής	Αλγινικά άλατα, καραγενάνη, άγαρ, τραγανθικό κόμμι
Δέσμευση νερού, βελτίωση της υφής, βελτίωση απόδοσης σε μαλακά τυριά, επαλειφόμενα τυριά, σκευάσματα τυριών	Αλγινικά άλατα, καραγενάνη, άγαρ, τραγανθικό κόμμι, κόμμι γκουάρ, κόμμι χαρουπιού
Αύξηση ιξώδους και ζελατινοποίηση σε πηκτές γάλακτος παρασκευασμένες με ή χωρίς θέρμανση, σε κρέμες, για βελτίωση της υφής	Αλγινικά άλατα, καραγενάνη, πηκτίνη, κόμμι γκουάρ, κόμμι χαρουπιού, τροποποιημένα άμυλα
Σταθεροποίηση πρωτεϊνικού αφρού στο ζύθο, σε αναμεμιγμένη κρέμα, σε μαρέγκες	Αλγινικά άλατα, καραγενάνη, άγαρ, αραβικό κόμμι, ξανθάνη, κόμμι καράγια
Ζελέ, επιδόρπια με βάση το νερό	Αλγινικά άλατα, καραγενάνη, πηκτίνη, άγαρ, αραβικό κόμμι
Σταθεροποίηση γαλακτωμάτων, εγκλεισμός αρωματικών ενώσεων σε κάψουλες	Αραβικό κόμμι, ξανθάνη

Οι κύριοι πολυσακχαρίτες που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα ως σταθεροποιητές είναι κόμμεα όπως η ξανθάνη, η καραγενάνη, το κόμμι γκουάρ και το κόμμι χαρουπιού (Bouyer et al., 2012).

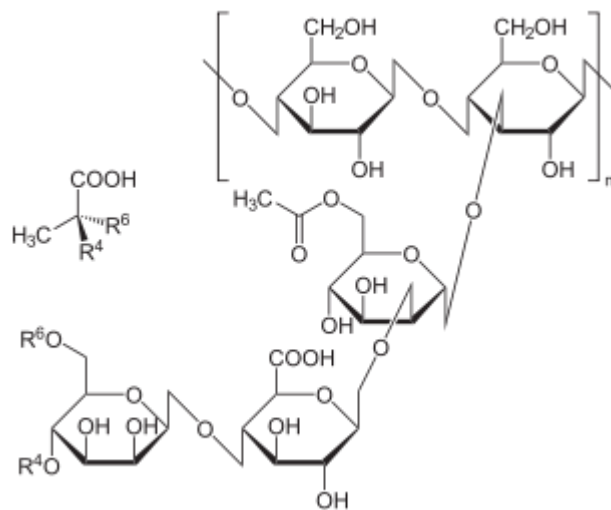
Οι ανωτέρω πολυσακχαρίτες ανάλογα με το αν φέρουν ή όχι όξινα σάκχαρα στη δομή τους διακρίνονται σε (Izydorczyk, 2005):

- Ανιονικούς, όπως η ξανθάνη και καραγενάνη, οπότε τα μόριά τους είναι αρνητικά φορτισμένα λόγω των καρβοξυλικών και σουλφυδρυλικών ανιόντων, αντίστοιχα
- Ουδέτερους, όπως είναι ο γαλακτομαννάνες (κόμμεα γκουάρ και χαρουπιού).

2.2.3. Κύριοι πολυσακχαρίτες στα τρόφιμα

2.2.3.1. Ξανθάνη

Η ξανθάνη ή ξανθανικό κόμμι (E 415) παράγεται ως γλοιώδης πηκτή, μέσω ζύμωσης από το βακτήριο *Xanthomonas campestris*. Η ζύμωση είναι αναερόβια, λαμβάνει χώρα κάτω από αυστηρό έλεγχο και το κόμμι λαμβάνεται με κατακρήμνιση με ισοπροπυλική αλκοόλη. Η ξανθάνη είναι πολυσακχαρίτης που αποτελείται από γλυκόζη, μαννόζη και γλυκουρονικό οξύ. Η κύρια αλυσίδα είναι παρόμοια με αυτήν της κυτταρίνης, με προσθήκη τριών σακχάρων στις πλευρικές αλυσίδες (Σχ. 2.4).



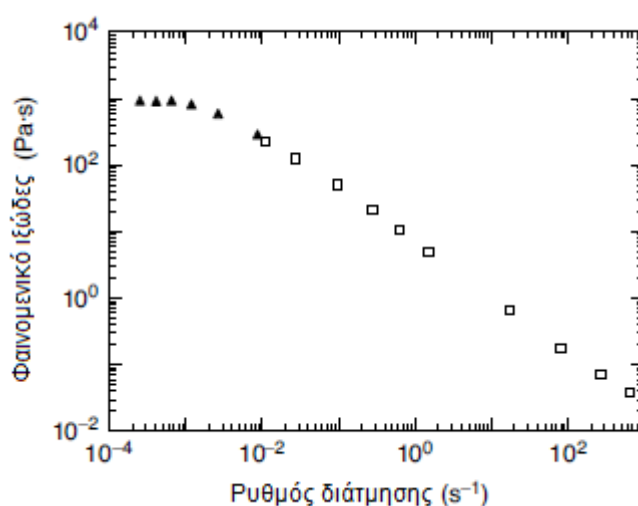
Σχ. 2.4. Δομική μονάδα της ξανθάνης.

Αποτελείται από 1,4 συνδεμένα μόρια β-γλυκοπυρανόζης. Κατά μέσο όρο, κάθε δεύτερο μόριο γλυκόζης φέρει στην 3-θέση έναν τρισακχαρίτη με δομή β-D-Manp-(1→4)-β-D-GlcpA(1→2)-α-Manp ως η πλευρική αλυσίδα. Η δεσμευμένη μαννόζη στην κύρια αλυσίδα είναι ακετυλιωμένη στην 6-θέση και περίπου 50% των τερματικών μορίων μαννόζης εμφανίζονται με πυροσταφυλικό ως 4,6-O-(1-καρβοξυ-αιθυλιδενο)-D-μαννοπυρανόζη (Morris, 2006).

Η ξανθάνη είναι ένα υδροκολλοειδές, το οποίο χρησιμοποιείται συχνά στις βιομηχανίες τροφίμων. Έχει βρει ιδιαίτερες χρήσεις στα κονσερβοποιημένα τρόφιμα (Καραουλάνης, 2005). Η ξανθάνη είναι εύκολα διαλυτή στο ζεστό ή κρύο νερό και παράγει παχύρρευστα διαλύματα σε χαμηλές συγκεντρώσεις κόμμεος. Χρησιμοποιείται ως πυκνωτικό σε σάλτσες, ενώ εμποδίζει τη συσσωμάτωση των κρυστάλλων στα παγωτά. Επίσης, χρησιμοποιείται στη σταθεροποίηση γαλακτοκομικών προϊόντων, τα οποία έχουν χαμηλό pH, όπως η ξινή κρέμα, το γιαούρτι κτλ. Ως υποκατάστατο λίπους που προσθέτει την «αίσθηση στο στόμα» του λίπους, χωρίς τις θερμίδες του. Η ξανθάνη χρησιμοποιείται ευρύτατα στις σάλτσες υδαρούς τύπου (dressings) και είναι μία απαραίτητη πρόσθετη ουσία για την παραγωγή σταθερών προϊόντων. Ένα από τα πιο αξιόλογα χαρακτηριστικά της ξανθάνης είναι η ικανότητά της να αυξάνει το ιξώδες ενός υγρού, με την προσθήκη

πολύ μικρής ποσότητας. Το τελικό προϊόν έχει πολύ υψηλό ιξώδες σε υδατικά διαλύματα, είναι ασυνήθους υψηλής σταθερότητας σε υψηλές θερμοκρασίες (Habibi & Khosravi-Darani, 2017), με πολύ σταθερό ιξώδες κατά τις μεταβολές της θερμοκρασίας. Στα περισσότερα τρόφιμα, χρησιμοποιείται σε συγκεντρώσεις 0,5% w/w, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Η ξανθάνη βελτιώνει όλους τους τύπους των κονσερβοποιημένων σαλτσών, με την προσθήκη μικρής ποσότητας, λόγω της αντίστασής της στη θερμότητα και των εξαιρετικών ιδιοτήτων που έχει ως αιώρημα. Σε ποσοστό $\approx 0,4\%$, η ξανθάνη παράγει ένα σταθερό προϊόν, το οποίο δεν μεταβάλλεται στους 110°C και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις κονσερβοποιημένες σάλτσες κρέατος (Morris, 2006).

Το ιξώδες αιωρήματος ή γαλακτώματος ξανθάνης μειώνεται με την αύξηση της ρυθμού διάτμησης κατά την ανάδευση, δηλαδή η ξανθάνη εμφανίζει ψευδοπλαστικότητα (Σχ. 2.5). Ως ένα υψηλού βαθμού ψευδοπλαστικό, η ξανθάνη επιδρά στη στιγμιαία ελάττωση του ιξώδους και έτσι συντελεί στην καλύτερη μεταφορά της θερμότητας κατά τη θέρμανση.

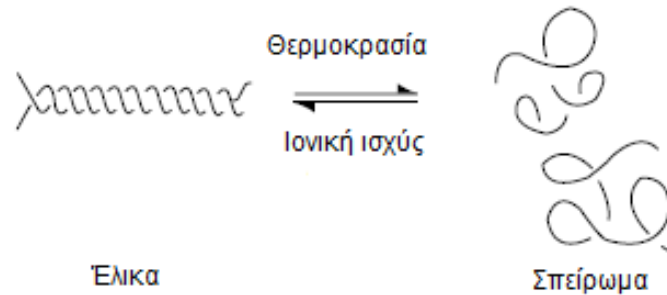


Σχ. 2.5. Φαινομενικό ιξώδες υδατικού διαλύματος ξανθάνης 0,8% w/w σε 0,1 M NaCl, στους 25°C σε συνάρτηση με το ρυθμό διάτμησης (Doublier & Cuvelier, 2006).

Σε αντίθεση με άλλους πολυσακχαρίτες, η ξανθάνη είναι πολύ σταθερή σε ευρύ φάσμα pH (Habibi & Khosravi-Darani, 2017). Εύρος pH 6-9 έχει μικρή επίδραση στο ιξώδες, όμως οι αλλαγές του ιξώδους είναι μικρές, ακόμη και πέρα από αυτό το εύρος pH. Μπορεί να συνδυαστεί με μία ευρεία σειρά αλάτων, οξέων και βάσεων, καθώς και με μεγάλες συγκεντρώσεις αυτών, σε σχέση με οποιαδήποτε άλλη πηκτική ουσία (Sun & Gunasekaran, 2010). Η ξανθάνη χρησιμοποιείται συχνά για τη σταθεροποίηση γαλακτωμάτων τροφίμων, λόγω των σταθεροποιητικών ιδιοτήτων της και της αντιοξειδωτικής δράσης που επιτυγχάνεται (Owens et al., 2018, Sun et al., 2018).

Η ξανθάνη ανήκει στους πολυσακχαρίτες που δεν είναι ικανοί να σχηματίσουν πηκτές, ωστόσο υδατικά διαλύματα αυτής σε συγκέντρωση 0,5% w/w παρουσιάζουν ιδιότητες που προσομοιάζουν αυτές των ασθενών πηκτών. Το παραπάνω γεγονός σχετίζεται με

το ότι έχει σχετικά υψηλή ακαμψία και υιοθετεί ελικοειδή διαμόρφωση που είναι πολύ πιο άκαμπτη. Επιπροσθέτως, σχηματίζει συζεύξεις μέσω των διατεταγμένων τμημάτων των αλυσίδων της, το οποίο οδηγεί στο σχηματισμό αδύναμου τρισδιάστατου πλέγματος (Doublier & Cuvelier, 2006). Κατά τη θέρμανση, η ξανθάνη παρουσιάζει μετάβαση από τη διαμόρφωση έλικας προς τη διαμόρφωση τυχαίου σπειρώματος (Σχ. 2.6) σε θερμοκρασία περίπου 40 έως 50°C σε απεσταγμένο νερό, και αυτή η θερμοκρασία μετάβασης αυξάνεται με την αύξηση της ιονικής ισχύος του αιωρήματος (Morris, 2006).



Σχ. 2.6. Μετάβαση έλικας-σπειρώματος της ξανθάνης σε αιώρημα.

2.2.3.2. Καραγενάνη

Η καραγενάνη (E 407) προέρχεται από τα κόκκινα φύκη της τάξης *Rhodophyceae*, όπως τα γένη *Gracilaria*, *Gigartina* και *Eucheuma*. Οι καραγενάνες απομονώνονται μέσω εκχύλισης με θερμό νερό σε ήπια αλκαλικές συνθήκες, ακολουθούμενες από ξήρανση και κατακρήμνιση του συμπυκνώματος. Διαλύονται εύκολα στο νερό, ενώ συνήθως πλήρης διαλυτοποίησή τους επιτυγχάνεται με θέρμανση.

Όλες οι καραγενάνες είναι πολυσακχαρίτες υψηλού μοριακού βάρους που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες μονάδες D-γαλακτόζης και 3,6-ανυδρο-L-γαλακτόζης, όπου αμφότερες περιέχουν θειική και μη θειική ρίζα. Οι μονάδες ενώνονται με εναλλασσόμενους α -1 $\rightarrow$ 3 και β -1 $\rightarrow$ 4 γλυκοζιτικούς δεσμούς (Belitz et al., 2004). Τα διαλύματά τους έχουν μεγάλο ιξώδες, το οποίο αυξάνεται με την παρουσία μεταλλοκατιόντων και με την αύξηση του μοριακού βάρους.

Τρεις γενικές κατηγορίες καραγενάνης είναι εμπορικά διαθέσιμες στη βιομηχανία:

* Κάππα μορφή (κ-): Σχηματίζει ισχυρή, άκαμπτη πηκτή με παρουσία ιόντων καλίου. Αντιδρά με τις πρωτεΐνες των γαλακτοκομικών προϊόντων. Προέρχεται κυρίως από το είδος *Eucheuma cottonii*.

* Γιώτα μορφή (ι-): Δίνει μαλακή πηκτή με την παρουσία ιόντων ασβεστίου. Παράγεται κυρίως από το είδος *Eucheuma spinosum*.

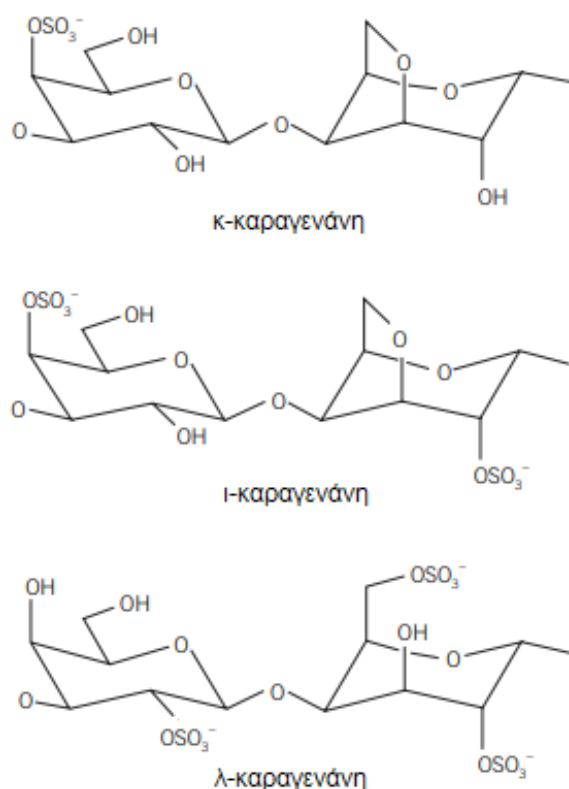
* Λάμβδα μορφή (λ-): Δεν σχηματίζει πηκτή, και χρησιμοποιείται για να προσδώσει σώμα στα γαλακτοκομικά προϊόντα. Η πιο συνηθισμένη πηγή είναι το γένος *Gigartina* από τη Νότια Αμερική.

Ο Πίνακας 2.3 παρουσιάζει τις δομικές ομάδες των τριών κατηγοριών καραγενάνης.

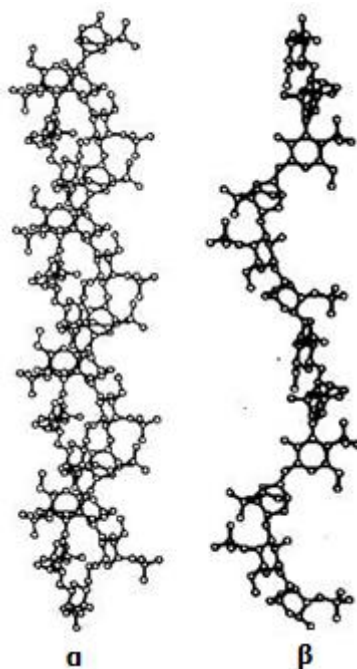
Πίνακας 2.3. Δομικές ομάδες καραγενανών (Belitz et al., 2004).

Τύπος καραγενάνης	Δομική ομάδα μονοσακχαρίτη
ι-καραγενάνη	4-θειϊκή-D-γαλακτόζη, 2-θειϊκή-3,6-ανυδρο-D-γαλακτόζη
κ-καραγενάνη	4-θειϊκή-D-γαλακτόζη, 3,6-ανυδρο-D-γαλακτόζη
λ-καραγενάνη	2-θειϊκή-D-γαλακτόζη, 2,6-διθειϊκή-D-γαλακτόζη

Η κ-καραγενάνη σχηματίζει μια έλικα με την παρουσία ιόντων καλίου με αποτέλεσμα να γίνεται ισχυρή, άκαμπτη, ενώ σχηματίζει και θερμικά αναστρέψιμη πηκτή που εμφανίζει συναίρεση. Η ι-καραγενάνη σχηματίζει έλικα με τα ιόντα ασβεστίου και δίνει μια ελαστική και σταθερή στην ψύξη/απόψυξη πηκτή. Η λ-καραγενάνη δεν σχηματίζει πηκτή, κυρίως λόγω των υψηλότερων θειϊκών εστέρων, αλλά συμβάλλει στην αύξηση του ιξώδους. Οι βασικές διαφορές που επηρεάζουν τις ιδιότητες των μορφών κάππα, γιώτα και λάμντα είναι ο αριθμός και η θέση των ομάδων του θειϊκού εστέρα στις επαναλαμβανόμενες μονάδες γαλακτόζης. Υψηλά επίπεδα θειϊκού εστέρα μειώνουν τη θερμοκρασία διαλυτότητας της καραγενάνης και προκαλούν μικρότερη αντοχή της πηκτής, ή συμβάλλουν στην αναστολή του σχηματισμού πηκτής (λ-καραγενάνη) (Σχ. 2.7).

**Σχ. 2.7.** Δομικές μονάδες διαφόρων μορφών της καραγενάνης.

Οι καραγενάνες που συνήθως χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα είναι ένα σύνθετο μείγμα διάφορων πολυσακχαριτών. Οι καραγενάνες είναι ιδιαίτερα ευέλικτα μακρομόρια και τα μόριά τους έχουν ελικοειδή δομή. Αυτό τους δίνει τη δυνατότητα να σχηματίζουν μια ποικιλία διαφορετικών πηκτών σε θερμοκρασία δωματίου. Στο Σχ. 2.8 παρουσιάζεται η ελικοειδής διαμόρφωση της ι-καραγενάνης.



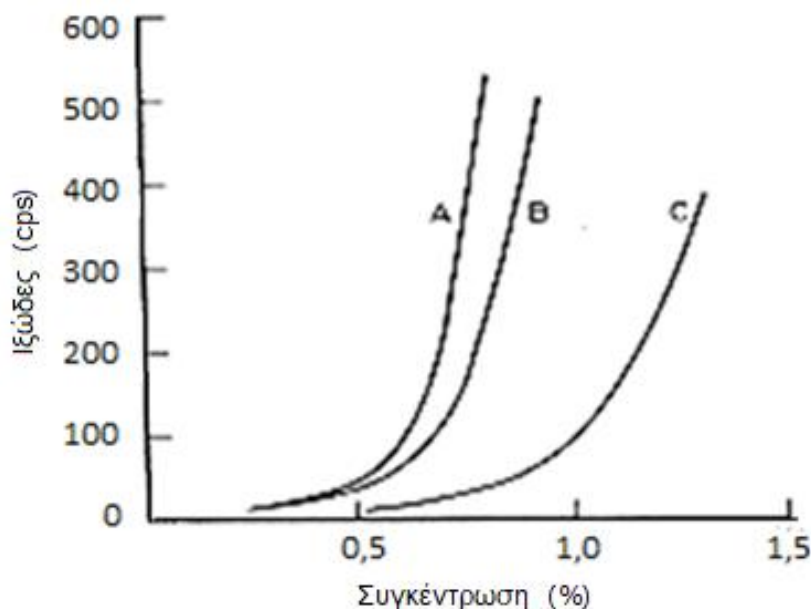
Σχ. 2.8. Διαμόρφωση ι-καραγενάνης. α) Διπλή έλικα β) Μονή έλικα, για την αποσαφήνιση της διαμόρφωσης (Belitz et al., 2004).

Η δυνατότητα σχηματισμού πηκτής οφείλεται πιθανώς και σε έναν μηχανισμό που βασίζεται στο σχηματισμό μερικής δομής διπλής έλικας μεταξύ των διαφόρων αλυσίδων. Η έκταση του σχηματισμού διαμοριακής διπλής έλικας, και επομένως η αντοχή της πηκτής είναι μεγαλύτερη όσο πιο ομοιόμορφες είναι οι ακολουθίες των αλυσίδων. Κάθε υποκατάσταση ενός μορίου 3,6-ανυδρογαλακτόζης από ένα άλλο μόριο π.χ. 6-θειική γαλακτόζη, έχει ως αποτέλεσμα στρεβλώσεις στην έλικα και με αυτόν τον τρόπο, μείωση της ικανότητας σχηματισμού πηκτής. Η ελικοειδής διαμόρφωση επηρεάζεται επίσης από τη θέση των θειικών ομάδων. Η επίδραση είναι πιο έντονη με το θειικό άλας στην 6-θέση, απ' ό τι στη 2- ή στην 4-θέση. Ως εκ τούτου, η αντοχή της πηκτής καραγενάνης εξαρτάται πρώτιστα από την περιεκτικότητα των εστερικών θειικών ομάδων στην 6-θέση (Belitz et al., 2004).

Τα μοριακά βάρη της κ- και λ-καραγενάνης είναι 200-800 kDa. Το ιξώδες του διαλύματος εξαρτάται από τον τύπο της καραγενάνης, το μοριακό βάρος, τη θερμοκρασία, την παρουσία ιόντων και τη συγκέντρωση της καραγενάνης. Όπως παρατηρείται σε όλα τα γραμμικά μακρομόρια με φορτία κατά μήκος της αλυσίδας, το ιξώδες αυξάνεται εκθετικά με τη συγκέντρωση (Σχ. 2.9) (Picullel, 2006).

Για την κ-καραγενάνη υπάρχει μια βέλτιστη συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου. Στην περιοχή κάτω από το βέλτιστο αυτό επίπεδο, η αυξανόμενη συγκέντρωση των ιόντων

ασβεστίου προκαλεί συνεχώς αυξανόμενη ισχύ της κ-καραγενάνης στην πηκτή. Από την άλλη πλευρά, όταν η συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου ξεπερνά το βέλτιστο επίπεδο, η ακαμψία του πηγματος μειώνεται (Lundin & Herrmansson, 1997).



Σχ. 2.9. Καμπύλες εξώδους υδατικών διαλυμάτων καραγενάνης. (A) *Eucheuma spinosum*, (C) *Chondrus crispus*, (B) A και C σε μια αναλογία 2:1, 40°C, 20 rpm (Belitz et al., 2004).

Οι καραγενάνες εμφανίζουν μη νευτώνειες, θιξοτροπικές ιδιότητες και ψευδοπλαστικότητα και χρησιμοποιούνται ευρέως στις βιομηχανίες τροφίμων ως σταθεροποιητές. Η χρήση των καραγενανών στην επεξεργασία τροφίμων βασίζεται στη δυνατότητα του πολυμερούς να δημιουργεί πηκτές, να αυξάνει το ιξώδες του διαλύματος και να σταθεροποιεί τα γαλακτώματα και τα διάφορα αιωρήματα. Έτσι χρησιμοποιούνται ως (Ηλιόπουλος, 2007):

- α) μέσα διασποράς,
- β) σταθεροποιητές κολλοειδών,
- γ) πρώτες ύλες παρασκευής πηκτών κ.ά.

Οι καραγενάνες συνήθως αναμειγνύονται με άλλα κόμμεα, όπως το κόμμι χαρουπιού, το κόμμι γκουάρ και η ξανθάνη. Η βιομηχανία τροφίμων χρησιμοποιεί μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών για την καραγενάνη σε συνδυασμό με άλλα κόμμεα.

Οι καραγενάνες αντιδρούν σε μεγάλο βαθμό με τις πρωτεΐνες γάλακτος, λόγω του θεϊκού εστέρα. Γι' αυτή την ιδιότητά τους, χρησιμοποιούνται ως σταθεροποιητές στα παγωτά, στα κονσερβοποιημένα σιρόπια σοκολάτας, στα γιαούρτια, στις πουτίγκες, καθώς και στα γλάσα ζάχαρης. Η συμπεριφορά των πρωτεϊνών του γάλακτος και της καραγενάνης εξαρτάται από ένα μεγάλο αριθμό παραμέτρων, όπως το είδος της καραγενάνης και της πρωτεΐνης, η αναλογία τους, το pH, το ιοντικό περιβάλλον, η θερμοκρασία, κτλ (Černíková et al., 2008). Η ικανότητα της καραγενάνης προς σταθεροποίηση του γάλακτος εξαρτάται από τον αριθμό και τη θέση των θεϊκών

ομάδων στην καραγενάνη. Τα ανιόντα της καραγενάνης αντιδρούν με την πρωτεΐνη για να σχηματίσουν ένα σύμπλοκο πρωτεΐνης-καραγενάνης που μπορεί να υπάρχει ως ένα σταθερό κολλοειδές (Picullel, 2006). Τόσο το Ι.Σ. της πρωτεΐνης που σταθεροποιείται, όσο και το pH του μέσου είναι σημαντικοί παράγοντες για την επίτευξη της επιθυμητής λειτουργικότητας του τελικού προϊόντος. Σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση (π.χ. 0,03% w/w στο σοκολατούχο γάλα) αποτρέπει τον διαχωρισμό λιποσφαιρίων και σταθεροποιεί τη διασπορά των σωματιδίων του κακάο. Οι καραγενάνες αποτρέπουν τη συναίρεση στα φρέσκα τυριά, βελτιώνουν τις ιδιότητες της ζύμης και επιτρέπουν την ενσωμάτωση υψηλότερου ποσοστού σκόνης γάλακτος κατά τη θέρμανση. Λόγω της δυνατότητας πήξης παρουσία άλατος, χρησιμοποιείται ευρέως σε επιδόρπια, ενώ λειτουργεί ως σταθεροποιητής γαλακτώματος σε κατεψυγμένα επιδόρπια, σε παγωτά, σε πουτίγκες γάλακτος και σε τυροκομικά προϊόντα. Η πρωτεϊνική κατακρήμνιση στο συμπυκνωμένο γάλα αποτρέπει την πήξη της πρωτεΐνης γάλακτος από τα ιόντα ασβεστίου. Οι καραγενάνες χρησιμοποιούνται επίσης και για τη διαύγαση ποτών (Belitz et al., 2004).

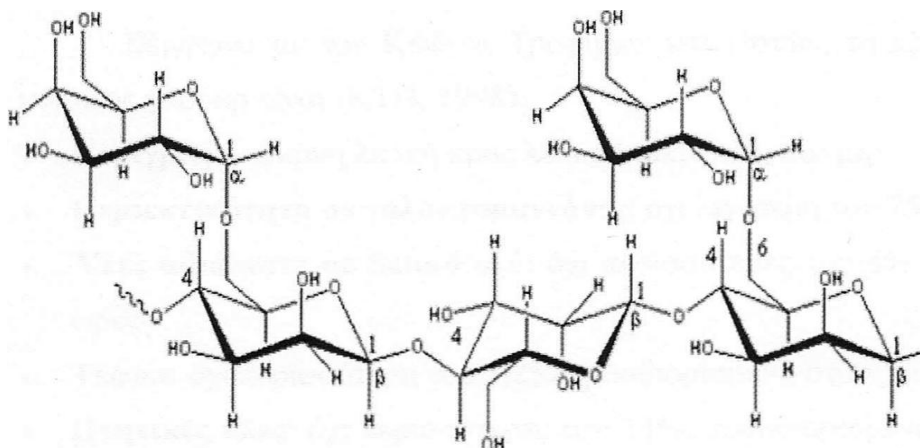
2.2.3.3. Κόμμι γκουάρ

Το κόμμι γκουάρ (guar gum) (E 412) είναι ένα φυτικό κόμμι που εξάγεται από το ενδοσπέρμιο των σπόρων του φυτού *Cyamopsis tetragonolobus*. Ο σπόρος απογυμνώνεται και αφαιρείται το φύτρο. Εκτός από τον πολυσακχαρίτη, το αλεύρι από γκουάρ περιέχει 10-15% υγρασία, 5-6% πρωτεΐνη, 2,5% ακατέργαστες ίνες και 0,5-0,8 τέφρα. Το φυτό καλλιεργείται στην Ινδία, το Πακιστάν και τις Ηνωμένες Πολιτείες. Το κόμμι γκουάρ ανήκει στις γαλακτομαννάνες. Θεωρείται ο πιο οικονομικός φυσικός σταθεροποιητής, διαλύεται εύκολα σε κρύο νερό και δίνει παχύρρευστα, ψευδοπλαστικά διαλύματα, με γενικά μεγαλύτερο ιξώδες από άλλα υδροκολλοειδή.

Το κόμμι γκουάρ αποτελείται από μια αλυσίδα β-D-μαννοπυρανοζυλικών μονάδων που ενώνονται με 1→4 γλυκοζιτικούς δεσμούς. Κάθε δεύτερο μόριο έχει μια πλευρική αλυσίδα, ένα D-γαλακτοπυρανοζυλικό μόριο που συνδέεται στην κύρια αλυσίδα με ένα με 1→6 γλυκοζιτικό δεσμό. Υπάρχουν περίπου 1,5-2 υπολείμματα μαννόζης για κάθε υπόλειμμα γαλακτόζης (Σχ. 2.10). Δομείται από μη ιονικά διασπαρμένα ραβδόμορφα πολυμερή, αποτελούμενα από μόρια που περιέχουν 10.000 υπολείμματα. Η υποκατάσταση με γαλακτόζη αυξάνει την ακαμψία των απομονωμένων αλυσίδων, μειώνει όμως την ολική εκτατότητα και την ακτίνα περιστροφής των τελευταίων. Τα υπολείμματα γαλακτόζης εμποδίζουν τις αλληλεπιδράσεις των αλυσίδων, καθώς μόνο μερικές μη υποκατεστημένες, καθαρές περιοχές, έχουν το μικρότερο αριθμό (περίπου 6) που απαιτείται για το σχηματισμό διακλαδώσεων. Αν τα υπολείμματά της έχουν τυχαία κατανομή, τότε τα μόρια δεν είναι δυνατό να έχουν περισσότερες από μια περιοχές ικανές ώστε να δράσουν ως ζώνη σύζευξης, οπότε ο σχηματισμός πηκτής δεν είναι εφικτός (Belitz et al., 2004).

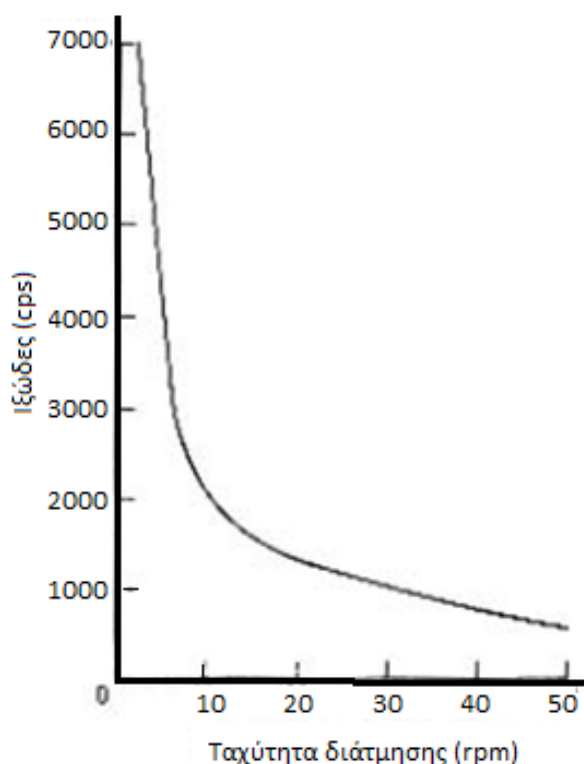
Οι παρασκευαστές καθορίζουν διαφορετικούς βαθμούς και ποιότητες κόμμεος γκουάρ, οι οποίες εξαρτώνται από το ιξώδες που αποδίδει μία συγκεκριμένη

συγκέντρωση και από το ρυθμό με τον οποίο το ιξώδες αυξάνεται σε σχέση με την αύξηση της συγκέντρωσης. Το κόμμι γκουάρ χαρακτηρίζεται και από την αμυλώδη γεύση του, η οποία κάποιες φορές θεωρείται αρνητική.



Σχ. 2.10. Δομική μονάδα κόμμεος γκουάρ.

Το κόμμι γκουάρ σχηματίζει ιδιαίτερως ιξώδη διαλύματα, το ιξώδες των οποίων εξαρτάται από την ταχύτητα διάτμησης και παρουσιάζει ψευδοπλαστικότητα (Σχ. 2.11).



Σχ. 2.11. Ιξώδες υδατικού διαλύματος κόμμεος γκουάρ 1% w/w στους 25°C σε συνάρτηση με την ταχύτητα διάτμησης (Belitz et al., 2004).

Το κόμμα γκουάρ χρησιμοποιείται σε μεγάλο εύρος εφαρμογών και το μόνο γεγονός που περιορίζει τη χρήση του είναι η ευαισθησία της δράσης του σε όξινα pH. Σε pH χαμηλότερα του 5, η αποτελεσματικότητά του μειώνεται πολύ γρήγορα, οπότε σε τέτοιες περιπτώσεις προτιμάται η χρήση της ξανθάνης.

Το κόμμα γκουάρ, σε υψηλές συγκεντρώσεις ($\approx 1\%$ w/w) είναι ιδιαίτερα θιξοτροπικό, δεν συμβαίνει όμως το ίδιο σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Είναι πιο διαλυτό από το κόμμα χαρουπιού, καθότι περιέχει μεγαλύτερο αριθμό διακλαδώσεων γαλακτόζης (Murayama et al., 1995). Επιπροσθέτως, εμφανίζει μεγαλύτερη σταθερότητα κατά τους κύκλους ψύξης-απόψυξης, λόγω της έλλειψης σχηματισμού πηκτής. Η ενζυμική υδρόλυση μερικών από τις πλευρικές αλυσίδες της γαλακτόζης δίνει τη δυνατότητα στο κόμμα γκουάρ να χρησιμοποιηθεί έναντι του κόμματος χαρουπιού.

Το κόμμα γκουάρ σε συνδυασμό με την καζεΐνη εμφανίζει ελαφρώς θιξοτροπική συμπεριφορά, σχηματίζοντας διφασικό σύστημα που περιέχει καζεϊνικά μικκύλια. Βρίσκει πολλές εφαρμογές λόγω της ιδιότητάς του να συγκρατεί δεμένες αιωρούμενες στο νερό ουσίες και να σταθεροποιεί γαλακτώματα. Το κόμμα γκουάρ χρησιμοποιείται ως πυκνωτικό μέσο, ως πρόσθετο και ως σταθεροποιητής σε σάλτσες dressing και παγωτά (συγκέντρωση $\approx 0,3\%$ w/w). Επίσης, μπορεί να προστεθεί στην κρέμα γάλακτος, σε ανακατεργασμένα τυριά και μείγματα κέικ, κονσερβοποιημένες τροφές κατοικίδιων ζώων, κονσερβοποιημένες σαλάτες, σιρόπια, πουτίγκες, κ.ά. (Gidley & Grant Reid, 2006).

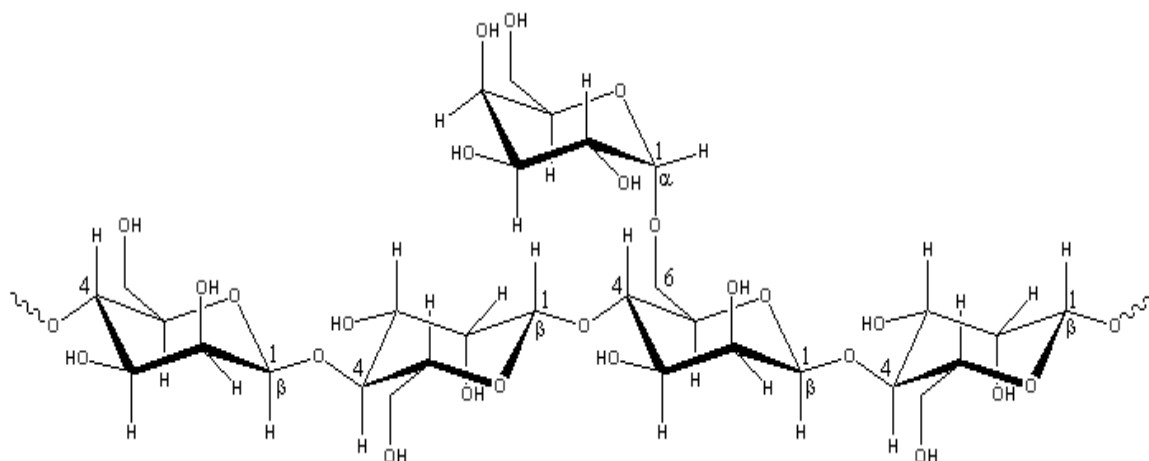
Η κατανάλωση κόμματος γκουάρ έχει αναφερθεί ότι παρουσιάζει οφέλη για την ανθρώπινη υγεία, όπως η ελάττωση του κινδύνου από καρδιαγγειακές παθήσεις, διαβήτη τύπου II και η βελτίωση της υγείας του πεπτικού συστήματος (Milani & Maleki, 2012).

2.2.3.4. Κόμμα χαρουπιού

Το κόμμα χαρουπιού (E 410), εν συντομία LBG, είναι το φυτικό κόμμα που παραλαμβάνεται από τους σπόρους του χαρουπιού (Belitz et al., 2004). Αυτοί προέρχονται από το αειθαλές δένδρο της χαρουπιάς που καλλιεργείται στην περιοχή της Μεσογείου. Ο μακρύς εδώδιμος, σαρκώδης λοβός που περιέχει τους σπόρους χρησιμοποιείται επίσης ως χορτονομή. Οι σπόροι χαρουπιού αποτελούνται από 30-33% περίβλημα, 23-25% φύτρο και 42-46% ενδοσπέρμιο. Αυτοί αλέθονται και το ενδοσπέρμιο αποχωρίζεται και χρησιμοποιείται όπως το αλεύρι από το γκουάρ. Το κόμμα χαρουπιού εμφανίζεται ως λευκή ή κιτρινόλευκη σκόνη. Το εμπορικό αλεύρι περιέχει (w/w): 88% γαλακτομαννάνη, 5% άλλους πολυσακχαρίτες, 6% πρωτεΐνη και 1% τέφρα.

Το κόμμα χαρουπιού είναι γαλακτομαννάνη, δηλαδή πολυσακχαρίτης υψηλού μοριακού βάρους, αποτελούμενος από μονάδες γαλακτόζης και μαννόζης σε συνδυασμό με γλυκοζιτικούς δεσμούς. Είναι διαλυτό σε θερμό και λιγότερο σε ψυχρό νερό, σχηματίζοντας αιώρημα σε pH μεταξύ 5,4 και 7,0, το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε πηκτή υπό ορισμένες συνθήκες (Arda et al., 2009).

Αναλυτικά, η γαλακτομαννάνη των σπόρων χαρουπιού είναι παρόμοια με αυτήν του κόμμεος γκουάρ: μια γραμμική αλυσίδα συνδεδεμένων, με 1→4 γλυκοζιτικούς δεσμούς, β-D-μαννοπυρανοζυλικών μονάδων, με α-D-γαλακτοπυρανοζυλικά μόρια, συνδεδεμένα με 1→6 γλυκοζιτικούς δεσμούς ως πλευρικές αλυσίδες. Η σύνθεσή της ποικίλει, αλλά συνήθως έχει περίπου 3,5 μονάδες μαννόζης για κάθε μία μονάδα γαλακτόζης, αν και ο αριθμός αυτός μπορεί να κυμαίνεται από 2,8 έως 4,9. Αυτό δείχνει ότι, αντί κάθε δεύτερο μόριο μαννόζης, όπως στο κόμμι γκουάρ, μόνο κάθε 4^ο ή 5^ο μόριο υποκαθίσταται στην 6-θέση από ένα μόριο γαλακτόζης (Belitz et al., 2004). Η δομή αυτή μπορεί να επηρεάσει τις ιδιότητες του κόμμεος χαρουπιού. Η ύπαρξη λιγότερης γαλακτόζης αυξάνει την ευελιξία των αλυσίδων, αλλά αυξάνει και την εκτατότητά τους. Η δομή επηρεάζει επίσης τις ιδιότητες ενυδάτωσης του κόμμεος χαρουπιού (Σχ. 2.12). Αυτή η δομή είναι παρόμοια με αυτήν του κόμμεος γκουάρ, ωστόσο η άνιση κατανομή της πλευρικής αλυσίδας την καθιστά λιγότερο διαλυτή και λιγότερο ιξώδη. Μπορεί να υποστεί μικρή διόγκωση σε θερμοκρασίες δωματίου, ενώ απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες, 60-90°C, για πλήρη ενυδάτωση (Gidley & Grant Reid, 2006).



Σχ. 2.12. Δομική μονάδα κόμμεος χαρουπιού.

Το κόμμι χαρουπιού χρησιμοποιείται σε ευρεία ποικιλία τροφίμων και σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές, χάρη στην ικανότητά του να σχηματίζει πολύ παχύρρευστα διαλύματα σε χαμηλή συγκέντρωση, η οποία είναι σχεδόν ανεπηρέαστη από τη θερμική επεξεργασία και το pH. Το αλεύρι σπόρων χαρουπιού χρησιμοποιείται ως πυκνωτικό, ως μέσο σύνδεσης και ως σταθεροποιητής στην κονσερβοποίηση κρέατος, σε σάλτσες dressing, λουκάνικα, μαλακά τυριά και παγωτά. Το κόμμι χαρουπιού επίσης βελτιώνει την ικανότητα δέσμευσης νερού σε ζύμες, ειδικά όταν χρησιμοποιείται αλεύρι χαμηλής περιεκτικότητας σε γλουτένη (Dakia et al., 2008).

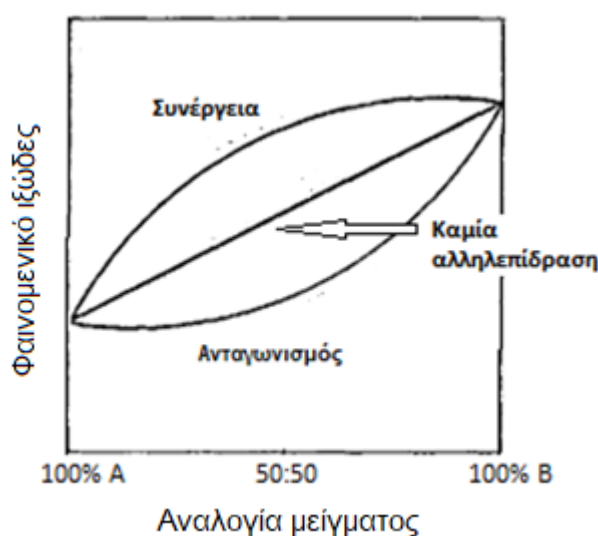
2.2.4. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ κύριων πολυσακχαριτών

Η συνδυασμένη χρήση των διαφορετικών σταθεροποιητών μπορεί να συμβάλει στη βελτίωση της υφής των τροφίμων, ακόμα και όταν χρησιμοποιείται η χαμηλότερη

συγκέντρωση σταθεροποιητών, λόγω της αλληλεπίδρασης αυτών (Doublier & Cuvelier, 2006).

Η αλληλεπίδραση μεταξύ των πολυσακχαριτών συνήθως αναφέρεται ως συνέργεια, εάν οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους του μείγματος αυτών και ως ανταγωνισμός, αν συμβαίνει το αντίθετο. Δεδομένου ότι τα διαλύματα πολυσακχαριτών, σε καθαρή ή σε μορφή μείγματος, εμφανίζουν μη νευτώνεια ρεολογική συμπεριφορά, ακόμη και σε χαμηλή συγκέντρωση, η ένταση της οποιασδήποτε συνεργιστικής ή ανταγωνιστικής επίδρασης μπορεί να εξαρτάται από το ρυθμό διάτμησης.

Στο Σχ. 2.13 φαίνονται οι πιθανές ρεολογικές συμπεριφορές μειγμάτων πολυσακχαριτών, σε σχέση με την αναλογία του μείγματος (Kaletunc-Gencer & Peleg, 1986).

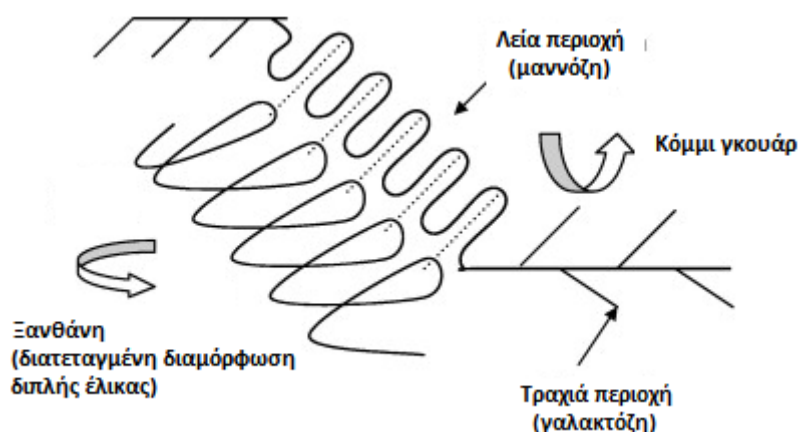


Σχ. 2.13. Πιθανή ρεολογική συμπεριφορά μειγμάτων πολυσακχαριτών σε σχέση με την αναλογία του μείγματος (Kaletunc-Gencer & Peleg, 1986).

2.2.4.1. Αλληλεπίδραση ξανθάνης- κόμμεος γκουάρ

Η ξανθάνη παρουσία γαλακτομαννάνων δίνει σε υδατικά αιωρήματα υψηλότερο ιξώδες από ότι η ξανθάνη μεμονωμένα και οι γαλακτομαννάνες μεμονωμένα. Στην περίπτωση του κόμμεος γκουάρ, του οποίου το μόριο έχει μεγάλο αριθμό διακλαδώσεων γαλακτόζης που εμποδίζουν την προσέγγιση των μορίων της ξανθάνης, δεν σχηματίζεται πηκτή, εντούτοις προκαλείται αισθητή αύξηση του ιξώδους (Kang & Pettitt, 1993).

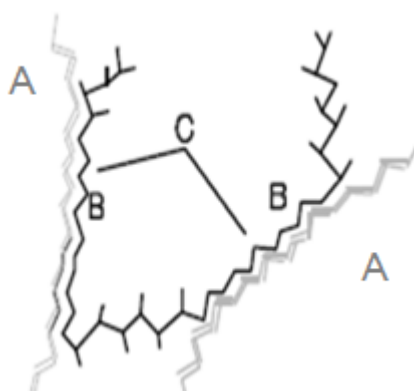
Το πρώτο μοντέλο προτάθηκε από τους Dea et al. (1972), οι οποίοι ανέφεραν ότι η διαμοριακή σύζευξη μπορεί να προκύψει μεταξύ της διατεταγμένης ραβδόμορφης διαμόρφωσης της ξανθάνης και μη ή ελλιπώς υποκατεστημένων περιοχών της αλυσίδας της μαννάνης. Έπειτα, οι Tako & Nakamura (1985) πρότειναν ένα μοντέλο που αναφέρει ότι οι πλευρικές αλυσίδες της ξανθάνης εισέρχονται σε παρακείμενες περιοχές του μη υποκατεστημένου «κορμού» γαλακτομαννάνης, η οποία υιοθετεί διαμόρφωση που προσομοιάζει με κορδέλα (Σχ. 2.14).



Σχ. 2.14. Συνεργιστική αλληλεπίδραση ξανθάνης-κόμμεος γκουάρ (Tako & Nakamura, 1985).

2.2.4.2. Αλληλεπίδραση ξανθάνης- κόμμεος χαρουπιού

Η ξανθάνη δεν είναι από μόνη της ένα πηκτικό μέσο. Ωστόσο, ο συνδυασμός ξανθάνης και κόμμεος χαρουπιού παράγει μια πηκτή και χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής για τα τρόφιμα. Η ξανθάνη σε συνδυασμό με το κόμμι χαρουπιού σχηματίζει θερμοαντιστρεπτές πηκτές (Khouryieh et al., 2015). Η συνέργεια αυτή της ξανθάνης είναι πιο έντονη με το κόμμι χαρουπιού, απ' ό τι με το κόμμι γκουάρ. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι τα τμήματα του μορίου των γαλακτομαννανών τα οποία δεν φέρουν διακλαδώσεις γαλακτόζης, σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με το μόριο της ξανθάνης (μικροκρυσταλλική ζώνη), οπότε σχηματίζονται συζεύξεις (ζώνες διασταύρωσης), που βοηθούν στη δημιουργία ισχυρού τρισδιάστατου πλέγματος και στο σχηματισμό πηκτής (Σχ. 2.15) (Kang & Pettitt, 1993). Η σημαντική διαφορά ανάμεσα στους βαθμούς αλληλεπίδρασης της ξανθάνης με τα κόμμεα γκουάρ και χαρουπιού φαίνεται να οφείλεται στη διαφορά μεταξύ των δύο γαλακτομαννανών ως προς το λόγο μαννόζης/γλυκόζης ($M:G \approx 1,8:1$, για το κόμμι γκουάρ και $M:G \approx 4:1$, για το κόμμι χαρουπιού) (Pinheiro et al., 2011).



Σχ. 2.15. Μοντέλο σύζευξης μορίου ξανθάνης (A) με μόριο κόμμεος χαρουπιού (B) (Kang & Pettitt, 1993).

Σε έρευνα του Pedersen (1980), όπου μελετήθηκε το ιώδες διαλυμάτων ξανθάνης, κόμμεος χαρουπιού και μειγμάτων αυτών, παρατηρήθηκε ότι όσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση της ξανθάνης τόσο υψηλότερο ήταν το ιώδες. Σε έρευνα των Higiro et al. (2006) προέκυψε γραμμική αύξηση του ιώδους με την αύξηση της συγκέντρωσης των ανωτέρω πολυσακχαριτών. Η ξανθάνη σε συνδυασμό με το κόμμι χαρουπιού βρέθηκε ότι αυξάνουν το ιώδες περισσότερο από ότι τα δύο κόμμεα μεμονωμένα.

2.2.4.3. Αλληλεπίδραση καραγενάνης-ξανθάνης

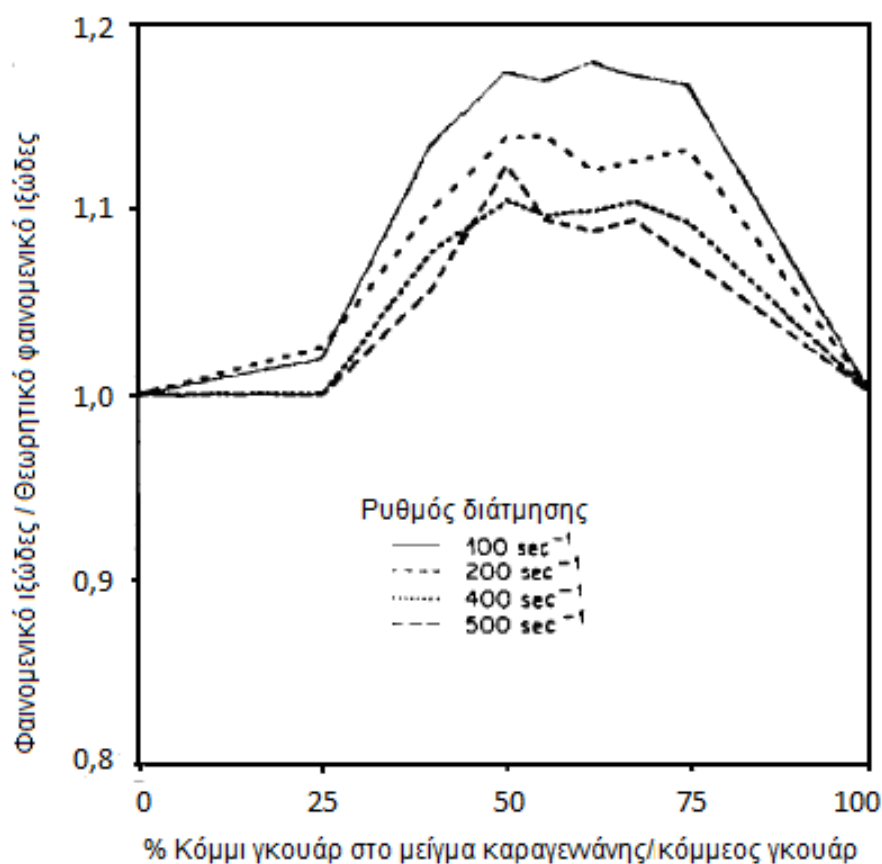
Η ξανθάνη και η καραγενάνη είναι αμφότεροι ανιονικοί πολυσακχαρίτες, οι οποίοι δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς σε συνδυασμό. Έρευνα των Christensen & Trudsoe (1980) σε πηκτές με συνδυασμό πολυσακχαριτών έδειξε ότι η προσθήκη ξανθάνης σε πηκτή κ-καραγενάνης οδήγησε σε περισσότερο μαλακές, συνεκτικές και ελαστικές πηκτές. Επιπλέον, οδήγησε σε ελάττωση της συναίρεσης. Ωστόσο, οι λειτουργικές ιδιότητες που παρουσιάζουν οι συγκεκριμένοι πολυσακχαρίτες είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για χρήση σε προϊόντα, όπως σάλτσες. Παρά το γεγονός ότι από μόνη της η ξανθάνη σε συνθήκες ψύξης/απόψυξης είναι σταθερή, συνδυασμοί της με κ-καραγενάνη βρέθηκε ότι δεν προσδίδουν σταθερότητα στα προϊόντα. Ο συνδυασμός καραγενάνης/ξανθάνης οδήγησε σε δείγματα απομίμησης τυριού τύπου Mozzarella με ελαττωμένη σκληρότητα και εκτατότητα από ότι αυτά με καραγενάνη μεμονωμένα (Jana et al., 2010).

Ο Boyd (2005) ανέφερε ότι η προσθήκη χαμηλών συγκεντρώσεων (<0,75% w/w) λ-καραγενάνης σε υδατικό διάλυμα ξανθάνης 1% w/w προκάλεσε μείωση στις ιξωδοελαστικές παραμέτρους, λόγω διαχωρισμού μικροφάσεων. Το ιξωδοελαστικό προφίλ έδειξε ότι η προσθήκη της καραγενάνης στο διάλυμα ξανθάνης μεταβάλλει τις συνολικές ιδιότητες από ασθενή πηκτή σε σύστημα πυκνού διαλύματος, που τυπικά θα είναι χαρακτηριστικό των διαλυμάτων της λ-καραγενάνης. Επομένως, υπάρχουν ενδείξεις ότι επικρατεί ανταγωνισμός μεταξύ της ξανθάνης και της καραγενάνης και όχι συνέργεια.

2.2.4.4. Αλληλεπίδραση καραγενάνης-κόμμεος γκουάρ

Έχει αναφερθεί ότι τα μείγματα κ-καραγενάνης με κόμμι γκουάρ παρουσιάζουν μικρότερη συνέργεια από αυτά με κόμμι χαρουπιού (Pinheiro et al., 2011, Murayama et al., 1995).

Στο Σχ. 2.16 παρουσιάζεται η επίδραση της προσθήκης καραγενάνης/κόμμεος γκουάρ στο ιώδες διαλυμάτων συγκέντρωσης 1% w/w σε pH 7. Η ύπαρξη της συνέργειας είναι εμφανής, αν και η μέγιστη επίδραση είναι λιγότερη από 20%. Προέκυψε πως συνεργιστική επίδραση παρουσιάζεται μόνο όταν η συγκέντρωση κόμμεος γκουάρ στο μείγμα καραγενάνης/κόμμεος γκουάρ είναι πάνω από ≈50% w/w, η οποία είναι μια κρίσιμη συγκέντρωση, μετά την οποία η επίδραση εξασθενεί. Αυτό που σαφώς φαίνεται στο Σχ. 2.16, είναι ότι η συνεργιστική επίδραση είναι πιο έντονη σε χαμηλές ταχύτητες διάτμησης. Σε pH 4 και υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, δεν εμφανίστηκε συνεργιστική δράση (Kaletunc-Gencer & Peleg, 1985).

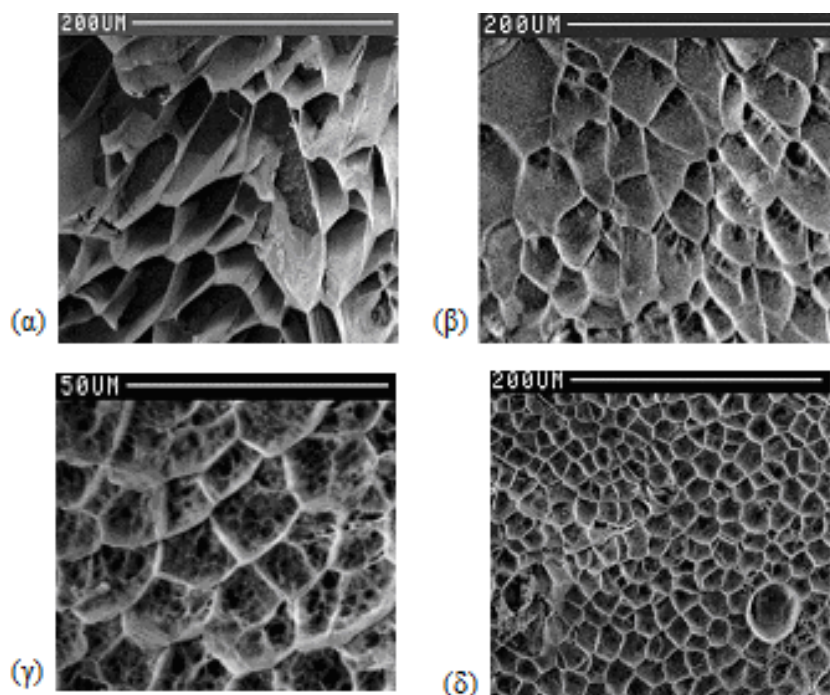


Σχ. 2.16. Επίδραση του συνδυασμού καραγενάνης/κόμμιος γκούαρ στο ιξώδες σε pH 7 (Kaletunc-Gencer & Peleg, 1985).

Οι Pinheiro et al. (2011) αναφέρουν ανταγωνιστική αλληλεπίδραση μεταξύ του κόμμιος γκούαρ και της κ-καραγενάνης, σε αιωρήματα συγκέντρωσης 1% w/w, σε αναλογίες μέχρι και 60:40 καραγενάνη/κόμμι γκούαρ, ενώ συνεργιστική αλληλεπίδραση εμφανίστηκε σε αιωρήματα με αναλογία των ανωτέρω πολυσακχαριτών σε επίπεδα 80:20.

2.2.4.5. Αλληλεπίδραση καραγενάνης-κόμμιος χαρουπιού

Η καραγενάνη αλληλεπιδρά συνεργιστικά με πολλά άλλα κόμμια στα τρόφιμα, και ιδίως με το κόμμι χαρουπιού, όπου αυξάνει την ισχύ του πλέγματος (Doublier & Cuneliev, 2006). Τα αποτελέσματα έρευνας των Dunstan et al. (2001) έδειξαν τις διαρθρωτικές αλλαγές στις πηκτές κ-καραγενάνης κατά την προσθήκη κόμμιος χαρουπιού (Σχ. 2.17). Όσο μειωνόταν η συγκέντρωση της κ-καραγενάνης, μειωνόταν και το μέγεθος της δομής της πηκτής. Η παρατηρούμενη μείωση έδειξε ότι η κ-καραγενάνη ήταν το κυρίαρχο δομικό συστατικό.



Σχ. 2.17. Μακροσκοπική δομή του συστήματος κ-καραγενάνης/LBG σε 0,01 M KCl, (α) 1% κ-καραγενάνη, (β) κ-καραγενάνη/LBG σε αναλογία 8:2, (γ) κ-καραγενάνη/LBG σε αναλογία 6:4, (δ) κ-καραγενάνη/LBG σε αναλογία 4:6 (Dunstan et al., 2001).

2.2.5. Αλληλεπιδράσεις πολυσακχαριτών-πρωτεϊνών ορού

2.2.5.1. Αλληλεπιδράσεις σε διαλύματα

Οι αλληλεπιδράσεις των πρωτεϊνικών μορίων με τα μόρια των πολυσακχαριτών στα συστήματα των τροφίμων έχουν καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη της δομής τους και στη φυσικοχημική τους σταθερότητα. Σε μικτά συστήματα βιοπολυμερών, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών μπορούν να διακριθούν σε αυτές που βασίζονται σε (Grinberg & Tolstoguzon, 1997):

- Αμοιβαία διαλυτότητα
- Θερμοδυναμική ασυμβατότητα
- Σχηματισμό συμπλόκων.

Σε πολύ υψηλή συγκέντρωση βιοπολυμερών, τα παρόμοια φορτισμένα βιοπολυμερή απωθούν το ένα το άλλο και το σύστημα καθίσταται ασταθές (διαχωρισμένο σε δύο ξεχωριστές φάσεις), φαινόμενο το οποίο είναι γνωστό ως θερμοδυναμική ασυμβατότητα. Η ασυμβατότητα λαμβάνει χώρα σε $pH > I.S.$ και σε υψηλή ιονική ισχύ (Grinberg & Tolstoguzon, 1997). Η θερμοδυναμική ασυμβατότητα των πρωτεϊνών με όλους τους τύπους πολυσακχαριτών, γίνεται πιο έντονη με την αύξηση της συγκέντρωσης αλάτων, πιθανώς λόγω της ενίσχυσης της αυτοοργάνωσης των πρωτεϊνών. Η αύξηση του ρυθμού συσσωμάτωσης των πρωτεϊνών συνεπάγεται ότι το νερό θα είναι κακός διαλύτης των πρωτεϊνών, αλλά θα είναι καλός διαλύτης των πολυσακχαριτών. Η κατάσταση αυτή ευνοεί την ασυμβατότητα μεταξύ των βιοπολυμερών. Η θερμοδυναμική ασυμβατότητα πρωτεϊνών/πολυσακχαριτών

παρατηρείται σε συνθήκες που αναστέλλουν τη συμπλοκοποίηση μεταξύ τους και που προωθούν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ μακρομορίων του ίδιου τύπου (π.χ. αυτοοργάνωση του εκάστοτε βιοπολυμερούς). Οι συνθήκες ασυμβατότητας εξαρτώνται από τη δομή και τη σύνθεση ενός συγκεκριμένου ζεύγους βιοπολυμερών. Η ασυμβατότητα μειώνεται με την ακόλουθη σειρά: πολυσακχαρίτες που περιέχουν καρβοξύλια > ουδέτεροι πολυσακχαρίτες > πολυσακχαρίτες που περιέχουν θεϊκές ομάδες (Grinberg & Tolstoguzov, 1997).

Υπό συγκεκριμένες συνθήκες, κάθε σύστημα πρωτεΐνης/πολυσακχαρίτη/νερού, διαχωρίζεται αυθόρμητα σε δύο υγρές φάσεις, ως αποτέλεσμα του διαχωρισμού φάσεων της πρωτεΐνης και του πολυσακχαρίτη. Οι συνθήκες οι οποίες απαιτούνται για το διαχωρισμό φάσεων ποικίλουν ανάλογα με τη δομή, τη σύνθεση, το μοριακό βάρος και τη διαμόρφωση των βιοπολυμερών (Grinberg & Tolstoguzov, 1997).

Σε μικτά συστήματα πρωτεϊνών/πολυσακχαριτών, ο διαχωρισμός φάσεων συμβαίνει συνήθως μέσω δύο διαφορετικών μηχανισμών (Tolstoguzov, 2006):

- Διαχωριστικός διαχωρισμός φάσεων (Segregative phase separation)
- Συζευκτικός διαχωρισμός φάσεων (Associative phase separation)

Ο διαχωριστικός διαχωρισμός φάσεων συμβαίνει, είτε λόγω ισχυρής ηλεκτροστατικής άπωσης (μεταξύ δύο φορτισμένων βιοπολυμερών), είτε λόγω πολύ υψηλού χωροταξικού αποκλεισμού (μεταξύ δύο ουδέτερων βιοπολυμερών). Σε αυτήν την περίπτωση, σε χαμηλή συγκέντρωση, δύο βιοπολυμερή μπορούν να συνυπάρχουν σε μία μόνο φάση, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις λαμβάνουν χώρα φαινόμενα διαχωρισμού φάσεων (Ye, 2008).

Ο συζευκτικός διαχωρισμός φάσεων, που είναι η συσσωμάτωση μεταξύ δύο αντίθετα φορτισμένων βιοπολυμερών (συνήθως λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων), οδηγεί στο διαχωρισμό φάσης, όπου μια φάση εμπλουτίζεται με δύο διαφορετικά βιοπολυμερή (συσσωμάτωση ή καθίζηση). Ο συζευκτικός διαχωρισμός φάσεων οδηγεί σε δύο διακριτές φάσεις, μία πλούσια σε βιοπολυμερή και μία δεύτερη φάση πλούσια σε διαλύτη (Ye, 2008).

Οι πρωτεΐνες και οι ανιονικοί πολυσακχαρίτες μπορούν δυνητικά να αλληλεπιδράσουν, σχηματίζοντας διαλυτά και αδιάλυτα σύμπλοκα. Ο σχηματισμός συμπλόκων πρωτεΐνης/πολυσακχαρίτη εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το φορτίο και η φύση των βιοπολυμερών, το pH, η ιονική ισχύς και η θερμοκρασία. Σε $pH < I.S.$ της πρωτεΐνης, γίνεται προεξέχον το καθαρό θετικό φορτίο της πρωτεΐνης, το οποίο θα αλληλεπιδρά με τον αρνητικά φορτισμένο πολυσακχαρίτη για να σχηματίσει σταθερά ηλεκτροστατικά σύμπλοκα. Σε $pH > I.S.$ της πρωτεΐνης, το καθαρό αρνητικό φορτίο της πρωτεΐνης θα τείνει να σχηματίζει σύμπλοκα με τους θετικά φορτισμένους πολυσακχαρίτες. Γενικά, όταν το pH είναι κοντά στο $I.S.$ της πρωτεΐνης, είναι περισσότερο πιθανό να σχηματιστούν ασθενέστερα σύμπλοκα, καθώς σε αυτό το εύρος pH το επιφανειακό φορτίο της πρωτεΐνης γίνεται σχεδόν μηδενικό (Grinberg & Tolstoguzov, 1997). Ωστόσο, ακόμα και σε $pH > I.S.$ των πρωτεϊνών, είναι δυνατόν να υπάρξουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πολυσακχαρίτη και των

τοπικά θετικά φορτισμένων ομάδων των πρωτεϊνών (Li et al., 2006). Επιπροσθέτως, οι πρωτεΐνες σε εκδιπλωμένη διαμόρφωση εκθέτουν πιο δραστικές θέσεις στη φάση του διαλύτη, έτσι έχουν περισσότερες πιθανότητες αλληλεπιδράσεων με πολυσακχαρίτες. Πολυσακχαρίτες που περιέχουν καρβοξυλικές ομάδες τείνουν να μην σχηματίζουν σύμπλοκα με τις σφαιρικές πρωτεΐνες σε $pH > I.S.$, αλλά πολυσακχαρίτες με ισχυρά φορτισμένες θεϊκές ομάδες μπορούν να σχηματίσουν διαλυτά σύμπλοκα σε τιμές pH πολύ υψηλότερες του $I.S.$ των πρωτεϊνών (van Aken, 2006). Συνήθως οι πρωτεΐνες και οι πολυσακχαρίτες με θεϊκές ομάδες (όπως π.χ. οι καραγενάνες), είναι πλήρως συμβατοί σε μεγάλο εύρος pH . Σε χαμηλές τιμές pH φαίνονται να είναι απολύτως συμβατοί, ενώ με την αύξηση του pH ενισχύεται η ασυμβατότητά τους. Το τελευταίο φαίνεται να είναι αποτέλεσμα του σχηματισμού διαλυτών συμπλόκων πρωτεΐνης/πολυσακχαριτών σε τιμές $pH > I.S.$ της πρωτεΐνης. Αυτό συμβαίνει κυρίως, λόγω σχηματισμού ιονικών ζευγών μεταξύ των ιονισμένων θεϊκών ομάδων του πολυσακχαρίτη και των αμινομάδων των πρωτεϊνών. Ωστόσο, κατά την αύξηση του pH , το φορτίο των πρωτεϊνών γίνεται περισσότερο αρνητικό. Έτσι οι ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της πρωτεΐνης και των πολυσακχαριτών με θεϊκές ομάδες, αυξάνονται και τα σύμπλοκα αποσυντίθενται. Αυτό οδηγεί σε ενίσχυση της ασυμβατότητας του συγκεκριμένου συστήματος με αύξηση του pH (Grinberg & Tolstoguzov, 1997).

Οι καραγενάνες και άλλοι ανιονικοί πολυσακχαρίτες προκαλούν συσσωμάτωση σε πρωτεΐνες γάλακτος όταν το pH του διαλύματος είναι χαμηλότερο από τα $I.S.$ των πρωτεϊνών. Η ικανότητα αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό πρωτεϊνικών μειγμάτων (Belitz et al., 2004). Η κ-καραγενάνη όταν προστίθεται σε γαλακτοκομικά προϊόντα αλληλεπιδρά με την β -Ig σε pH 5,5 ή χαμηλότερο, αλλά όχι σε pH 6 ή υψηλότερο. Όταν θερμαίνεται σε ουδέτερο pH , η β -Ig μετουσιώνεται και θα μπορούσε να καταστεί διαθέσιμη για την αλληλεπίδραση με την κ-καραγενάνη και να οδηγήσει σε σχηματισμό συμπλόκων (Stone & Nickerson, 2012, Fuente et al., 2004). Η βέλτιστη αναλογία προς σχηματισμό συμπλόκων WPI/κ-καραγενάνης βρέθηκε ίση με 12:1, ενώ το βέλτιστο pH βρέθηκε να είναι ίσο με 4,5, ενώ η προσθήκη NaCl προκαλεί διάσπαση των συμπλόκων αυτών (Stone & Nickerson, 2012). Σχετικά με την επίδραση μειγμάτων καραγενάνης/ξανθάνης, σε μείγματα γάλακτος/πολυσακχαριτών έχει βρεθεί ότι η συνεισφορά της κ-καραγενάνης στη μηχανική συμπεριφορά της ξανθάνης ήταν ασήμαντη, καθώς η ξανθάνη επέδειξε ανεξάρτητη συμπεριφορά (Thaibudom & Goff, 2003).

2.2.5.2. Αλληλεπιδράσεις σε πηκτές

Σε πηκτές πραγματικών τροφίμων, οι πρωτεΐνες και οι πολυσακχαρίτες συνυπάρχουν στο πλέγμα, επηρεάζουν τις συνολικές ιδιότητες των πηκτών και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη μικτών πηκτών με συγκεκριμένες ιδιότητες. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς σε πραγματικά τρόφιμα, ενώ έχουν κυρίως μελετηθεί σε μικτά συστήματα καθαρών ουσιών (Stone & Nickerson, 2012, Benichou et al., 2007, de Jong & van de Velde, 2007).

Κατά τη θέρμανση πρωτεϊνών ορού, αυτές μετουσιώνονται και σχηματίζουν πηκτές όταν η συγκέντρωσή τους είναι μεγαλύτερη της κρίσιμης για σχηματισμό πηκτής. Κατά τη θέρμανση διαλυμάτων μειγμάτων πρωτεϊνών ορού και πολυσακχαριτών, λαμβάνει χώρα ανταγωνισμός μεταξύ του σχηματισμού πηκτής και των διεργασιών διαχωρισμού φάσεων. Ο διαχωρισμός μικροφάσεων διακόπτεται κατά το σχηματισμό πηκτής, ενώ σταματά τελείως όταν η πηκτή σταθεροποιηθεί πλήρως (Li et al., 2006, Renard et al., 2006). Γενικά, οι πηκτές που σχηματίζονται κατά τη θέρμανση και ακολούθως ψύξη διαλυμάτων πρωτεϊνών ορού σε απομονωμένη μορφή (WPI) με πολυσακχαρίτες εμφανίζουν μικροδομή διαχωρισμού μικροφάσεων, οι οποίες με τη σειρά τους επηρεάζουν τις ρεολογικές ιδιότητες των πηκτών σε μεγάλες παραμορφώσεις. Ο διαχωρισμός φάσεων συνεπάγεται την αυξημένη συγκέντρωση πρωτεΐνης στην πρωτεϊνική φάση, το οποίο συμβάλλει στο σχηματισμό μικτής πηκτής με μικρότερη συγκέντρωση πρωτεΐνης από αυτήν που ήταν απαραίτητη για το σχηματισμό απλής πηκτής πρωτεϊνών ορού (Le et al., 2017). Για τις πηκτές συσσωματωμένων πρωτεϊνικών νηματίων, όπως είναι οι πηκτές που σχηματίζονται κατά τη θέρμανση και ακολούθως ψύξη διαλυμάτων πρωτεϊνών ορού, η αύξηση της έντασης διαχωρισμού μικροφάσεων σε όλο και μεγαλύτερες περιοχές επηρεάζει αρνητικά τον αριθμό των σχηματιζόμενων πρωτεϊνικών νημάτων, αλλά και το μέτρο ελαστικότητάς τους. Σε αυξημένες συγκεντρώσεις πολυσακχαριτών εμφανίζεται αντιστροφή φάσεων σε συνεχή πηκτή πολυσακχαρίτη, οπότε ο αριθμός των αποτελεσματικών πρωτεϊνικών νηματίων ελαττώνεται περαιτέρω. Σε υψηλή συγκέντρωση πολυσακχαρίτη, το πρωτεϊνικό πλέγμα παρουσιάζεται να είναι ασυνεχές, με μηδενικό αριθμό αποτελεσματικών πρωτεϊνικών νημάτων, το οποίο οδηγεί στο σχηματισμό υγρού προϊόντος (de Jong & van de Velde, 2007).

Οι ουδέτεροι πολυσακχαρίτες, όπως το κόμμι γκουάρ και το κόμμι χαρουπιού, δεν συμμετέχουν άμεσα στο πρωτεϊνικό δίκτυο και τείνουν να συγκεντρωθούν στην υδατική φάση εντός των πόρων (Laneuville & Turgeon, 2014). Το κόμμι γκουάρ και το κόμμι χαρουπιού συμμετέχουν σε διαχωριστικές αλληλεπιδράσεις με τις πρωτεΐνες ορού σε pH κοντά στο Ι.Σ. των πρωτεϊνών ορού. Οι διαχωριστικές αλληλεπιδράσεις, που αφορούν αλληλεπιδράσεις αποκλειόμενου όγκου, δεν μεταβάλλουν έντονα τη μετουσίωση πρωτεϊνών ορού, αλλά επιταχύνουν το σχηματισμό πρωτεϊνικών συσσωματωμάτων (Tolstoguzov, 2006).

Οι Tavares et al. (2005) ανέφεραν ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις κόμμεος γκουάρ (0,2% w/w) σε θερμικά σταθεροποιημένες πηκτές WPI με pH 7, το κόμμι γκουάρ διασπείρεται ως σφαιρίδια ενσωματωμένα στο πρωτεϊνικό πλέγμα, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (0,6% w/w) τα διασπαρμένα σφαιρίδια συνενώνονται και σχηματίζουν μία συνεχή φάση πλούσια σε πολυσακχαρίτη.

Οι Monteiro et al. (2005) έδειξαν ότι οι διαφορές στο μοριακό βάρος του κόμμεος χαρουπιού έχει σημαντική επίδραση στη μικροδομή της θερμικά σταθεροποιημένης πηκτής που σχηματίζεται από WPI σε pH 7. Η μεταβολή της αναλογίας πρωτεϊνών/κόμμεος χαρουπιού ή/και του μοριακού βάρους του κόμμεος χαρουπιού οδήγησε είτε σε ομοιογενή μείγματα, είτε σε συστήματα με διαχωρισμό φάσεων, τα

οποία είχαν τον πολυσακχαρίτη ταυτόχρονα διαλυμένο στη συνεχή φάση, αλλά και υπό μορφή διασκορπισμένων σταγονιδίων. Η παρουσία του κόμμεος χαρουπιού, το οποίο δεν έχει ικανότητα σχηματισμού πηκτής, στα μικτά συστήματα πρωτεϊνών ορού/πολυσακχαρίτη, προκάλεσε τη δημιουργία πηκτής σε συγκέντρωση πρωτεϊνών ορού 11% w/w, δηλαδή μικρότερη από το όριο που απαιτείται για το σχηματισμό πηκτής από τις πρωτεΐνες ορού μεμονωμένα. Σε υψηλότερη συγκέντρωση πρωτεϊνών, το κύριο αποτέλεσμα του κόμμεος χαρουπιού ήταν η ενδυνάμωση του πλέγματος. Ωστόσο, με την προσθήκη κόμμεος χαρουπιού με υψηλότερο μοριακό βάρος και με αύξηση της συγκέντρωσής του, το πρωτεϊνικό πλέγμα μεταβλήθηκε και άρχισε να χάνει ελαστικότητα, πιθανώς λόγω του σχηματισμού δομής με χαμηλότερη συνδεσιμότητα.

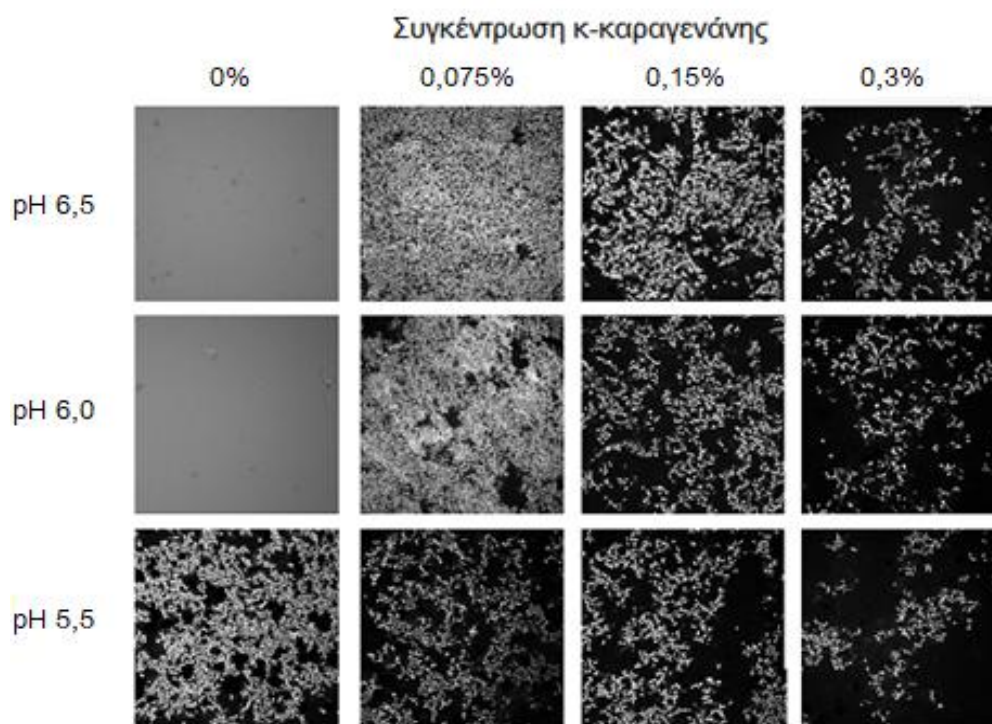
Σε έρευνα των Tavares & da Silva (2003), μελετήθηκε η ρεολογική συμπεριφορά των μικτών υδατικών διαλυμάτων WPI/γαλακτομαννανών υπό συνθήκες σχηματισμού πηκτής (θερμική σταθεροποίηση), σε ουδέτερο pH και σε pH κοντά στο Ι.Σ. των πρωτεϊνών ορού. Η παρουσία των ουδέτερων πολυσακχαριτών είχε σημαντική επίδραση στο σχηματισμό και την εξωδοελαστική συμπεριφορά των πηκτών, η οποία επηρεάστηκε από τη δομική οργάνωση του πρωτεϊνικού πλέγματος. Σε pH 7, οι γαλακτομαννάνες (κόμμι γκουάρ και κόμμι χαρουπιού) είχαν γενικά θετική επίδραση στο σχηματισμό πηκτής από το WPI. Υπό αυτές τις συνθήκες, το πρωτεϊνικό πλέγμα σχηματίζει συνεχή φάση που φιλοξενεί τις αλυσίδες πολυσακχαριτών, οι οποίες ενεργούν ως υλικά πλήρωσης του πρωτεϊνικού πλέγματος. Η ελάχιστη συγκέντρωση πρωτεϊνών για τη δημιουργία πηκτής, η θερμοκρασία και ο απαιτούμενος χρόνος προς σχηματισμό πηκτής ελαττώθηκαν με τη παρουσία των γαλακτομαννανών. Σε pH 5, προέκυψαν διαφορετικά ευρήματα, ως αποτέλεσμα της προσθήκης γαλακτομαννανών. Σε χαμηλή συγκέντρωση WPI, οι γαλακτομαννάνες είχαν επιζήμια επίδραση στο σχηματισμό του πρωτεϊνικού πλέγματος. Ωστόσο, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις WPI, η προσθήκη γαλακτομαννανών είχε είτε αμελητέο αποτέλεσμα, είτε ακόμα και θετική επίδραση στη διεργασία σχηματισμού πηκτής.

Έχει αναφερθεί ότι η θερμοκρασία ή ο χρόνος σχηματισμού θερμικά σταθεροποιημένης μικτής πηκτής πρωτεϊνών ορού σε pH 5,0-5,5 δεν επηρεάζεται από τους προστιθέμενους σταθεροποιητές, όπως η ξανθάνη (Bertrand & Turgeon, 2007), το κόμμι χαρουπιού (Tavares & da Silva, 2003) ή η κ-καραγενάνη (Eleya & Turgeon, 2000) και λαμβάνει χώρα κοντά στους 80°C.

Η κ-καραγενάνη είναι ένας ανιονικός πολυσακχαρίτης, επομένως μπορεί να διαμορφώσει ένα μικτό σύστημα με τις πρωτεΐνες ορού λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Λόγω των ισχυρών μοριακών έλξεων μεταξύ $-NH_3^+$ των πρωτεϊνών ορού και $-OSO_3^-$ της καραγενάνης (Dickinson, 1998) σε τιμές pH χαμηλότερες του Ι.Σ. των πρωτεϊνών, σχηματίζονται σύμπλοκα μεταξύ των βιοπολυμερών αυτών, τα οποία χρησιμεύουν για την προστασία έναντι της ελάττωσης διαλυτότητας των πρωτεϊνών ορού κατά τις διεργασίες θέρμανσης ή υψηλής πίεσης (Imeson, 2010), μέσω του αποκλεισμού των υδρόφοβων περιοχών των πρωτεϊνών από τον πολυσακχαρίτη (Dickinson, 1998). Συχνά, παρατηρείται δημιουργία διαλυτών συμπλόκων και σε τιμές

pH υψηλότερες του Ι.Σ. των πρωτεϊνών, λόγω της ύπαρξης θετικά φορτισμένων σημείων στην επιφάνεια των πρωτεϊνών. Επιπροσθέτως, η κ-καραγενάνη είναι ικανή να σχηματίζει πηκτές κατά την ψύξη (Arda et al., 2009). Η κ-καραγενάνη υφίσταται μια θερμική μετάβαση έλικας-σπειρώματος, όπου σε υψηλές θερμοκρασίες οι αλυσίδες υπάρχουν ως τυχαία σπειρώματα. Κατά την ψύξη οι αλυσίδες επαναπροσανατολίζονται σε μια πιο διατεταγμένη διαμόρφωση, που έχει αναφερθεί ότι αποτελείται είτε από διπλές έλικες, είτε από συσσωματωμένα ελικοειδή διμερή. Η επακόλουθη πλευρική σύζευξη παρουσία συγκεκριμένων ιόντων σε διαλύματα οδηγεί στο σχηματισμό μεγαλύτερων συσσωματωμάτων, ενώ υπό συνθήκες σχηματισμού πηκτής οδηγεί σε δίκτυο που αποτελείται από ζώνες διακλάδωσης (Stone & Nickerson, 2012).

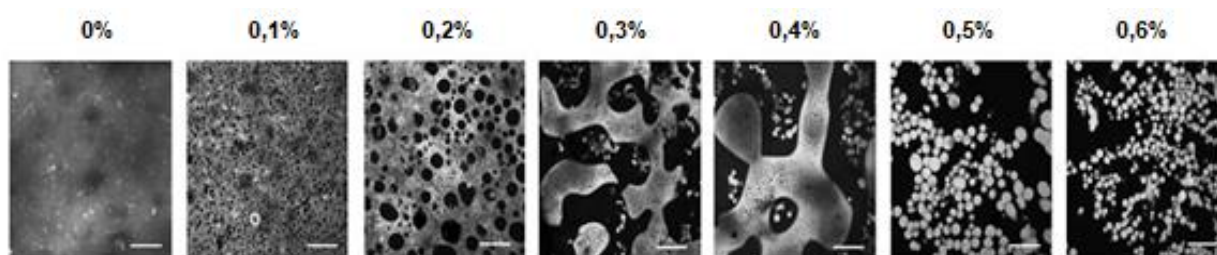
Η θέρμανση μειγμάτων WPI/κ-καραγενάνης προκαλεί σχηματισμό πηκτής και διαχωρισμό φάσεων. Σε έρευνα των Çakir et al. (2012) αναφέρεται ότι πηκτές πρωτεϊνών ορού γάλακτος σε pH 6,0 και 6,5 εμφανίζουν ομοιογενή πλέγματα (Σχ. 2.18). Σε pH 5,5, σε καθεστώς διαχωρισμού μικροφάσεων, σχηματίζεται σωματιδιακό πλέγμα. Η προσθήκη κ-καραγενάνης (0,075% w/w) σε WPI προκαλεί μικρό βαθμό διαχωρισμού φάσεων στις πηκτές, με αποτέλεσμα την τράχυνση του πρωτεϊνικού δικτύου και ελάττωση της σκληρότητας των πηκτών.



Σχ. 2.18. Μικροδομή μικτών συστημάτων πηκτών WPI και κ-καραγενάνης σε σχέση με το pH (ολική επιφάνεια εικόνων 212 × 212 μm) (Çakir et al., 2012).

Σε παρόμοια συστήματα πηκτών WPI/κ-καραγενάνης με υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες (13% w/w), βρέθηκε ότι η συνέχεια της πρωτεϊνικής φάσης εξαφανίστηκε και το πλέγμα αντιστράφηκε, αποτελώντας πλέον συνεχές πλέγμα πολυσακχαρίτη,

όπου σφαιρικές μικροπεριοχές πρωτεϊνών ορού βρέθηκαν ενσωματωμένες σε μια συνεχή φάση κ-καραγενάνης, πιθανώς λόγω του διαχωρισμού φάσεων πριν το σχηματισμό της πρωτεϊνικής πηκτής. Οι διαχωριστικές αλληλεπιδράσεις εκκένωσης φάνηκαν να αυξάνονται με την αύξηση της περιεκτικότητας της κ-καραγενάνης, με αποτέλεσμα το σχηματισμό πυκνότερων πρωτεϊνικών μικροπεριοχών μικρότερου κλάσματος όγκου (Çakir & Foegeding, 2011). Στο Σχ. 2.19 παρουσιάζεται η μικροδομή μικτών πηκτών WPI (13% w/w) και κ-καραγενάνης (σε 100 mM NaCl), σε σχέση με τη συγκέντρωση πολυσακχαρίτη, όπως μελετήθηκε με τη βοήθεια συνεστιακής μικροσκοπίας σάρωσης (CSLM).



Σχ. 2.19. Μικροδομή πηκτών WPI/κ-καραγενάνης. Η γραμμή κλίμακας αντιστοιχεί σε 50 μm (Çakir & Foegeding, 2011).

Σε θερμικά σταθεροποιημένες πηκτές γαλακτωμάτων β -Ig που παρασκευάστηκαν με θέρμανση υπό διάτμηση (pH 5,0), η καρραγενάνη (1% w/w) οδήγησε σε δείγματα που είχαν συσσωρευμένα διακριτά πρωτεϊνικά συσσωματώματα που περιβάλλονται από υδατική φάση που περιείχε τον πολυσακχαρίτη. Αυτές οι μικτές πηκτές παρουσίασαν διαχωρισμό μικροφάσεων, που δεν μεταβλήθηκε από την επίδραση της διάτμησης (Eleya et al., 2006).

Σε εύρος pH 5-7, η συμπεριφορά της β -Ig και της κ-καραγενάνης, κατά το σχηματισμό πηκτής και κατά την τήξη, βρέθηκε να αντιστοιχεί στη συμπεριφορά μικτών συστημάτων, υποδηλώνοντας ότι σχηματίστηκαν πηκτές υπό καθεστώς διαχωρισμού φάσεων. Αντιθέτως, σε pH 4,0, η μικτή πηκτή παρουσίασε ιδιόμορφη συμπεριφορά, παρόμοια με εκείνη της καθαρής πηκτής β -Ig. Η παρουσία της κ-καραγενάνης έγινε εμφανής μόνο από τη σημαντική αύξηση της ισχύος της πρωτεϊνικής πηκτής. Σε αυτό το pH, κάτω από το Ι.Σ. της β -Ig, οι ηλεκτροστατικές ελκτικές δυνάμεις μεταξύ της β -Ig και της κ-καραγενάνης ήταν σημαντικές. Τα δύο βιοπολυμερή αλληλεπιδράσαν και στη συνέχεια σχημάτισαν ένα μικτό πήγμα, με συνεχή δομή δικτύου (Eleya & Turgeon, 2000).

Η ανάμειξη πρωτεϊνών ορού με την ξανθάνη μπορεί να μεταβάλει τις ιδιότητες σχηματισμού θερμικά σταθεροποιημένης πηκτής από τις πρωτεΐνες ορού. Έχει αναφερθεί ότι παρουσιάζει συνεργιστική και ανταγωνιστική επίδραση ανάλογα με το pH, την προσθήκη αλατιού, την ταχύτητα θέρμανσης και την έκταση της μετουσίωσης των πρωτεϊνών ορού. Σε pH υψηλότερα του Ι.Σ., οι μη μετουσιωμένες πρωτεΐνες ορού είναι συμβατές με την ξανθάνη και σχηματίζουν αναμείξιμα διαλύματα. Ωστόσο,

διαχωρισμός φάσεων παρατηρείται όταν μετουσιωμένες πρωτεΐνες ορού αναμειγνύονται με την ξανθάνη, πιθανώς λόγω των απωστικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των κατά κύριο λόγο αρνητικά φορτισμένων πρωτεϊνών ορού και της ανιονικής ξανθάνης, οδηγώντας σε χωροταξικό αποκλεισμό των πρωτεϊνών και τη συσσωμάτωσή τους (Laneuville & Turgeon, 2014, Bertrand & Turgeon, 2007, Euston et al., 2002, Bryant & McClements, 2000). Οι Sanchez et al. (1997) παρατήρησαν συνεργιστική δράση της ξανθάνης σε $\text{pH} \geq 7$ κατά την προσθήκη μικρής συγκέντρωσης (έως 0,1% w/w) σε WPI, ενώ ανταγωνιστική δράση σε $\text{pH} < 6,5$ και σε υψηλές συγκεντρώσεις (0,2 και 0,5% w/w). Οι Bertrand & Turgeon (2007) παρατήρησαν συνεργιστική δράση της ξανθάνης σε χαμηλές συγκεντρώσεις (έως 0,06% w/w) στο σχηματισμό πηκτής από WPI σε pH 6,5 και 6,0, ενώ ανταγωνιστική δράση σε pH 5,5. Ο ανταγωνισμός αποδόθηκε στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις της ξανθάνης με τις πρωτεΐνες ορού, οι οποίες ήταν περιορισμένης φύσεως και το καθαρό αποτέλεσμα ήταν διαχωρισμός φάσεων λόγω αποκλεισμού. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ελαττώνονται στην περίπτωση που οι πρωτεΐνες ορού είναι μετουσιωμένες και συσσωματωμένες, λόγω της αύξησης του όγκου ή του μεγέθους των πρωτεϊνών. Το φαινόμενο αυτό αποδυνάμωσε τις πηκτές μέσω της ελάττωσης της συνδεσιμότητας των πρωτεϊνικών συσσωματωμάτων. Οι Li et al. (2006) μελέτησαν τη ρεολογική συμπεριφορά μικτών πηκτών ξανθάνης με WPI (σε pH 7) σε μεγάλες παραμορφώσεις και παρατήρησαν ότι η θερμοκρασία σχηματισμού πηκτής ελαττώθηκε με την προσθήκη ξανθάνης και ότι η τάση θραύσης ελαττωνόταν με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης σε συγκεντρώσεις ξανθάνης $\leq 0,2\%$ w/w, ενώ αντίθετα αυξανόταν με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ξανθάνης (0,5 και 1,0% w/w).

Σχετικά με τη συμπεριφορά των μειγμάτων ξανθάνης/καραγενάνης, έχει αναφερθεί ότι τα δείγματα απομίμησης τυριού τύπου Mozzarella με μείγμα των δύο ανιονικών πολυσακχαριτών ήταν πιο μαλακά και λιγότερο εκτατά από εκείνα που περιείχαν караγενάνη μεμονωμένα (Jana et al., 2010).

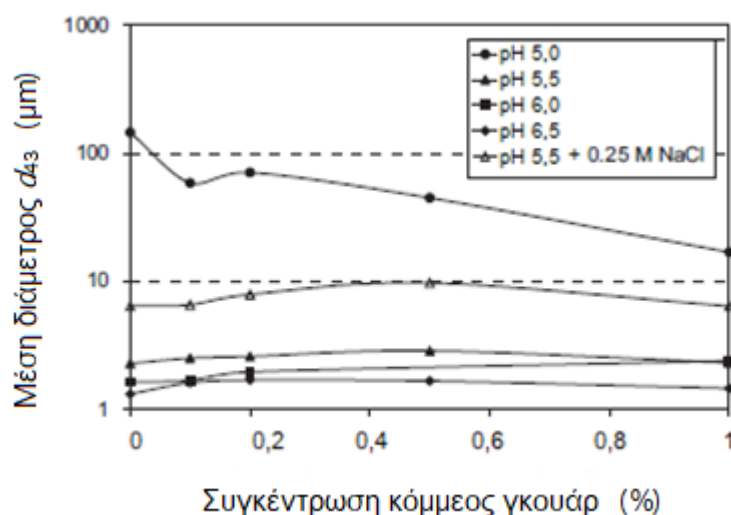
2.2.5.3. Αλληλεπιδράσεις πολυσακχαριτών-πρωτεϊνών γάλακτος στη διεπιφάνεια νερού-ελαίου

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυσακχαριτών και των πρωτεϊνών σε οποιαδήποτε σύνθεση γαλακτώματος παίζουν σημαντικό ρόλο στη μεταβολή της διεπιφανειακής συμπεριφοράς και της σταθερότητας των κολλοειδών τροφίμων. Οι πρωτεΐνες, που είναι επιφανειοδραστικές, μπορούν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό και τη σταθεροποίηση γαλακτωμάτων παρουσία πολυσακχαρίτη, ενώ αλληλεπιδρούν μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ή υδρόφοβων δεσμών (Dickinson, 2003). Από την άλλη πλευρά, οι πολυσακχαρίτες που είναι υδρόφιλοι γενικά παραμένουν στην υδατική φάση, βοηθώντας έτσι στον έλεγχο των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων της υδατικής φάσης, όπως μέσω της αύξησης του ιξώδους, του σχηματισμού πηκτής και της δράσης τους ως σταθεροποιητικών παραγόντων (Bouyer et al., 2012). Ωστόσο, κάποιοι πολυσακχαρίτες έχουν την ικανότητα

προσρόφησης στη διεπιφάνεια ελαίου-νερού, ώστε να θεωρηθούν ικανοί γαλακτωματοποιητές, ενώ ταυτόχρονα σταθεροποιώντας και το γαλάκτωμα (Dickinson, 2003).

Τα κόμμεα γκουάρ και χαρουπιού, ως ουδέτεροι πολυσακχαρίτες δεν θα αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με τις προσροφημένες πρωτεΐνες στη διεπιφάνεια, αλλά έχει αναφερθεί ότι επιδεικνύουν κάποια ασθενή και αναστρέψιμη επιφανειακή δραστηριότητα (Dickinson, 2003, Garti, 1999, Garti & Reichman, 1993) και σταθεροποιούν γαλακτώματα μέσω μηχανισμών στερεοχημικής σταθεροποίησης (steric stabilization) (Chung et al., 2013, Wu et al., 2009, Nor Hayati et al., 2009). Μείγματα πρωτεϊνών γάλακτος και πολυσακχαριτών σε συνθήκες διαχωριστικών αλληλεπιδράσεων μπορούν να οδηγήσουν σε ανταγωνιστική προσρόφηση στη διεπιφάνεια νερού-ελαίου (Benichou et al., 2007).

Η συνδυαστική προσθήκη καζεϊνικών αλάτων και κόμμεος γκουάρ σε γαλακτώματα έχει αποδειχθεί ότι οδηγεί σε διαφορετικά συστήματα, ανάλογα με τη συγκέντρωση των συστατικών. Ειδικότερα, σε χαμηλές συγκεντρώσεις προκύπτουν μονοφασικά συστήματα, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις καζεϊνικού νατρίου και κόμμεος γκουάρ (2 και 0,3% w/w, αντίστοιχα) επέρχεται πλήρης διαχωρισμός φάσεων, λόγω κροκίδωσης εκκένωσης. Στο Σχ. 2.20 παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το pH (από 5,0 σε 6,5) ελαττώνεται η μέση διάμετρος των λιποσφαιρίων σε γαλακτώματα σταθεροποιημένα από καζεϊνικό νάτριο και κόμμι γκουάρ, μέχρι συγκεντρώσεως κόμμεος γκουάρ 0,5%. Κατά την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης κόμμεος γκουάρ σε όλα τα pH παρατηρήθηκε μείωση στη μέση διάμετρο λιποσφαιρίων, λόγω της αύξησης του ιζώδους της συνεχούς φάσης. Σε pH 5 παρατηρήθηκε μείωση της διαμέτρου λιποσφαιρίων με την παρουσία του κόμμεος γκουάρ (Neirynck et al., 2007).



Σχ. 2.20. Μέση διάμετρος λιποσφαιρίων γαλακτώματος 0,3% καζεϊνικού νατρίου σε συνάρτηση με την προσθήκη κόμμεος γκουάρ σε διαφορετικά pH (Neirynck et al., 2007).

Πρόσφατες έρευνες επικεντρώνονται στον τρόπο με τον οποίο τα μόρια πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών μπορούν να συζευχθούν με ομοιοπολικούς δεσμούς. Οι φορτισμένοι πολυσακχαρίτες, όπως η ξανθάνη και οι καραγενάνες, μπορούν να αντιδράσουν με τις πρωτεΐνες ορού που έχουν καλύψει την επιφάνεια σταγονιδίων ελαίου, το οποίο οδηγεί σε ισχυρή σταθεροποίηση των γαλακτωμάτων (Ye, 2008). Σε pH κοντά στο Ι.Σ. των πρωτεϊνών ορού, αυτές οι συζεύξεις χρησιμοποιήθηκαν υπό ορισμένες συνθήκες για τη βελτίωση της κολλοειδούς σταθερότητας και της διεπιφανειακής δομής των πρωτεϊνών (Stone & Nickerson, 2012, Benichou et al., 2007, Gu et al., 2005). Η ξανθάνη δεν έχει επιφανειακή δραστηριότητα (Bouyer et al., 2012) και είναι γνωστό ότι προκαλεί κροκίδωση εντονότερη εκκένωσης, εξαιτίας του μεγάλου υδροδυναμικού της όγκου, οπότε και τείνει να αποκλειστεί από τα κενά μεταξύ λιποσφαιρίων (Euston et al., 2002). Η επίδραση της προσθήκης ξανθάνης στις ιδιότητες γαλακτωμάτων σταθεροποιημένων από πρωτεΐνες ορού σε απομονωμένη μορφή (WPI) μελετήθηκε από τους Sun et al. (2007). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη ξανθάνης δεν προκάλεσε μεταβολές στην κατανομή του μεγέθους λιποσφαιρίων, ενώ επηρέασε δραστικά τη μικροδομή, τη σταθερότητα, το ιξώδες και την οξειδωτική σταθερότητα των γαλακτωμάτων.

Η προσθήκη ξανθάνης κατά την ομογενοποίηση γαλακτωμάτων με καζεϊνικό νάτριο βρέθηκε ότι δεν είχε σημαντική επίδραση στο μέσο μέγεθος σταγονιδίων ελαίου και στη συγκέντρωση προσροφημένης πρωτεΐνης. Διαπιστώθηκε ότι τα γαλακτώματα που σχηματίστηκαν με 3% καζεϊνικό νάτριο απουσία ξανθάνης είχαν εκτεταμένη κροκίδωση που οδήγησε σε πολύ χαμηλή σταθερότητα. Η προσθήκη χαμηλών ποσοτήτων ξανθάνης (0,2% w/w) προκάλεσε κροκίδωση εκκένωσης των σταγονιδίων που οδήγησε σε μεγάλη μείωση στη σταθερότητα και το μακροσκοπικό διαχωρισμό φάσεων. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ξανθάνης βελτιώθηκε η σταθερότητα του γαλακτώματος, λόγω του σχηματισμού ενός δικτύου κροκιδωμένων σταγονιδίων (Hemar et al., 2001).

Η ανιονική κ-καραγενάνη θεωρείται μη προσροφητική στη διεπιφάνεια (Bouyer et al., 2012), αλλά μπορεί να αλληλεπιδράσει άμεσα με τις προσροφημένες πρωτεΐνες στην επιφάνεια των λιποσφαιρίων (Stone & Nickerson, 2012, Gu et al., 2005).

Τα γαλακτώματα που σταθεροποιούνται από πρωτεΐνες ορού σε φυσική διαμόρφωση με ταυτόχρονη θέρμανση παρουσιάζουν έντονη κροκίδωση (Dickinson & Parkinson, 2004, McClements, 2004, Euston, 2002, Monahan et al., 1996). Η κροκίδωση των σταγονιδίων ελαίου έχει βρεθεί ότι οφείλεται σε μη ομοιοπολικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις των πρωτεϊνών ορού σε γειτονικά σταγονίδια ελαίου που ενισχύεται από το σχηματισμό δισουλφιδικών δεσμών (Monahan et al., 1996). Η σταθερότητα των θερμασμένων γαλακτωμάτων που σταθεροποιήθηκαν από πρωτεΐνες ορού επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου του pH και της ιονικής ισχύος τους, καθώς και της παρουσίας άλλων πρωτεϊνών γάλακτος, γαλακτωματοποιητών ή σταθεροποιητών (πολυσακχαρίτες).

Οι Euston et al. (2002) ανέφεραν ότι σε θερμασμένα γαλακτώματα (pH 7), η παρουσία ξανθάνης ή κ-καραγενάνης ενίσχυσε τη συσσωμάτωση σταγονιδίων ελαίου που ήταν σταθεροποιημένα από πρωτεΐνες ορού, η οποία οφειλόταν στην κροκίδωση εκκένωσης που προκλήθηκε από τον πολυσακχαρίτη. Η κ-καραγενάνη προκάλεσε ελάττωση της σταθερότητας των γαλακτωμάτων σε μικρότερο βαθμό από ότι η ξανθάνη. Βρέθηκε ότι σε pH 7, η κ-καραγενάνη μπορεί να αλληλεπιδράσει με τα μετουσιωμένα πρωτεϊνικά μόρια, αλλά όχι με αυτά που βρίσκονταν σε φυσική διαμόρφωση.

Μελέτες της επίδρασης των ανιονικών πολυσακχαριτών, όπως της ξανθάνης στο σχηματισμό πηκτής γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού, έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι σχηματίζονται σύμπλοκα, κάτω από το Ι.Σ. των πρωτεϊνών, κάτι το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υποκατάστατων λίπους. Σε γαλακτώματα με πρωτεΐνες ορού και ξανθάνη ή μείγμα αυτής με κόμμι χαρουπιού, η μέση διάμετρος σταγονιδίων λίπους ήταν μεγαλύτερη από 100 μm (Owens et al., 2018).

Σε pH 7 και χαμηλή ιονική ισχύ, δοκιμές θερμικής σταθερότητας γαλακτωμάτων σταθεροποιημένων με WPI ή πρωτεΐνες ορού εκτεταμένης υδρόλυσης (WPH) που περιείχαν ξανθάνη ή κόμμι γκουάρ, έδειξαν ότι αυτά κροκιδώθηκαν. Η κροκίδωση εκκένωσης των σταγονιδίων ελαίου δεν οδήγησε στη συσσωμάτωση τους κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Αντίθετα, το μέγεθος των σταγονιδίων ελαίου που σχηματίστηκαν από το WPH αυξήθηκε κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας, υποδεικνύοντας ότι είχε λάβει χώρα συγχώνευση των σταγονιδίων. Η συσσωμάτωση κατά τη θέρμανση ενισχύθηκε σημαντικά με την αυξανόμενη συγκέντρωση πολυσακχαρίτη στα γαλακτώματα έως 0,12% και 0,20% w/w για την ξανθάνη και το κόμμι γκουάρ, αντίστοιχα. Τα πεπτίδια στα γαλακτώματα με WPH σχημάτισαν ασθενέστερες και πιο χαλαρές και ευκίνητες διεπιφανειακές δομές από αυτές που σχηματίστηκαν από τις μη υδρολυμένες πρωτεΐνες ορού. Συνεπώς, η έλλειψη ηλεκτροστατικής και στερεοχημικής απώθησης είχε ως αποτέλεσμα τη συγχώνευση των κροκιδωμένων σταγονιδίων κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Με την προσθήκη αυξανόμενης συγκέντρωσης ξανθάνης ή κόμμεος γκουάρ (0,2-1% w/w), η έκταση της συγχώνευσης μειώθηκε σταδιακά, λόγω του υψηλού ιξώδους της υδατικής φάσης (Ye & Singh, 2006).

2.3. Ανακατεργασμένα τυριά

2.3.1. Κατηγορίες ανακατεργασμένων τυριών

Ο Κώδικας Τροφίμων και Ποτών ορίζει ότι ανακατεργασμένα τυριά (processed cheese) ή τηγμένα τυριά (fromage fondu, Schmelzkäse) και ανακατεργασμένα τυριά με αλοιφώδη υφή (spreadable processed cheese) ή τηγμένα τυριά με αλοιφώδη υφή χαρακτηρίζονται τα προϊόντα που παρασκευάζονται με άλεση, ανάμειξη, τήξη και γαλακτωματοποίηση διαφόρων ειδών τυριών με θέρμανση και προσθήκη γαλακτωματοποιητών και με ή χωρίς την προσθήκη προϊόντων γάλακτος και/ή άλλων τροφίμων (ΚΤΠ, 2011).

Στον Πίνακα 2.4 δίνονται οι αντιστοιχίες του ελάχιστου λίπους, υπολογισμένου επί ξηρής ουσίας και του ελάχιστου ξηρού υπολείμματος, τόσο για τα ανακατεργασμένα τυριά όσο και για τα ανακατεργασμένα τυριά με αλοιφώδη υφή (ΚΤΠ, 2011).

Πίνακας 2.4. Ελάχιστο λίπος επί ξηρού και ελάχιστο ξηρό υπόλειμμα στα ανακατεργασμένα τυριά. Υπενθυμίζεται ότι η Νομοθεσία αλλάζει συνεχώς.

ΕΛΑΧΙΣΤΟ % ΛΙΠΟΣ ΕΠΙ ΞΗΡΟΥ	ΕΛΑΧΙΣΤΟ % ΞΗΡΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΑΝΑΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΤΥΡΙΩΝ	ΕΛΑΧΙΣΤΟ % ΞΗΡΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΑΝΑΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΤΥΡΙΩΝ ΜΕ ΑΛΟΙΦΩΔΗ ΥΦΗ
65	53	45
60	52	44
55	51	44
50	50	43
45	48	41
40	46	39
35	44	36
30	42	33
25	40	31
20	38	29

Τα ανακατεργασμένα τυριά παράγονται με ανάμειξη τεμαχίων φυσικών τυριών, διαφόρων τύπων και βαθμών ωρίμασης, με γαλακτωματοποιητές. Ακολουθεί θέρμανση του μείγματος υπό μερικό κενό, με συνεχή ανάδευση μέχρι επίτευξης ομογενοποιημένης μάζας. Εκτός των φυσικών τυριών, άλλα γαλακτοκομικά και μη συστατικά μπορούν να συμπεριληφθούν προαιρετικά στο μείγμα, όπως βούτυρο, κρέμα γάλακτος, σκόνη γάλακτος, σταθεροποιητές, αρωματικές και χρωστικές ύλες, συντηρητικά, νερό κ.ά.

Τα ανακατεργασμένα τυριά με αλοιφώδη υφή ή επαλειφόμενα ανακατεργασμένα τυριά, παρασκευάζονται με τρόπο παρόμοιο με των υπολοίπων τύπων ανακατεργασμένων τυριών. Μια κύρια διαφορά έγκειται στο ότι επιτρέπονται μεγαλύτερα ποσοστά υγρασίας με σκοπό να προσδώσουν αλοιφώδη υφή στο προϊόν. Ωστόσο, με τον ανωτέρω τρόπο υποβοηθείται η βακτηριακή δραστηριότητα, συνεπώς, οι θερμοκρασίες επεξεργασίας οφείλουν να είναι αρκετά υψηλές, ενώ το pH χαμηλό. Οι θερμοκρασίες επεξεργασίας κυμαίνονται από 87,8°C και άνω, μετά τη γαλακτωματοποίηση του μείγματος από αλκαλικά άλατα, ενώ οργανικά οξέα προστίθενται ώστε να ελαττωθεί το pH στο 5,2 ή και χαμηλότερα. Τα επαλειφόμενα ανακατεργασμένα τυριά συσκευάζονται συνήθως εν θερμώ, σε γυάλινα βάζα ή πλαστικά κυτία. Σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων των Η.Π.Α., τα επαλειφόμενα ανακατεργασμένα τυριά πρέπει να περιέχουν 44-60% υγρασία και $\geq 20\%$ λίπος γάλακτος (Guinee et al., 2004). Η συγγραφέας επιφυλάσσεται για την ενημέρωση της Νομοθεσίας.

Με βάση τα χαρακτηριστικά των ανακατεργασμένων τυριών και σύμφωνα με τις συνθήκες επεξεργασίας τους, μπορούν να καταταγούν σε διάφορες κατηγορίες. Στο εμπόριο κυκλοφορεί μια ευρεία ποικιλία ανακατεργασμένων τυριών, ενώ υπάρχουν απεριόριστες δυνατότητες να αυξηθούν ακόμη. Οι νομοθεσίες των διαφόρων χωρών αντιμετωπίζουν κατά διαφορετικό τρόπο το θέμα αυτό. Τα επιτρεπόμενα συστατικά εξαρτώνται από τον τύπο του προϊόντος, την κατηγορία και τη νομοθεσία της χώρας όπου παρασκευάζεται. Τα ανακατεργασμένα τυριά χαρακτηρίζονται από τη σύστασή τους, την περιεχόμενη υγρασία και τη συνεκτικότητά τους. Σύμφωνα με τα παραπάνω κριτήρια, μπορούν να διακριθούν σε τέσσερις κύριες κατηγορίες (Carić & Kaláb, 1993):

- Ανακατεργασμένα τυριά σε τεμάχια
- Ανακατεργασμένα παρασκευάσματα τυριών
- Επαλειφόμενα ανακατεργασμένα τυριά
- Παστεριωμένα με ανάμειξη τυριά.

Μία επιπλέον κατηγορία είναι εκείνη των υποκατάστατων ανακατεργασμένων τυριών, που βασίζεται κυρίως σε μείγματα από φυτικό λίπος και καζεΐνη.

Στον Πίνακα 2.5 παρατίθενται τα επιτρεπόμενα συστατικά για την παρασκευή ανακατεργασμένων τυριών, καθώς και ο ρόλος τους στο τελικό προϊόν (Guinee et al., 2004).

Πίνακας 2.5. Προαιρετικά επιτρεπόμενα συστατικά στην παρασκευή παστεριωμένων ανακατεργασμένων τυριών. Υπενθυμίζεται ότι η Νομοθεσία αλλάζει συνεχώς.

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ
Λίπος γάλακτος	Σταθεροποίηση της σύστασης Δημιουργία χαρακτηριστικού αρώματος και υφής	Κρέμα, άνυδρο λίπος γάλακτος, αφυδατωμένη κρέμα, βούτυρο
Πρωτεΐνες γάλακτος	Σταθεροποίηση σύστασης Συnergieούν στην κρεμοποίηση και στη διαμόρφωση του προϊόντος Συμβάλλουν στην υφή και στα ρεολογικά χαρακτηριστικά και χαρακτηριστικά τήξης	Καζεΐνη, καζεϊνικά άλατα, πρωτεΐνες ορού, συμπυκνωμένες πρωτεΐνες γάλακτος, σκόνη αποβουτυρωμένου γάλακτος
Βάση τυριού	Υποκατάστατο νεαρού τυριού Όμοια συμπεριφορά με πρωτεΐνες γάλακτος, συνεισφέρει στην υφή κατά τη διάρκεια της παρασκευής και στην υφή και τις ιδιότητες τήξης	Γενικά, υψηλής περιεκτικότητας άνυδρα στερεά γάλακτος (60% w/w) που έχουν υποστεί υπερδιήθηση και στα οποία έχει προστεθεί καλλιέργεια εκκίνησης και πυτιά
Γαλακτωματο- ποιητικά άλατα	Συμβάλλουν στο σχηματισμό φυσικοχημικά σταθερών προϊόντων	Γαλακτωματοποιητές: φωσφορικά άλατα νατρίου και άλατα κιτρικού νατρίου
Σταθεροποιητές	Παρέχουν επιθυμητή υφή και χαρακτηριστικά τήξης	Σταθεροποιητές: κόμμι χαρουπιού, κόμμι γκουάρ, ξανθάνη, καραγενάνη, CMC
Παράγοντες οξίνισης	Συnergieούν στον έλεγχο του pH του προϊόντος	Οργανικά οξέα τροφίμων π.χ. γαλακτικό, οξικό, κιτρικό, φωσφορικό οξύ
Αρωματικές ύλες	Παρέχουν άρωμα στα ανακατεργασμένα τυριά, ειδικά όπου χρησιμοποιούνται πολύ νεαρά τυριά, βάσεις τυριού και πρωτεΐνες γάλακτος	Ενζυμικά τροποποιημένο τυρί, καλλιέργεια εκκίνησης, εκχυλίσματα καπνού από ξύλο, καρυκεύματα
Γλυκαντικές ύλες	Αυξάνουν τη γλυκύτητα, ειδικά σε προϊόντα που προορίζονται για παιδιά	Σακχαρόζη, δεξτρόζη, σιρόπι καλαμποκιού, υδρολυμένη λακτόζη
Χρωστικές	Παρέχουν το επιθυμητό χρώμα	Αννάτο, πάπρικα, τεχνητές χρωστικές
Συντηρητικά	Εμποδίζουν την ανάπτυξη μυκήτων και παρατείνουν την εμπορική διάρκεια ζωής	Νισίνη, σορβικό κάλιο, προπιονικός εστέρας ασβεστίου ή νατρίου

Τα χαρακτηριστικά των διαφόρων κατηγοριών ανακατεργασμένων τυριών συνοψίζονται στον Πίνακα 2.6 (Guinee et al., 2004, Carić & Kaláb, 1993).

Πίνακας 2.6. Χαρακτηριστικά κατηγοριών ανακατεργασμένων τυριών.

Είδος προϊόντος	Συστατικά	Θερμοκρασίες επεξεργασίας (°C)	Χημική σύσταση	pH
Ανακατεργασμένα τυριά σε τεμάχια	Φυσικά τυριά, γαλακτωματοποιητές, NaCl, χρωστικές, νερό, άνυδρο λίπος γάλακτος, αφυδατωμένη κρέμα, αναστολείς μυκήτων, μπαχαρικά	71-85	≤43% υγρασία ≥47% λίπος επί ξηρού	≥5,3
Ανακατεργασμένα παρασκευάσματα τυριών	Όμοια με παραπάνω και γάλα, αποβουτυρωμένο γάλα, ορός, κρέμα, αλβουμίνη, οργανικά οξέα	79-85	≤44% υγρασία ≥23% λίπος επί ξηρού	≥5,0
Επαλειφόμενα ανακατεργασμένα τυριά	Όμοια με παραπάνω και προσθήκη κομμένων για συγκράτηση νερού	85-95	40-60% υγρασία ≥20% λίπος επί ξηρού	≥4,0
Παστεριωμένα με ανάμειξη τυριά	Τυρί, κρέμα, άνυδρο λίπος γάλακτος, αφυδατωμένη κρέμα, νερό, αλάτι, βελτιωτικές χρωστικές τροφίμων, μπαχαρικά και μυρωδικά, ουσίες αναστολής ανάπτυξης μυκήτων		≤43% υγρασία ≥47% λίπος επί ξηρού	
Υποκατάστατα ανακατεργασμένων τυριών	Καζεϊνικό νάτριο, καζεϊνικό ασβέστιο, φυτικό λίπος γαλακτωματοποιητές, αλάτι, τεχνητό άρωμα	79-85	≤44% υγρασία ≥23% λίπος επί ξηρού	5,8-5,9

2.3.2. Πλεονεκτήματα ανακατεργασμένων τυριών

Η επεξεργασία παραγωγής των ανακατεργασμένων τυριών αναπτύχθηκε από τους Ελβετούς Gerber και Stettler στις αρχές του 19^{ου} αιώνα. Αφορμή ήταν η ανάγκη για αύξηση της διάρκειας ζωής στα σκληρά και ημίσκληρα τυριά, με σκοπό την εξαγωγή τους (Spreer, 1998). Επομένως, με την παρασκευή των ανακατεργασμένων τυριών προσφέρονται σημαντικά οικονομικά και τεχνικά πλεονεκτήματα στη γαλακτοβιομηχανία, καθώς έχει βελτιωθεί και η δυναμική του μάρκετινγκ.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των ανακατεργασμένων τυριών σε σύγκριση με τα φυσικά τυριά είναι (Guinee et al., 2004, Spreer, 1998):

- Προσφέρουν απεριόριστη ποικιλία αρωμάτων, υφής και πρακτικότητας, όπως διατηρητότητα, ικανότητα τήξης, ικανότητα ροής και η κατανάλωσή τους εμφανίζεται ως αποτέλεσμα των διαφορετικών συνθηκών επεξεργασίας και συσκευασίας σε διαφορετικά μεγέθη και σχήματα.
- Είναι προϊόντα στα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν φυσικά τυριά τα οποία είναι ποιοτικά υποβαθμισμένα για διάφορους λόγους (όπως υπερωρίμαση) και με την επεξεργασία που λαμβάνει χώρα αποκτούν νέα μορφή και παρατείνεται ο χρόνος συντήρησής τους.
- Έχουν χαμηλότερο κόστος από τα φυσικά τυριά, καθώς χρησιμοποιούνται φυσικά τυριά για την παρασκευή τους μαζί με οικονομικότερα γαλακτοκομικά προϊόντα που δεν προέρχονται από τυρί.
- Δεν προσβάλλονται από μικροοργανισμούς ή έντομα, γιατί διατηρούνται σε συσκευασίες από πλαστικό ή μέταλλο, δεν παρουσιάζουν μεταβολή του βάρους τους κατά τη συντήρηση, αφού διατίθενται συνήθως σε μικρά τεμάχια με καθορισμένο βάρος και δεν αλλοιώνονται τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά, λόγω έλλειψης μικροβιακής χλωρίδας.
- Είναι προσαρμόσιμα στο εμπόριο έτοιμου και γρήγορου φαγητού.
- Έχουν σχετικά μεγάλη διάρκεια ζωής καθώς μπορούν να αποθηκευτούν για μήνες υπό ψύξη (παστεριωμένα) ή ακόμη και για χρόνια χωρίς ψύξη (αποστεριωμένα). Έτσι, μειώνεται το κόστος μεταφοράς και αποθήκευσής τους.
- Παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα ως προς το τελικό προϊόν λόγω της χρήσης καθορισμένων ποσοτήτων στις πρώτες ύλες.
- Είναι εύπεπτα, λόγω της διαλυτοποιημένης πρωτεΐνης που περιέχουν.

2.3.3. Πρώτες και βοηθητικές ύλες ανακατεργασμένων τυριών

2.3.3.1. Φυσικά τυριά

Τα φυσικά τυριά είναι προϊόντα ωρίμασης του τυροπήγματος που είναι απαλλαγμένο από το τυρόγαλα στον επιθυμητό κάθε φορά βαθμό και τα οποία παρασκευάστηκαν με την επενέργεια πυτιάς ή άλλων ενζύμων που δρουν ανάλογα σε γάλα νωπό ή παστεριωμένο (αγελάδος, προβάτου, κατσίκας, βουβάλου και μείγματα αυτών) ή σε μερικώς αποβουτυρωμένο γάλα ή σε μείγμα αυτών ή/και σε μείγματα αυτών με κρέμα γάλακτος (αφρόγαλα) (ΚΤΠ, 2011).

Σχεδόν όλα τα φυσικά τυριά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή ανακατεργασμένων τυριών. Τα συμβατικά ανακατεργασμένα τυριά παράγονται με τη χρήση φυσικών τυριών ως πρώτη ύλη, όπου οι καζεΐνες αποτελούν τις κυριότερες πρωτεΐνες. Η παρουσία καζεϊνών καθιστά απαραίτητη τη χρήση γαλακτωματοποιητικών αλάτων ως πρόσθετων, για να ενυδατωθεί και να διαλυτοποιηθεί το δίκτυο καζεΐνης και να επιτευχθεί ομοιογένεια προϊόντος (Karoor & Metzger, 2008).

Η καταλληλότητα ενός τυριού έτσι ώστε να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παρασκευή ανακατεργασμένου τυριού κρίνεται από την περιεκτικότητα σε υγρασία, το pH, τις οργανοληπτικές ιδιότητες και το βαθμό ωρίμασης (Spreer, 1998). Η ορθή επιλογή των φυσικών τυριών έχει μεγάλη σημασία για την επιτυχημένη παρασκευή ανακατεργασμένων τυριών. Σε ορισμένες χώρες τα ανακατεργασμένα τυριά παρασκευάζονται από μία μόνο ποικιλία τυριού διαφορετικών βαθμών ωρίμασης. Συχνότερη, ωστόσο, είναι η χρήση μειγμάτων από διάφορες ποικιλίες φυσικών τυριών. Τα κριτήρια για την επιλογή των φυσικών τυριών στην παρασκευή των ανακατεργασμένων τυριών είναι ο τύπος, η ωριμότητα, η υφή-δομή και η οξύτητα. Σημαντική είναι επίσης, η περιεκτικότητα των φυσικών τυριών σε πρωτεΐνη, και ιδιαίτερα σε καζεΐνες, που είναι οι σημαντικότερες πρωτεΐνες υπεύθυνες για τη γαλακτωματοποίηση και τη σταθερότητα της δομής των ανακατεργασμένων τυριών. Οι καζεΐνες έχουν μη πολικές, λιπόφιλες ανθρακούχες ομάδες, ενώ οι αζωτούχες ομάδες που περιέχουν φωσφορικό ασβέστιο είναι υδρόφιλες. Έτσι αυτή η δομή τους, επιτρέπει στα καζεϊνικά μόρια να δρουν ως γαλακτωματοποιητές. Οι γαλακτωματοποιητικές τους ιδιότητες διαφοροποιούνται με βάση την ηλικία του τυριού, την ποσότητα του ασβεστίου, το pH και το βαθμό θερμικής επεξεργασίας του τυριού (Carić & Kaláb, 1993).

Η καταλληλότητα της πρώτης ύλης για την παραγωγή ενός συγκεκριμένου τύπου ανακατεργασμένου τυριού εξαρτάται από την ωριμότητα του φυσικού τυριού. Η κατάσταση ωριμότητας ενός τυριού επηρεάζει τη σχετική περιεχόμενη καζεΐνη και τη δομή του τυριού. Κάθε τύπος ανακατεργασμένου τυριού χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένη υφή, τυπική δομή και ένα πλήρες πρωτεϊνικό περιεχόμενο, το οποίο είναι απαραίτητο για τη διασπορά και σταθερότητα του γαλακτώματος. Το μείγμα για την παρασκευή επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών με μέτριο περιεχόμενο λίπος επί ξηρού (έως 45%) θα πρέπει να αποτελείται κυρίως από μέτρια ώριμο τυρί με μικρή προσθήκη φρέσκου τυριού, ώστε να εξασφαλίζεται η σταθερότητα των προϊόντων. Μικρή προσθήκη ωριμότερου τυριού υποβοηθά την αύξηση της έντασης του αρώματος. Η χρήση φρέσκου τυριού επιφέρει μία ήπια γλυκιά γεύση στο τυρί με τάσεις για σκλήρυνση κατά την αποθήκευση (Guinee et al., 2004). Όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε φρέσκο τυρί στο σχηματιζόμενο μείγμα, τόσο μειώνεται το κόστος σε πρώτη ύλη, αξιοποιείται η χρήση ελαττωματικών τυριών αμέσως μετά την παραγωγή τους και είναι δυνατός ο σχηματισμός σταθερού γαλακτώματος με υψηλή ικανότητα συγκράτησης νερού και σταθερής μάζας (Spreer, 1998).

Η διόρθωση ορισμένων φυσικών ιδιοτήτων των τυριών είναι εφικτή με ανάμειξη των φυσικών τυριών που παρουσιάζουν ελαττώματα και για το λόγο αυτό είναι δυνατή η χρήση τους ως πρώτες ύλες στα ανακατεργασμένα τυριά. Ωστόσο, φυσικά τυριά που παρουσιάζουν μικροβιακές επιμολύνσεις είναι ακατάλληλα για επεξεργασία, καθώς ο σχηματισμός σπορίων, η παραγωγή αερίων και οι παθογόνοι μικροοργανισμοί αποτελούν παράγοντες επικινδυνότητας για την υγεία των καταναλωτών (Carić & Kaláb, 1993).

2.3.3.2. Κρέμα γάλακτος

Κρέμα γάλακτος είναι το προϊόν που λαμβάνεται από το γάλα κατά την αποκορύφωσή του και είναι κυρίως το λίπος. Το λίπος περιέχεται στο γάλα υπό τη μορφή λιποσφαιρίων που είναι διασπαρμένα, σχηματίζοντας συνήθως συσσωματώματα. Τα λιποσφαίρια στα συσσωματώματα διατηρούν την ατομικότητά τους και δεν συγχωνεύονται. Η δομή και η σύνθεση των λιποσφαιρίων, καθώς και η περιεκτικότητα αυτών στο γάλα ποικίλει ανάλογα με το είδος του ζώου, το στάδιο της γαλακτικής περιόδου, τη διατροφή, την εποχή του έτους κ.ά. Ειδικότερα, τα λιποσφαίρια του πρόβειου γάλακτος είναι μεγαλύτερα από ότι στο αγελαδινό και έχουν λευκό χρώμα. Στο αίγαιο γάλα, τα λιποσφαίρια έχουν λευκό χρώμα, αλλά είναι μικρότερα. Η κρέμα διαχωρίζεται από το πλήρες γάλα με διαχωριστές υψηλής απόδοσης. Η κρέμα, ανάλογα με την ανατάραξη που ακολουθεί, περιέχει 25-82% λίπος γάλακτος. Στη συνέχεια, η κρέμα παστεριώνεται στους 90-110°C (Μαρτίνου-Βουλασίκη, 1996).

Για την αύξηση του ποσοστού λίπους στα ανακατεργασμένα τυριά γίνεται χρήση κρέμας γάλακτος με υψηλό ποσοστό λίπους. Τα ποιοτικά πρότυπα της προστιθέμενης κρέμας γάλακτος πρέπει να είναι ανάλογα με εκείνα των φυσικών τυριών. Η προσθήκη κρέμας και κατά συνέπεια η αύξηση του ποσοστού λίπους μειώνει σημαντικά το ιξώδες του προϊόντος και διαμορφώνει υφή μαλακή και περισσότερο βουτυρώδη, σε σύγκριση με ένα τελικό προϊόν που έχει ανάλογο περιεχόμενο σε ξηρή ουσία, αλλά όχι σε λίπος (Berger et al., 2002).

2.3.3.3. Πρωτεΐνες ορού

Οι πρωτεΐνες ορού προστίθενται σε ανακατεργασμένα τυριά για τη βελτίωση του πρωτεϊνικού περιεχομένου, της σκληρότητας, της ικανότητας τεμαχισμού, της επαλειψιμότητας και της συγκράτησης νερού (Guinee et al., 2004). Οι πρωτεΐνες ορού επηρεάζονται από τη θερμική επεξεργασία, ενώ φαίνεται ότι οι καζεΐνες έχουν προστατευτικό ρόλο στη μετουσίωσή τους. Έχει αποδειχθεί επίσης, ότι η θερμική επεξεργασία των πρωτεϊνών γάλακτος κατά τη δημιουργία γαλακτώματος μειώνει την ικανότητά τους να σχηματίσουν σταθερά λιποσφαίρια. Ωστόσο, η προσθήκη μικρής ποσότητας καζεϊνικού νατρίου βελτιώνει την σταθεροποίησή τους (Raikos, 2010). Κατά τη θέρμανση, οι σουλφυδρυλικές ομάδες, οι οποίες στα φυσικά μόρια των πρωτεϊνών ορού βρίσκονται παγιδευμένες στο εσωτερικό τους, με την εκδίπλωσή τους είναι πλέον προσιτές να αντιδράσουν ευκολότερα, σχηματίζοντας δισουλφιδικούς δεσμούς με γειτονικά μόρια. Τέτοιου είδους δεσμός σχηματίζεται μεταξύ της β-γαλακτογλοβουλίνης (β-Ig) και της καζεΐνης στην επιφάνεια των καζεϊνικών μυκηλίων κατά τη θέρμανση του γάλακτος. Οι αλληλεπιδράσεις πρωτεϊνών ορού με τις καζεΐνες λαμβάνουν χώρα μεταξύ της β-Ig και της κ- ή α_{s2} -καζεΐνης, μέσω αντιδράσεων ανταλλαγής σουλφυδρυλομάδων/ δισουλφιδικών δεσμών. Οι κ- και α_{s2} -καζεΐνες, περιέχουν υπολείμματα κυστεΐνης στο μόριό τους, τα οποία επιτρέπουν τις συζευκτικές αλληλεπιδράσεις με τις πρωτεΐνες ορού. Η σύζευξη των πρωτεϊνών ορού με τις καζεΐνες επηρεάζεται από παράγοντες όπως το pH, η αναλογία πρωτεϊνών ορού/καζεΐνες και η θερμοκρασία. Ανάλογα με την ένταση της θερμικής επεξεργασίας,

στο σχηματισμό τέτοιων συμπλόκων λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικό βαθμό μη ομοιοπολικές ή ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις. Η α-γαλακταλβουμίνη (α-Ia) και οι άλλες πρωτεΐνες ορού, που βρίσκονται σε μικρότερη περιεκτικότητα, μπορούν επίσης να αντιδράσουν με τις καζεΐνες (Deeth & Bansal, 2019).

Η γλυκιά σκόνη ορού γάλακτος με $\approx 12-15\%$ πρωτεΐνη χρησιμοποιείται ευρέως στα ανακατεργασμένα τυριά, ως οικονομικά αποδοτικό υλικό πλήρωσης που προσδίδει ήπια γλυκιά γεύση και ομαλή υφή, η οποία είναι ιδιαίτερα επιθυμητή σε επαλειφόμενα προϊόντα που έχουν υποστεί έντονη επεξεργασία. Τα προϊόντα πρωτεϊνών ορού σε σκόνη, όπως WPC και WPI, χρησιμοποιούνται λιγότερο, λόγω του σχετικά υψηλού κόστους τους και ως εκ τούτου, η προσθήκη τους συνήθως αφορά συγκεκριμένες λειτουργίες, όπως η ενίσχυση της συνεκτικότητας και του ιξώδους σε επαλειφόμενα ανακατεργασμένα τυριά με υψηλή υγρασία (Deeth & Bansal, 2019). Στα ανακατεργασμένα τυριά προτιμάται η προσθήκη πρωτεϊνών ορού με μειωμένη περιεκτικότητα σε άλατα και λακτόζη, καθώς προσδίδουν καλύτερη γεύση και χρώμα στα τελικά προϊόντα (Carić & Kaláb, 1993).

Έχει παρατηρηθεί ότι οι πρωτεΐνες ορού σε αφυδατωμένη μορφή, δεν προσδίδουν ικανοποιητικές ιδιότητες σε συμβατικά ανακατεργασμένα τυριά, όταν προστίθεται σε μεγάλες ποσότητες. Η απευθείας προσθήκη πρωτεϊνών ορού σε ανακατεργασμένα τυριά, προς υποκατάσταση φυσικών τυριών ή καζεϊνών, έχει βρεθεί ότι οδηγεί σε αύξηση της τάσης θραύσης και της σκληρότητας (Guinee et al., 2004). Επίσης, οι προστιθέμενες πρωτεΐνες ορού επιδρούν στην υφή και τα χαρακτηριστικά τήξης των ανακατεργασμένων τυριών, όπου συσχετίζονται με την ελάττωση της δυνατότητας τήξης των προϊόντων, η οποία εξαρτάται από τη συγκέντρωση (Deeth & Bansal, 2019). Αυτό αποδίδεται στην αδυναμία αποδόμησης των πρωτεϊνών κατά την τήξη, που οφείλεται στο σχηματισμό συσσωματωμάτων πρωτεϊνών ορού μεγάλου μοριακού βάρους κατά τη θερμική επεξεργασία, εξαιτίας των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων και τη δημιουργία δισουλφιδικών δεσμών (Lee et al., 2006). Η προσθήκη πρωτεϊνών ορού σε ανακατεργασμένα τυριά σε επίπεδο μέχρι και 20% w/w των συνολικών στερεών βρέθηκε να οδηγεί σε δείγματα τα οποία είχαν υψηλή αποδοχή (Gupta & Reuter, 1992).

Ωστόσο, έχει αποδειχθεί ότι υψηλότερα επίπεδα μετουσίωσης των πρωτεϊνών ορού οδηγούν σε μαλακότερα ανακατεργασμένα τυριά, τα οποία έχουν αυξημένη ικανότητα τήξης. Οι μετουσιωμένες πρωτεΐνες ορού ενισχύουν το πλέγμα που σχηματίζεται από τις καζεΐνες και βελτιώνουν τις ιδιότητες που σχετίζονται με τη θραύση, καθώς και την ομοιογένεια μικτών πηκτών πρωτεϊνών γάλακτος (Balakrishnan et al., 2017, Kycia et al., 2006, Mleko & Foegeding, 2000). Οι μετουσιωμένες πρωτεΐνες ορού βρέθηκαν να έχουν τη μορφή μεγάλων συσσωματωμάτων στο πρωτεϊνικό πλέγμα, γεγονός που ενδεχομένως διατάρασε τη δομή, ενώ οι πρωτεΐνες ορού σε φυσική μορφή προκάλεσαν αύξηση της σκληρότητας, δεδομένου ότι ενσωματώθηκαν στο πρωτεϊνικό πλέγμα (Lee et al., 2013). Η επεξεργασία των πρωτεϊνών ορού με υπερυψηλή πίεση (UHP) οδηγεί σε προϊόντα πρωτεϊνών ορού που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συστατικό για την παραγωγή ανακατεργασμένων τυριών με

χαμηλά λιπαρά, καθώς βρέθηκε ότι ελαττώνει τη σκληρότητά τους (Kaminarides & Stachtiaris, 2000).

Προς το παρόν, έχουν γίνει προσπάθειες παρασκευής και μελέτης ανακατεργασμένων τυριών με μερική μόνο υποκατάσταση των καζεϊνών από πρωτεΐνες ορού (Lee et al., 2013, Lee & Anema, 2009, Ma et al., 2009, Gustaw & Mleko, 2007, Lu et al., 2007, Ma et al., 2007, Pinto et al., 2007, Kycia et al., 2006, Lee et al., 2006, Kapoor & Metzger, 2004, Laye et al., 2004, Mleko & Foegeding, 2001, Schäffer et al., 2001, Kaminarides & Stachtiaris, 2000, Mleko & Foegeding, 2000, Swenson et al., 2000, Yee et al., 1998, Aly et al., 1995, Gupta & Reuter, 1993, Gupta & Reuter, 1992, Thapa & Gupta, 1992).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η τεχνολογία του μικρονισμού των πρωτεϊνών ορού, κατά την οποία τα υδατικά διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης σε πρωτεΐνες παρουσιάζουν ελαττωμένο μέγεθος σωματιδίων, με χαμηλό ιξώδες και άριστες γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες (El-Salam et al., 2009).

2.3.3.4. Γαλακτωματοποιητές και σταθεροποιητές

Οι γαλακτωματοποιητές ορίζονται ως χημικές ενώσεις ή μείγματα ενώσεων που έχουν την ικανότητα να προάγουν το σχηματισμό γαλακτώματος και να το σταθεροποιούν με εφαρμογή διεπιφανειακών δυνάμεων. Αντίθετα, οι σταθεροποιητές ορίζονται ως χημικές ενώσεις ή μείγματα ενώσεων που μπορούν να παρέχουν μακροπρόθεσμη σταθερότητα στο γαλάκτωμα, ενδεχομένως με μηχανισμό που περικλείει προσρόφηση, αλλά όχι και απαραίτητως. Για να καταστεί ικανός γαλακτωματοποιητής ένας σταθεροποιητής, θα πρέπει να έχει την ιδιότητα ταχείας προσρόφησης στη διεπιφάνεια ελαίου-νερού που δημιουργείται κατά τη γαλακτωματοποίηση και με τον τρόπο αυτό να αποτρέπει τα νεοσχηματισθέντα λιποσφαίρια από επανασυγχώνευση. Ωστόσο, ο ρόλος των σταθεροποιητών είναι η διατήρηση των λιποσφαιρίων ως έχουν στο γαλάκτωμα κατά τη δημιουργία, αλλά και κατά την αποθήκευσή του (Dickinson, 2003).

2.3.3.4.1. Γαλακτωματοποιητικά άλατα

Η μικροδομή του τυριού συνδέεται στενά με την υφή και την ανάπτυξη της γεύσης. Στα φυσικά τυριά, τα λιποσφαίρια του γάλακτος σχηματίζουν με την πρωτεϊνική μήτρα συσσωματώματα, ενώ παρά την παραμόρφωσή τους διατηρούν τη σφαιρική τους ακεραιότητα. Κατά την παρασκευή ανακατεργασμένων τυριών, το ελεύθερο λίπος διαχωρίζεται κατά τη διάρκεια της αρχικής θέρμανσης και στη συνέχεια επαναγαλακτωματοποιείται. Απαραίτητα για την επαναγαλακτωματοποίηση είναι τα γαλακτωματοποιητικά άλατα, τα οποία με την επίδραση της θερμότητας, αυξάνουν την γαλακτωματοποιητική ικανότητα των πρωτεϊνών (Kapoor & Metzger, 2008). Τα γαλακτωματοποιητικά άλατα είναι ουσίες που μετατρέπουν τις πρωτεΐνες που περιέχονται στο τυρί σε διασπαρμένη μορφή και κατ' αυτόν τον τρόπο επιφέρουν ομοιογενή κατανομή των λιπών και των άλλων συστατικών (ΚΤΠ, 2011). Τα γαλακτωματοποιητικά άλατα είναι πολύ σημαντικά στη διαδικασία παραγωγής των ανακατεργασμένων τυριών και χρησιμοποιούνται για να παρέχουν μια ομοιόμορφη

δομή κατά τη διαδικασία της τήξης. Τα γαλακτωματοποιητικά άλατα, τα οποία δρουν ως ηλεκτρολύτες, συμβάλλουν στο σχηματισμό καζεϊνικών ενώσεων με βελτιωμένη γαλακτωματοποιητική ικανότητα και ικανότητα δέσμευσης νερού. Κατά τη διάρκεια της τήξης, συντελούν στην καλή διασπορά των συστατικών και στη δημιουργία ενός σταθερού γαλακτώματος ανακατεργασμένου τυριού, όπου αποφεύγεται ο διαχωρισμός νερού και λίπους (Spreer, 1998). Ο ουσιώδης ρόλος αυτών των αλάτων είναι να συμπληρώσουν τη γαλακτωματοποιητική ικανότητα των πρωτεϊνών του τυριού (Karoor & Metzger, 2008). Αυτό επιτυγχάνεται με την αφαίρεση του ασβεστίου από το πρωτεϊνικό σύστημα, την πεπτιδοποίηση (διάσπαση μεγάλων συσσωματωμάτων καζεϊνών σε μικρότερα), την ενυδάτωση, τη διόγκωση, τη διαλυτοποίηση και το διαχωρισμό των πρωτεϊνών. Τα γαλακτωματοποιητικά άλατα, όπως και πολλά άλατα, εξασφαλίζουν την ανταλλαγή ιόντων ασβεστίου με ιόντα νατρίου, οπότε το αδιάλυτο παρακαζεϊνικό ασβέστιο (στο τυρί) μετατρέπεται σε παρακαζεϊνικό νάτριο, το οποίο μπορεί εύκολα να διασπαρεί και έτσι να οδηγήσει σε επαρκή γαλακτωματοποίηση του λίπους και σταθεροποίηση του νερού στο πλέγμα. Η συγγένεια με τα ιόντα ασβεστίου αυξάνεται με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας των γαλακτωματοποιητικών αλάτων, η οποία οδηγεί σε αυξημένη πεπτιδοποίηση της καζεΐνης. Επιπλέον, τα γαλακτωματοποιητικά άλατα γαλακτωματοποιούν το λίπος και σταθεροποιούν το γαλάκτωμα, ρυθμίζουν το pH και το τυρί μορφοποιείται σε μια κατάλληλη δομή μετά την ψύξη. Κατά τη διάρκεια της ψύξης, τα ιόντα ασβεστίου βοηθούν στη διαμόρφωση του τελικού τρισδιάστατου πλέγματος των πρωτεϊνών (Guinee et al., 2004). Κύρια γαλακτωματοποιητικά άλατα είναι τα άλατα του κιτρικού, του ορθοφωσφορικού και του πολυφωσφορικού οξέος (Ανυφαντάκης, 2004).

Τα άλατα αυτά επιδρούν διαφορετικά από τη μία πρωτεΐνη στην άλλη. Λαμβάνοντας υπόψη τις διαφορετικές ιδιότητες των επιμέρους ομάδων των γαλακτωματοποιητικών αλάτων, η σωστή αναλογία των επιμέρους συστατικών έχει μεγάλη σημασία όταν αυτά συνδυάζονται. Αυτό εξαρτάται από τον τύπο, την ηλικία, την ωριμότητα και τη δομή του τυριού, καθώς και από το επιθυμητό τελικό προϊόν (Dimitreli et al., 2005). Η κακή γαλακτωματοποίηση έχει ως αποτέλεσμα τα παραγόμενα τυριά να είναι μαλακά και εύτηκτα, ενώ όταν η γαλακτωματοποίηση γίνεται σωστά, τα παραγόμενα τυριά είναι σταθερά και παρουσιάζουν τη δυνατότητα να κόβονται εύκολα σε μερίδες (Rayan et al., 1980).

Η κλασική μέθοδος παρασκευής των ανακατεργασμένων τυριών προϋποθέτει τη χρήση των γαλακτωματοποιητικών αλάτων, που περιέχουν φώσφορο, για τους λόγους που προαναφέρθηκαν. Η υπερβολική κατανάλωση φωσφόρου μπορεί να είναι επιζήμια για τη δομή των οστών και μπορεί να συμβάλει στην οστεοπόρωση, ειδικά όταν συνδυάζεται με χαμηλή κατανάλωση ασβεστίου (Cashman, 2006). Η βέλτιστη μοριακή αναλογία Ca:P στη δίαιτα είναι αυτή των οστών (1:67) (Palacios, 2006). Στα ανακατεργασμένα τυριά, όμως, λόγω της παρουσίας φωσφόρου ο λόγος μετατρέπεται σε 1:1,5-3. Επίσης, τα παραδοσιακά γαλακτωματοποιητικά άλατα περιέχουν υψηλή συγκέντρωση νατρίου (έως και 30%, w/w). Σήμερα, το υψηλό ποσοστό του νατρίου στην ανθρώπινη διατροφή θεωρείται παράγοντας κινδύνου για πολλές ασθένειες

(Palar et al., 2009). Με στόχο την αύξηση του λόγου Ca:P και τη μείωση της κατανάλωσης νατρίου γίνεται προσπάθεια για αντικατάσταση των παραδοσιακών γαλακτωματοποιητικών αλάτων με υδροκολλοειδή (σταθεροποιητές) στην παρασκευή ανακατεργασμένων τυριών. Υπάρχουν και άλλα πλεονεκτήματα από αυτή την αντικατάσταση, όπως είναι η χρησιμοποίηση βιοαποικοδομήσιμων προσθέτων από ανανεώσιμες πηγές και η δημιουργία προϊόντων ωφέλιμων για την υγεία των καταναλωτών (Guinee et al., 2004).

2.3.3.4.2. Σταθεροποιητές

Οι πολυσακχαρίτες αποτελούν ικανούς σταθεροποιητές, λόγω του υδροφιλικού χαρακτήρα τους, του υψηλού μοριακού βάρους και της ικανότητας σχηματισμού πηκτής, γεγονός που οδηγεί στο σχηματισμό μακρομοριακών φραγμάτων στο υδατικό μέσο διασποράς ανάμεσα στα διασπαρμένα λιποσφαίρια. Οι πολυσακχαρίτες γενικά θεωρούνται σταθεροποιητές του γαλακτώματος και όχι πραγματικοί γαλακτωματοποιητές. Οι πολυσακχαρίτες είναι δύσκαμπτα υδροκολλοειδή και για το λόγο αυτό δεν θεωρούνται κλασικοί γαλακτωματοποιητές.

Ωστόσο, τουλάχιστον ορισμένα από αυτά τα βιοπολυμερή έχουν την ικανότητα προσρόφησης στη διεπιφάνεια ελαίου-νερού, ώστε να θεωρηθούν ικανοί γαλακτωματοποιητές, ενώ ταυτόχρονα σταθεροποιούν το γαλάκτωμα (Dickinson, 2003). Ορισμένα από αυτά τα βιοπολυμερή έχουν διεπιφανειακή δραστηριότητα που θα μπορούσε να προέρχεται από (Garti, 1999):

- υπολείμματα πρωτεϊνών που συνδέονται με πολυσακχαρίτες με υδρόφοβους δεσμούς αμινοξέων,
- το ότι ορισμένοι πολυσακχαρίτες, όπως τα κόμμεα γκουάρ, χαρουπιού και τριγωνέλλας, έχουν την ιδιότητα να μειώνουν την επιφανειακή τάση σε χαμηλές συγκεντρώσεις,
- το ότι αυξάνουν κατά πολύ το ιξώδες της συνεχούς φάσης, με συνέπεια να μειώνεται ο χρόνος που απαιτείται για τη συγχώνευση των σταγονιδίων ελαίου.

Οι σταθεροποιητές, στους οποίους συμπεριλαμβάνονται η ξανθάνη, το κόμμι χαρουπιού, το κόμμι γκουάρ, οι καραγενάνες, το αλγινικό νάτριο, το κόμμι καράγια, οι πηκτίνες, οι καρβοξυ-μεθυλο-κυτταρίνες, κ.ά., επιτρέπονται ως πρόσθετα στην παρασκευή επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών. Σε κάποιες χώρες επιτρέπονται σε μέγιστο ποσοστό 0,8% w/w του τελικού προϊόντος. Οι ουσίες αυτές σταθεροποιούν τα ανακατεργασμένα τυριά, λόγω των ικανοτήτων δέσμευσης νερού και δημιουργίας πηκτής. Η προσθήκη σταθεροποιητών στα ανακατεργασμένα τυριά οδηγεί σε προϊόντα με αυξημένη συγκράτηση νερού και καλή αίσθηση στο στόμα (Berger et al., 2002). Κατά την παρασκευή ανακατεργασμένων τυριών χρησιμοποιούνται συνήθως σε ποσοστά 0,1-0,3% w/w, ώστε να κάνουν περισσότερο συνεκτική τη δομή των προϊόντων, σε περιπτώσεις υψηλής υδατοπεριεκτικότητας ή ασθενούς κρεμοποίησης, όταν χρησιμοποιείται υπερωριμασμένο τυρί ή μη κατάλληλο γαλακτωματοποιητικό άλας (Guinee et al., 2004).

Έχουν γίνει περαιτέρω μελέτες για τη δράση που εμφανίζουν οι πολυσακχαρίτες και ως γαλακτωματοποιητικές ουσίες και σε άλλα τρόφιμα, πέραν του ρόλου τους ως σταθεροποιητές. Έχουν βρει εφαρμογή στη μείωση της σκληρότητας και στη βελτίωση των ιδιοτήτων τήξης και επάλειψης προϊόντων ανακατεργασμένων τυριών και ανακατεργασμένων τυριών με χαμηλή λιποπεριεκτικότητα (Oliveira et al., 2011, Černíková et al., 2008, Guinee et al., 2004, Schäffer et al., 2001, Swenson et al., 2000). Η χρήση σταθεροποιητών, όπως κόμμι γκουάρ, χαρουπιού, καραγενάνη, σε ανακατεργασμένα τυριά χωρίς λίπος οδήγησε σε αύξηση της σκληρότητας και ελάττωση της ικανότητας τήξης και επαλειψιμότητας (Swenson et al., 2000). Οι Brummel & Lee (1990) ανέφεραν ότι η υφή των ανακατεργασμένων τυριών, με λίπος μειωμένο κατά 40 και 50%, βελτιώθηκε χρησιμοποιώντας διάφορα υδροκολλοειδή. Τα δείγματα με λιποπεριεκτικότητα 15% (w/w) και προστιθέμενα υδροκολλοειδή, όπως λ-καραγενάνη (2,2% w/w), πηκτίνη (1,7-2,2% w/w) ή κόμμι γκουάρ χαμηλού ιξώδους (1,7% w/w), είχαν υφή όμοια με του μάρτυρα λιποπεριεκτικότητας 25% (w/w).

Διάφοροι σταθεροποιητές, όπως το κόμμι χαρουπιού, το κόμμι γκουάρ, το τροποποιημένο άμυλο, η ξανθάνη, η μεθυλιωμένη πηκτίνη, οι καραγενάνες) έχουν ερευνηθεί τα τελευταία χρόνια ως υποκατάστατα των γαλακτωματοποιητικών αλάτων (Černíková et al., 2010, Guinee et al., 2004, Pluta et al., 2000). Βρέθηκε ότι μείγμα κόμμιος χαρουπιού και τροποποιημένου αμύλου (0,8% w/w) αποδίδει σταθερό και καλά γαλακτωματοποιημένο ανακατεργασμένο τυρί, χωρίς την προσθήκη γαλακτωματοποιητικών αλάτων (Pluta et al., 2000).

Η προσθήκη 0,05% w/w καραγενάνης επηρέασε τις ρεολογικές ιδιότητες ορισμένων ομάδων προϊόντων, αλλά σε πολύ μικρό βαθμό και, επομένως η συγκέντρωση αυτή φαίνεται να είναι πολύ χαμηλή για την αποτελεσματική αύξηση της ακαμψίας των τυριών. Η αύξηση της συγκέντρωσης των κ- και ι-καραγενανών (0,15% και 0,25% w/w, αντίστοιχα) στα ανακατεργασμένα τυριά προκάλεσε μεταβολές στις ιδιότητες των πηκτών, οι οποίες παρουσίασαν υψηλότερη ακαμψία. Αυτό αποδόθηκε στο γεγονός ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης και των δύο καραγενανών, εντατικοποιήθηκαν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων των καραγενανών με συνέπεια το σχηματισμό μιας πυκνότερης δομής πλέγματος. Η προσθήκη ι-καραγενάνης αύξησε περισσότερο την ακαμψία των ανακατεργασμένων τυριών από ότι η κ-καραγενάνη. Στην περίπτωση της ι-καραγενάνης, έγινε η υπόθεση ότι έλαβε χώρα πιο ισχυρή προσρόφηση των ελικοειδών τμημάτων των αλυσίδων της καραγενάνης με την καζεΐνη, με αποτέλεσμα το σχηματισμό γεφυρών μεταξύ των καζεϊνών. Από τα συμπεράσματα της μελέτης προέκυψε ότι υπάρχει ένα ελάχιστο επίπεδο στο οποίο οι καραγενάνες επιδρούν στις ιξωδοελαστικές ιδιότητες των ανακατεργασμένων τυριών. Η τιμή του ορίου συγκέντρωσης πιθανόν να εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η ακαμψία του πρωτεϊνικού πλέγματος των ανακατεργασμένων τυριών, ο βαθμός υδρόλυσης των πρωτεϊνών, το pH, το ιοντικό περιβάλλον, κλπ (Černíková et al., 2008).

Για την παρασκευή ανακατεργασμένων τυριών, οι Černíková et al. (2010) χρησιμοποίησαν: χαμηλά μεθοξυλιωμένη πηκτίνη, κόμμι χαρουπιού, κ-καραγενάνη και ι-καραγενάνη, τροποποιημένο άμυλο και χαμηλά εστεροποιημένη πηκτίνη σε συνδυασμό με λεκιθίνη. Τα προϊόντα που παρασκευάστηκαν περιείχαν τυρί Edam, βούτυρο, απιονισμένο νερό και γαλακτωματοποιητικά άλατα (2,0% w/w) ή υδροκολλοειδή (σε μορφή σκόνης) και γαλακτωματοποιητή (λεκιθίνη). Αρχικά, επιλέχθηκαν τα υδροκολλοειδή που επιτρέπουν την παραγωγή ανακατεργασμένων τυριών χωρίς την προσθήκη γαλακτωματοποιητικών αλάτων. Τα δείγματα μάρτυρες με 40% w/w ξηρή ουσία και τρεις παραλλαγές του λίπους επί ξηρού (45, 50 και 55% w/w) ήταν ομοιογενή και επαλείψιμα. Το pH και η περιεκτικότητα σε ξηρή ουσία των μαρτύρων ήταν 5,74-5,81 και 40,8-41,5% w/w, αντίστοιχα. Η επεξεργασία των τυριών με τη χρήση υδροκολλοειδών μεμονωμένα δεν έδωσε αποδεκτά αποτελέσματα, ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα σε λίπος επί ξηρού. Αντιθέτως, αποδεκτά αποτελέσματα έδωσαν οι συνδυασμοί υδροκολλοειδών (οι δύο караγενάνες, με 40% w/w ξηρή ουσία και 45% w/w λίπος επί ξηρού) ή υδροκολλοειδών με γαλακτωματοποιητή (χαμηλή μεθοξυλιωμένη πηκτίνη σε συνδυασμό με λεκιθίνη). Όσον αφορά στην ομοιογένεια των δειγμάτων, οι μάρτυρες και τα δείγματα με 40% w/w ξηρή ουσία και 55% w/w λίπος επί ξηρού με 0,1-0,4% w/w κ-καραγενάνη και 0,1-0,3% w/w ι-καραγενάνη ήταν ελαφρώς ανομοιογενή, με το άνω στρώμα πιο ρευστό από το κάτω. Τα προϊόντα με 0,5 έως 1,0% w/w караγενάνες ήταν ομοιογενή χωρίς εμφανή διαχωρισμό λίπους, ενώ ήταν σκληρότερα από τους μάρτυρες. Το κόμμι χαρουπιού και το τροποποιημένο άμυλο προέκυψε ότι δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πλήρη υποκατάστατα των παραδοσιακών αλάτων γαλακτωματοποίησης. Αντιθέτως, οι κ και ι-καραγενάνες φαίνεται ότι ήταν δυνητικά υποκατάστατα των παραδοσιακών γαλακτωματοποιητικών αλάτων, κυρίως σε συγκέντρωση 1,0%, όπου και τα προϊόντα ήταν ομοιογενή. Η ικανότητα αυτών των συστατικών για τη σταθεροποίηση του λίπους στα ανακατεργασμένα τυριά συνδέθηκε με την ικανότητα να συζευχθούν κυρίως με την καζεΐνη, με την παρουσία των ιόντων ασβεστίου, με συνέπεια την σταθεροποίηση τόσο του νερού όσο και του λίπους. Ωστόσο, τα προϊόντα που περιείχαν караγενάνες ήταν σκληρά και δύσκολα στην επάλειψη. Από τις δύο караγενάνες, τη μεγαλύτερη σκληρότητα την προσέδωσε η ι-καραγενάνη.

2.3.3.5. Καλλιέργειες

Η βασική χρήση της οξυγαλακτικής καλλιέργειας είναι η μετατροπή της λακτόζης σε γαλακτικό οξύ, έτσι προκύπτει η παραγωγή καθαρής γεύσης γαλακτικού οξέος με γρήγορο και σταθερό ρυθμό. Κατά την προσθήκη της καλλιέργειας προκαλείται μείωση του pH, το οποίο συμβάλλει στην αύξηση του χρόνου ζωής και την ασφάλεια των τυριών (Adams & Moss, 2006), αλλά και στη γεύση τους. Επιπλέον, τα ένζυμα που απελευθερώνονται από τους μικροοργανισμούς της οξυγαλακτικής καλλιέργειας συμβάλλουν σημαντικά στη χαρακτηριστική γεύση και οσμή των τελικών προϊόντων (Κεχαγιάς, 2011).

Στις μικτές καλλιέργειες συνυπάρχουν δύο ή περισσότερα είδη βακτηρίων που καλύπτουν τις ανάγκες του τυριού για το οποίο προορίζονται. Ωστόσο, η μικτή καλλιέργεια έχει το μειονέκτημα ότι συντηρείται δύσκολα, διότι το ένα είδος βακτηρίου ανταγωνίζεται το άλλο και στο τέλος κυριαρχεί το ένα από αυτά (Ζερφυρίδης, 1994).

Με βάση τα τελικά προϊόντα του μεταβολισμού της γλυκόζης, οι οξυγαλακτικοί μικροοργανισμοί διαχωρίζονται σε δύο μεγάλες φυσιολογικές ομάδες:

- Στους ομοζυμωτικούς, που για κάθε 1 μέρος γλυκόζης παράγουν 1,8 μέρη γαλακτικού οξέος και πολύ μικρές ποσότητες οξικού και μυρμηκικού οξέος, αιθυλικής αλκοόλης και CO₂,
- Στους ετεροζυμωτικούς που παράγουν λιγότερο γαλακτικό οξύ, αιθυλική αλκοόλη και οξικό οξύ σε αναλογία 1:1:1, καθώς και CO₂.

Οι δύο μεγάλες ομάδες των οξυγαλακτικών μικροοργανισμών διακρίνονται από τη μορφή του κυττάρου τους: οι στρεπτόκοκκοι είναι σφαιρικοί, ενώ οι βάκιλλοι επιμήκεις (Καλαντζόπουλος, 1999). Σε μερικές περιπτώσεις προστίθεται ως καλλιέργεια ο *Lactococcus lactis* υποείδος *lactis* ή ο *Leuconostoc mesenteroides* υποείδος *cremoris*, ώστε να γίνει η ζύμωση του κιτρικού οξέος σε διακετύλιο. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα ακόμα παράγωγο αυτής της διαδικασίας. Έχει αναφερθεί ότι πεπτίδια που προέρχονται από τυρί στο οποίο έχει χρησιμοποιηθεί καλλιέργεια *Lactococcus lactis* έχουν αντικαρκινικές ιδιότητες (O'Brien & O'Connor, 2004).

Η επιλογή χρήσης καλλιέργειας μικροβιακής προέλευσης γίνεται ώστε να είναι ελεγχόμενη η πορεία πτώσης του pH των προϊόντων, με ταυτόχρονη ανάπτυξη σταθερής γεύσης και αρώματος κατά τη λιπόλυση (Collins et al., 2003). Τα ενζυμικά τροποποιημένα τυριά έχουν μεγαλύτερο αντίκτυπο στην ανάπτυξη γεύσης-αρώματος των ανακατεργασμένων τυριών. Στην περίπτωση παρασκευής ανακατεργασμένων τυριών από ήπια φυσικά τυριά, τα οποία δεν έχουν έντονη γεύση-άρωμα, η ενζυμική διάσπαση της φυσικής πρωτεΐνης και των λιπιδίων του τυριού οδηγεί στην ανάπτυξη φυσικής γεύσης τυριού στα τελικά προϊόντα (Kussy & Aylward, 2009). Σε σχετική έρευνα των Aly et al. (1995) μελετήθηκε η επίδραση παραγόντων επιτάχυνσης ωρίμασης (πρωτεάσες και λιπάσες) σε δείγματα επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών, παρασκευασμένων από υπερδιηθημένο γάλα, όσον αφορά στη χημική σύσταση και οργανοληπτική ποιότητα, σε σύγκριση με δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τύπου Ras. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το χρώμα, η συνεκτικότητα και οι ιδιότητες τήξης των προϊόντων ανακατεργασμένων τυριών παρουσίασαν βελτίωση κατά την προσθήκη παραγόντων επιτάχυνσης ωρίμασης.

Τα ελαττώματα που μπορούν να παρουσιαστούν κατά τη χρήση καλλιεργειών είναι κυρίως η ανεπαρκής ανάπτυξη οξύτητας, οφειλόμενη σε εμβολιασμό με μικρή ποσότητα καλλιέργειας, ακατάλληλη θερμοκρασία επώασης ή επιμόλυνση της καλλιέργειας με ανεπιθύμητους μικροοργανισμούς. Άλλο σημαντικό ελάττωμα είναι η ανεπαρκής ανάπτυξη αρώματος, λόγω επιμόλυνσης της καλλιέργειας. Ακόμη,

ελάττωμα αποτελεί η ανάπτυξη υψηλής οξύτητας, λόγω υψηλής θερμοκρασίας επώασης ή παρατεταμένου χρόνου επώασης. Επίσης, ελάττωμα είναι η παραγωγή αερίων στις ομοζυμωτικές οξυγαλακτικές καλλιέργειες, ενώ αντίθετα, στις ετεροζυμωτικές η εμφάνιση μικρών ποσοτήτων αερίων είναι αναπόφευκτη. Τέλος, είναι δυνατόν να εμφανιστούν διάφορες γεύσεις, όπως πικρή γεύση, λόγω επιμόλυνσης με ανεπιθύμητους μικροοργανισμούς (Καλαντζόπουλος, 1999).

2.3.4. Επίδραση τεχνολογικών παραγόντων στα ανακατεργασμένα τυριά

Για την παρασκευή παστεριωμένων ανακατεργασμένων τυριών ακολουθούνται τα εξής βήματα (Guinee et al., 2004):

- Διαλογή και τυποποίηση των διαφόρων τύπων των συστατικών που θα χρησιμοποιηθούν
- Ανάμειξη με νερό και άλλα προβλεπόμενα συστατικά
- Καθαρισμός και άλεση του τυριού που θα χρησιμοποιηθεί
- Επεξεργασία (θέρμανση και διάτμηση) του μείγματος
- Ομογενοποίηση του τηγμένου μείγματος (προαιρετικά)
- Συσκευασία εν θερμώ και ψύξη.

Πολλά από τα μειονεκτήματα των ανακατεργασμένων τυριών οφείλουν την προέλευσή τους στην ποιότητα των τυριών που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τους, ενώ άλλα συνδέονται άμεσα με τις συνθήκες επεξεργασίας τους. Τυριά ακάθαρτα που εμφανίζουν σήψη και ανεπιθύμητες οσμές, πρέπει να αποκλείονται κατά την επιλογή της πρώτης ύλης, ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν όσα έχουν οπές αερίων, ελαττώματα δομής και χρώματος. Τα μειονεκτήματα που σχετίζονται με τις συνθήκες επεξεργασίας οφείλονται σε κακή ανάμειξη της πρώτης ύλης, σε ανεπαρκή ή υπερβολική θέρμανση και σε λανθασμένη επιλογή του είδους και της ποσότητας του γαλακτωματοποιητή.

2.3.4.1. Διαλογή και τυποποίηση συστατικών

Η διαλογή του τυριού που θα χρησιμοποιηθεί πραγματοποιείται με συσκευές διαλογής και η διαδικασία γίνεται με βάση τα ποιοτικά χαρακτηριστικά, όπως η περιεχόμενη υγρασία, η ωριμότητα, το χρώμα και το άρωμα. Τα τυριά που δεν παρουσιάζουν πράσινο χρώμα ή άρωμα φελλού, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να δώσουν μείγμα από 70% μαλακό τυρί και 30% ξινό τυρί, ειδικά αν το μαλακό τυρί έχει υγρασία μεγαλύτερη από τη συνηθισμένη, ενώ παράλληλα έχει σπάσει η δομή του. Τα τυριά με πράσινο χρώμα ή άρωμα φελλού δίνουν προϊόντα κροκιδωμένα. Τα ξινά τυριά, ακόμα και όταν δεν έχει σπάσει η δομή τους, όταν χρησιμοποιούνται σε ποσοστά μεγαλύτερα του 15% του μείγματος αποδίδουν προϊόντα με κοκκώδη υφή. Ομοιόμορφη διαλογή και ανάμειξη εξασφαλίζει προϊόντα με ομοιόμορφη ποιότητα (Kosikowski & Mistry, 1997).

2.3.4.2. Καθαρισμός και άλεση

Ο καθαρισμός γενικά περιλαμβάνει την αφαίρεση των επιφανειακών επιμολύνσεων (π.χ. ανάπτυξη μυκήτων) ή της επιδερμίδας με χρήση μηχανικών αποξεστήρων σε μεγάλες ταχύτητες. Το τυρί κόβεται, με υδραυλικά κινούμενες λεπίδες, σε τεμάχια που εν συνεχεία αλέθονται λεπτότατα, με πέρασμα από κοπτήρες υψηλών ταχυτήτων ή από μηχανές τεμαχισμού μεγάλου μεγέθους. Η επιδερμίδα του τυριού μπορεί επίσης να υποστεί μείωση μεγέθους με τη χρήση αντίστροφης περιστροφής κυλίνδρου έλασης από ανοξείδωτο χάλυβα, σε επαρκώς λεπτοτεμαχισμένα σωματίδια (<1 mm), ώστε να καταστεί ικανοποιητική η ενσωμάτωση της πρόσθετης υγρασίας, κατά τη διάρκεια της μεταγενέστερης επεξεργασίας.

Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του τυριού, βελτιώνει την ομοιογένεια του παρασκευαζόμενου μείγματος, μεγιστοποιεί το εμβαδόν επιφανείας του τυριού, το οποίο διευκολύνει τη μεταφορά θερμότητας στο μείγμα κατά τη μετέπειτα κατεργασία, καθώς και την αλληλεπίδραση ανάμεσα στο τυρί και τα άλλα συστατικά του μείγματος (Kosikowski & Mistry, 1997).

2.3.4.3. Ανάμειξη με νερό και άλλα συστατικά

Στην επεξεργασία κατά παρτίδες το λεπτότατα αλεσμένο τυρί μεταφέρεται απευθείας στη συσκευή παστερίωσης, όπου και αναμειγνύεται με γαλακτωματοποιητικά άλατα, νερό και τα υπόλοιπα συστατικά. Εναλλακτικά, το τυρί μπορεί να αναμιχθεί σε θερμοκρασία δωματίου με τα γαλακτωματοποιητικά άλατα (και με μερική ή ολόκληρη την ποσότητα νερού, καθώς και με τα δευτερεύοντα συστατικά), χρησιμοποιώντας διάφορους τύπους μηχανημάτων ανάμειξης. Ορισμένοι τύποι συσκευών παστερίωσης με εσωτερικά εναλλασσόμενους κάδους, επιτρέπουν το γέμισμα και την ανάμειξη σε μια παρτίδα, ενώ ταυτοχρόνως επεξεργάζονται μια δεύτερη. Η ανάμειξη με τον τρόπο αυτό έχει δύο κύριες συνέπειες:

- Επιτρέπει να λάβουν χώρα οι φυσικοχημικές αλλαγές που θα εκδηλώνονταν κατά την επεξεργασία (π.χ. η προσρόφηση του νερού από τις πρωτεΐνες) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πριν τη παστερίωση,
- Προσδίδει ποιοτική ομοιομορφία στο τελικό προϊόν.

Για συγκεκριμένη ποικιλία τυριού, είναι δυνατόν να υπάρχουν διαφοροποιήσεις στη σύσταση του τυριού (π.χ. στο pH, στην αναλογία ασβεστίου προς καζεΐνη και στα επίπεδα της άθικτης καζεΐνης), οι οποίες οφείλονται σε διαφοροποιήσεις της σύστασης του γάλακτος, των συνθηκών τυροκόμησης και του βαθμού ωρίμασης. Τέτοιου είδους διαφοροποιήσεις επηρεάζουν τη δυνατότητα επεξεργασίας του τυριού. Η διεργασία της ανάμειξης μπορεί να ομαλοποιήσει τα φαινόμενα διαφοροποίησης στη σύσταση και την πρωτεόλυση και κατά συνέπεια να διευκολύνει την επεξεργασία.

Η διάρκεια και η ένταση της ανάμειξης εξαρτάται από τον τύπο και την απόδοση του αναμικτή και του παστεριωτήρα. Παρόλα αυτά, η διάρκεια δεν πρέπει να υπερβαίνει κάποια όρια, γιατί θα επιφέρει σημαντικές μεταβολές στο χρόνο ανάμειξης ανάμεσα

στην πρώτη και τις υπολειπόμενες παρτίδες προς επεξεργασία. Σε διαφορετική περίπτωση οι σχετιζόμενες με το χρόνο διαφοροποιήσεις των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών ανάμεσα στις παρτίδες μπορεί να οδηγήσουν σε διαφοροποιήσεις κατά την επεξεργασία και κατά συνέπεια στη συνοχή του τελικού προϊόντος (Ανυφαντάκης, 2004).

2.3.4.4. Επεξεργασία μείγματος

Μετά την ανάμειξη, το μείγμα τοποθετείται σε δοχεία και μεταφέρεται με τροχούς ή καρότσια σε ανυψωτικό μηχάνημα που τα αδειάζει στον παστεριωτήρα. Όταν η διαδικασία της ανάμειξης δεν λαμβάνει χώρα πριν την επεξεργασία, τα συστατικά αναμειγνύονται απευθείας στον παστεριωτήρα. Η σειρά προσθήκης των συστατικών διαφέρει ανάλογα με τον τρόπο λειτουργίας του εκάστοτε εργοστασίου, τον τύπο του παστεριωτήρα, το γενικό σχεδιασμό του εργοστασίου και τη διάρκεια της επεξεργασίας. Η επεξεργασία σχετίζεται με τη θερμική μεταχείριση του μείγματος, με ατμό που έρχεται σε άμεση ή έμμεση επαφή με το προϊόν και συνεχή ανάδευση. Η εφαρμογή μερικού κενού κατά τη παστερίωση είναι προαιρετική και χρησιμεύει για να ρυθμίσει την υγρασία όταν χρησιμοποιείται απευθείας έγχυση ατμού, ενώ απομακρύνει τον αέρα, αποκλείοντας έτσι την παρουσία φυσαλίδων στο τελικό προϊόν.

Η επεξεργασία έχει δύο κύριους σκοπούς:

- Να θανατώσει (τεχνολογικά) εν δυνάμει παθογόνους μικροοργανισμούς ή μικροοργανισμούς που προκαλούν αλλοιώσεις στο τρόφιμο, παρατείνοντας τη διάρκεια ζωής του προϊόντος,
- Να προάγει τις φυσικοχημικές και δομικές αλλαγές που μετατρέπουν το μείγμα σε τελικό προϊόν που διαθέτει τα επιθυμητά χαρακτηριστικά και φυσικοχημική σταθερότητα.

Το στάδιο επεξεργασίας των ανακατεργασμένων τυριών στοχεύει στη διακοπή της φυσικής ωρίμασης του τυριού, οπότε τα ανακατεργασμένα τυριά έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από ότι τα φυσικά τυριά από τα οποία παράγονται (Kussy & Aylward, 2009). Η τήξη, δηλαδή η θέρμανση που εφαρμόζεται στα ανακατεργασμένα τυριά είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη μικροδομή και τις ρεολογικές ιδιότητες των ανακατεργασμένων τυριών. Όπως υπάρχει μεταβλητότητα στα χρησιμοποιούμενα συστατικά, υπάρχουν και διαφορετικοί τρόποι επεξεργασίας για την παραγωγή των ανακατεργασμένων τυριών. Πολλοί διαφορετικοί τύποι θέρμανσης χρησιμοποιούνται εμπορικά (Zehren & Nisbaum, 1992), ενώ και οι θερμοκρασίες επεξεργασίας ποικίλουν από 65 έως 140°C. Ο χρόνος επεξεργασίας είναι συνήθως σύντομος, 3-8 min. Εντούτοις, όταν χρησιμοποιείται διεργασία υπερυψηλής θερμοκρασίας (UHT), ο χρόνος που χρησιμοποιείται είναι λίγα δευτερόλεπτα στους 130-140°C, αν και ο συνολικός χρόνος επεξεργασίας μπορεί να διαρκέσει μέχρι 1 h (Ανυφαντάκης, 2004).

Κατά τη θερμική επεξεργασία, επιδιώκεται η αύξηση του ιξώδους του προϊόντος, η οποία ονομάζεται «κρεμοποίηση» ή «κρεμώδης αντίδραση». Πρόκειται για φυσικοχημική μεταβολή που οφείλεται στη διαλυτοποίηση και την έντονη ενυδάτωση της καζεΐνης. Επιτυγχάνεται με παρατεταμένη ανάδευση σε υψηλές θερμοκρασίες και επιδιώκεται από τις βιομηχανίες παρασκευής επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών. Την κρεμοποίηση μελέτησαν οι Lee et al. (2003) χρησιμοποιώντας σκόνη τυριού και καζεΐνη από πυτιά. Ο γαλακτωματοποιητής ήταν φωσφορικό άλας νατρίου, ενώ προστέθηκε κιτρικό οξύ για να διατηρηθεί το pH στα επίπεδα του $5,70 \pm 0,05$. Η θέρμανση έγινε με άμεση έγχυση ατμού, ο συνολικός χρόνος επεξεργασίας ήταν 5 min, η μέγιστη θερμοκρασία 95°C , ενώ η ταχύτητα περιστροφής ήταν 1500 rpm. Η επεξεργασία των δειγμάτων έδειξε ότι το φαινομενικό ιξώδες αυξήθηκε με τον αυξανόμενο χρόνο επεξεργασίας. Εντούτοις, η συνεχής επεξεργασία μετά από 25 min οδήγησε σε μείωση του ιξώδους. Τελικά, η περαιτέρω αύξηση του ιξώδους μπορεί να επιτευχθεί με τη μείωση του μεγέθους των λιποσφαιρίων και της ετερογένειας του μεγέθους τους. Η μείωση του μεγέθους των λιποσφαιρίων επιτρέπει περισσότερες πρωτεΐνες να προσροφηθούν στη διεπιφάνεια λίπους-νερού, ενώ μειώνοντας την ετερογένεια του μεγέθους ενισχύεται ο εγκλεισμός περισσότερων λιποσφαιρίων στην πρωτεϊνική μήτρα, και ως εκ τούτου διαμορφώνεται ένα ισχυρότερο πλέγμα.

Οι Aguilera et al. (1991) ανέφεραν ότι οι καζεΐνες που περιβάλλονται από λιποσφαίρια μπορούν να δεσμεύσουν περισσότερες πρωτεΐνες κατά τη θερμική επεξεργασία και να βοηθήσουν στο σχηματισμό πηκτής. Επίσης, ανέφεραν ότι ο σχηματισμός πρωτεϊνικού πηγματος (χρησιμοποιώντας πρωτεΐνες ορού γάλακτος και σκόνη αποβουτυρωμένου γάλακτος) με προσθήκη λιποσφαιρίων μπορεί να ερμηνευθεί ως πολυμερισμός, διαδικασία στην οποία το πλέγμα περιέχει δύο ευπροσδιόριστες μονάδες: μικκύλια καζεΐνης και κροκιδωμένα λιποσφαίρια γάλακτος. Επομένως, η αύξηση του ιξώδους στο δείγμα οφείλεται όχι μόνο στον ελαττωμένο ελεύθερο όγκο, αλλά και στη βελτιωμένη αρχιτεκτονική του πλέγματος που προκαλείται από τα λιποσφαίρια που ενεργούν ως πυρήνες του πολυμερισμού.

Κατά την επεξεργασία σε παρτίδες, η σχέση θερμοκρασίας-χρόνου ποικίλει (π.χ. $70-95^{\circ}\text{C}$ για 4-15 min) ανάλογα με την τυποποίηση, την έκταση της ανάδευσης, την επιθυμητή υφή και δομή του προϊόντος, αλλά και τον επιθυμητό χρόνο ζωής του. Η θερμική επεξεργασία είναι επαρκής ώστε να καταστρέψει βλαστικές μορφές κυττάρων, ωστόσο δεν επαρκεί για την καταστροφή των σπορίων, για τα οποία απαιτούνται θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 130°C . Θερμοκρασίες έως 140°C μπορεί να επιτευχθούν σε συσκευές συνεχούς λειτουργίας με ευκολία, λόγω του σχεδιασμού τους, όπως για παράδειγμα, σε εναλλάκτες αποξεόμενης επιφάνειας, στους οποίους μεγιστοποιείται η επιφάνεια επαφής του μέσου θέρμανσης και του μείγματος, καθώς και διασφαλίζεται επαρκής ανάδευση για να αποφευχθεί το κάψιμο του μείγματος στην επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας. Σε συσκευές συνεχούς λειτουργίας το μείγμα θερμαίνεται στους 140°C για 5-20 s και στη συνέχεια ψύχεται στους $70-95^{\circ}\text{C}$, είτε με τη μέθοδο της στιγμιαίας εξάτμισης της υγρασίας (flash evaporation), λόγω της πτώσης πίεσης, είτε με πέρασμα από σωληνωτούς εναλλάκτες αποξεόμενης

επιφάνειας. Το προϊόν διατηρείται στη συγκεκριμένη θερμοκρασία για 4-15 min, ώστε να υπάρχει ικανοποιητικός χρόνος για την επίτευξη αλληλεπίδρασης των συστατικών του μείγματος, των φυσικοχημικών αλλαγών και για να αναπτυχθούν τα χαρακτηριστικά της υφής. Η παραμονή στους 70-95°C οδηγεί σε προσοδευτική «πάχυνση» του μείγματος. Ακόμα και σε χαμηλότερα επίπεδα θερμοκρασίας επεξεργασίας (55°C) και χαμηλότερα επίπεδα πρωτεΐνης (8 g/100 g), οι πρωτεϊνικές αλληλεπιδράσεις είναι σημαντικές, με συνέπεια τη μεταβολή του ιξώδους (Ανυφαντάκης, 2004).

2.3.4.5. Ομογενοποίηση του τηγμένου μείγματος

Η θερμή τηγμένη μάζα ανακατεργασμένου τυριού μπορεί προαιρετικά να ομογενοποιηθεί, τυπικά σε πιέσεις αρχικού και δευτερεύοντος σταδίου 15 και 5 MPa, αντίστοιχα. Η ομογενοποίηση χρησιμοποιείται κυρίως για ανακατεργασμένα τυριά με μεγάλο ποσοστό λίπους, καθώς απαιτεί επένδυση κεφαλαίου και αυξημένο κόστος λειτουργίας και συντήρησης (Ανυφαντάκης, 2004).

2.3.4.6. Συσκευασία εν θερμώ, ψύξη και διατήρηση

Τα ανακατεργασμένα τυριά συσκευάζονται κατά διαφορετικό τρόπο από ότι τα φυσικά τυριά. Το ανακατεργασμένο τυρί μεταφέρεται από τον παστεριωτήρα ή τον ομογενοποιητή στη γεμιστική συσκευή, όπου το τηγμένο μείγμα του τυριού διοχετεύεται σε καλούπια διαφόρου μεγέθους, επενδυμένα εσωτερικά με αλουμινόφυλλο ή με πλαστικό φιλμ. Είναι εφικτή η παραγωγή συσκευασιών με διάφορα σχήματα, με τη χρήση εξειδικευμένων γεμιστικών συσκευών, όπως ξεχωριστά τυλιγμένα τεμάχια ποικίλου σχήματος, π.χ. κυλίνδρου, κύβων, φετών και ορθογώνιων (Guinee et al., 2004).

Πρέπει να καταβάλλεται προσπάθεια ώστε η τυρομάζα να συσκευάζεται υπό ασηπτικές συνθήκες. Στη συνέχεια, τα συσκευασμένα τυριά ψύχονται, υπό συνθήκες που διαφέρουν ανάλογα με το προϊόν. Τα κοπτόμενα ανακατεργασμένα τυριά ψύχονται αργά (10-12 h), ενώ τα επαλειφόμενα προϊόντα ψύχονται σε 15-30 min (O'Callaghan & Guinee, 2004). Τα ορθογώνια κιβώτια που περιέχουν τα συσκευασμένα τυριά είναι δυνατόν να τοποθετηθούν σε ράφια, όπου εκτίθενται σε διάφορους ρυθμούς ψύξης ή να μεταφερθούν με ταινία σε ψυχρή σήραγγα (Ανυφαντάκης, 2004). Τα ανακατεργασμένα τυριά αποθηκεύονται συνήθως σε θερμοκρασία 5-10°C. Δεν πρέπει να διατηρούνται σε θερμοκρασία <0°C, γιατί η κατάψυξη είναι δυνατόν να προκαλέσει αλλοίωση στη δομή τους. Επίσης, δεν πρέπει να διατηρούνται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, καθώς υπάρχει το ενδεχόμενο μικροβιακής ανάπτυξης, όταν τα προϊόντα δεν είναι αποστειρωμένα, καθώς και αλλοιώσεων στη δομή, το άρωμα και τη γεύση, ακόμη και αν είναι αποστειρωμένα (Ανυφαντάκης, 2004).

Κατά τη διατήρηση των συσκευασμένων ανακατεργασμένων τυριών λαμβάνουν χώρα διεργασίες χημικής και φυσικής γήρανσης που υποβαθμίζουν τη γεύση και τη δομή τους. Αυτές περιλαμβάνουν την απώλεια υγρασίας, την υδρόλυση των γαλακτωματοποιητικών αλάτων, το σχηματισμό κρυστάλλων, αντιδράσεις

θερμοάντοχων ενζύμων ή μη ενζυμικού μαυρίσματος, αντιδράσεις που οφείλονται στην επίδραση τους φωτός ή του οξυγόνου, και αλληλεπιδράσεις με τα υλικά συσκευασίας (Clark & Agarwal, 2007).

Οι Thara & Gurta (1992) ανέφεραν ότι κατά την αποθήκευση ανακατεργασμένων τυριών με προστιθέμενες πρωτεΐνες ορού προέκυψαν μεταβολές στις οργανοληπτικές και ρεολογικές τους ιδιότητες. Οι βαθμολογίες αποδοχής υφής μειώθηκαν ελαφρώς, καθώς τα δείγματα έγιναν πιο σκληρά και ξηρά. Τα αποτελέσματα αποδοχής εμφάνισης μειώθηκαν, ως αποτέλεσμα της αύξησης του καφέ χρώματος κατά την αποθήκευση.

2.3.4.7. Επίδραση του pH

2.3.4.7.1. Επίδραση του pH κατά την τήξη

Πρόσφατες μελέτες σχετικές με τη θέρμανση του γάλακτος έχουν δείξει ότι η τιμή του pH κατά τη στιγμή της θέρμανσης μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις αλληλεπιδράσεις των μετουσιωμένων πρωτεϊνών ορού γάλακτος με τις καζεΐνες (η μετουσίωση των πρωτεϊνών ορού φτάνει στο 30% σε pH 5,7 και στο 85% σε pH 6,7). Σχετικά με τη θέρμανση του γάλακτος στους 90°C για 30 min, σε pH 6,5 οι περισσότερες από τις μετουσιωμένες πρωτεΐνες ορού αλληλεπιδρούν με τα καζεϊνικά μικκύλια, και με την οξίνιση το θερμαινόμενο γάλα παράγει όξινα κολλοειδή πήγματα με σχετικά χαμηλή σταθερότητα. Καθώς το pH κατά τη θέρμανση αυξάνεται από το 6,5 στο 7,1, λιγότερες μετουσιωμένες πρωτεΐνες ορού γάλακτος αλληλεπιδρούν με τα καζεϊνικά μικκύλια, με συνέπεια οι πρωτεΐνες ορού να παραμένουν στον ορό ως συμπλέγματα με την κ-καζεΐνη (Anema et al., 2004).

Οι Lee & Anema (2009) παρασκεύασαν ανακατεργασμένα τυριά που περιείχαν πρωτεΐνες ορού 20% επί του συνόλου των πρωτεϊνών ή καθόλου πρωτεΐνες ορού, με τελικό pH $5,70 \pm 0,05$ και σταθερή υγρασία. Η υφή των δειγμάτων ποίκιλε σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με το pH κατά την τήξη. Τα δείγματα που είχαν pH κατά την τήξη περίπου 5,7 ήταν πολύ μαλακά και ημίρρευστα, και ακόμα και μετά τη ψύξη συνέχιζαν να είναι ρευστά. Ωστόσο, αυτά που είχαν pH κατά την τήξη περίπου 6,7 ήταν πολύ σταθερά. Τα δείγματα που είχαν υψηλό pH κατά την τήξη (7,0-7,6) ήταν μαλακά, αλλά όχι τόσο όσο αυτά που είχαν pH 5,7, ενώ και μετά την ψύξη είχαν τάση προς ροή. Η έντονη επίδραση του pH κατά την τήξη στις ρεολογικές ιδιότητες και στην υφή των ανακατεργασμένων τυριών αποδόθηκαν στις αλληλεπιδράσεις στις οποίες λαμβάνουν μέρος οι πρωτεΐνες ορού.

2.3.4.7.2. Επίδραση του τελικού pH

Το pH του τυριού επηρεάζει σημαντικά την ποιότητα, τη μικροδομή και τον τύπο αλληλεπίδρασης των πρωτεϊνών στο ανακατεργασμένο τυρί. Το είδος των φυσικών τυριών που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των ανακατεργασμένων τυριών επηρεάζει έντονα το pH. Διάφοροι ερευνητές έδειξαν ότι το εύρος του pH σε ένα καλής ποιότητας ανακατεργασμένο τυρί θα πρέπει να είναι από 5,4 έως 5,8. Η σταθερότητα του ανακατεργασμένου τυριού μειώνεται όταν το pH είναι κάτω του 5,4

και πάνω του 5,8. Η μικροδομή του τυριού αλλάζει δραματικά με την αύξηση του pH από 4,2 σε 6,8. Μελέτες αποδεικνύουν ότι η σταθερότητα και η συγκράτηση υγρασίας στο τυρί έχουν άμεση σχέση με την τιμή του pH. Υψηλές τιμές pH ενισχύουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ καζεϊνών και νερού, οπότε και λαμβάνουν χώρα μεταβολές στη δομή του τυριού. Η δομή των ανακατεργασμένων τυριών γίνεται μαλακότερη, καθώς έχει μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης νερού (Karoor & Metzger, 2008).

Οι Lee & Klostermeyer (2001) παρασκεύασαν ανακατεργασμένα τυριά που είχαν pH από 5,2 έως 6,0, ενώ η πρωτεΐνη, το λίπος και η υγρασία ήταν 12%, 12% και 73%, αντίστοιχα. Τα προϊόντα που είχαν υψηλό pH, είχαν την υφή κολλώδους υγρού, ενώ αυτά με το χαμηλό pH ήταν μαλακά στερεά. Τα προϊόντα με pH 5,4 ήταν μερικώς στερεά και αποσταθεροποιημένα. Σε pH 6,0 τα προϊόντα έμοιαζαν με υγρό διάλυμα. Αυτό οφείλεται στην αύξηση του pH, που επηρεάζει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πρωτεϊνών του συστήματος.

Ο Marchesseau et al. (1997) αξιολόγησαν τη μικροδομή ανακατεργασμένων τυριών με διαφορετικό pH και διαπίστωσαν ότι το τελικό pH αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τον έλεγχο της δομής και των λειτουργικών ιδιοτήτων των ανακατεργασμένων τυριών. Τα τυριά που παρασκευάστηκαν με διάφορα συστατικά σε διαφορετικές συστάσεις, απέδωσαν διαφορετικές πρωτεϊνικές δομές σε διάφορες τιμές του pH. Τα δείγματα με pH 5,2 ήταν κοκκώδη με μεγάλα πρωτεϊνικά συσσωματώματα, ενώ δεν ήταν καλά γαλακτωματοποιημένα. Το ανακατεργασμένο τυρί με χαμηλό pH (5,2) είχε αυξανόμενες αλληλεπιδράσεις πρωτεϊνών, έως ότου η πρωτεΐνη πλησιάσει το Ι.Σ., όπου η γαλακτωματοποίηση ήταν ασθενέστερη. Σε δείγματα με pH 5,7 παρατηρήθηκε ενιαίο γαλάκτωμα, με στενά συνδεδεμένο δίκτυο πρωτεϊνών. Τα ανακατεργασμένα τυριά τα οποία είχαν pH από 5,7 έως 6,1 ήταν συμπαγή, ενώ και η κατανομή των πρωτεϊνών στο πλέγμα ήταν ομοιόμορφη. Όσο το pH αυξανόταν, η πυκνότητα της πρωτεϊνικής μικροδομής μειωνόταν, αποτέλεσμα των μειωμένων πρωτεϊνικών αλληλεπιδράσεων. Διαπίστωσαν ότι δείγματα ανακατεργασμένων τυριών με υψηλό pH είχε ανοιχτή δομή και αποτελούσε αδύναμη πηκτή γαλακτώματος. Αυξάνοντας το pH πάνω από το Ι.Σ. των καζεϊνών, δηλαδή αυξάνοντας το αρνητικό τους φορτίο, αυξάνεται η ενυδάτωσή τους, λόγω της μείωσης των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους. Αυτή η υψηλότερη προσρόφηση νερού από τις πρωτεΐνες θεωρήθηκε υπεύθυνη για την παραγωγή μαλακότερων επεξεργασμένων τυριών σε υψηλότερο pH.

Σε ανακατεργασμένα επαλειφόμενα τυριά ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας, οι αλλαγές του pH σε σχέση με το Ι.Σ. των πρωτεϊνών βρέθηκε να επηρεάζουν την ικανότητα δέσμευσης του νερού (Kycia et al., 2006, Swenson et al., 2000). Τέλος, βρέθηκε ότι όσο αυξάνεται το pH ανακατεργασμένων τυριών χωρίς λίπος, τόσο αυξάνεται και η σκληρότητά τους, με σημαντική αύξηση σε pH πάνω από 6,0, ενώ αυξάνεται η ικανότητα τήξης και ελαττώνεται η επαλειψιμότητα (Swenson et al., 2000).

2.3.4.8. Επίδραση της χημικής σύστασης

2.3.4.8.1. Υγρασία

Το νερό που προστίθεται κατά την παραγωγή ανακατεργασμένων τυριών προσδίδει σημαντικές ιδιότητες, όπως η ικανότητα τήξης και η επαλειψιμότητα. Το νερό προστίθεται και για τη μείωση του κόστους του τυριού. Ωστόσο, η νομοθεσία σε κάποιες χώρες έχει ορίσει το μέγιστο ποσοστό υγρασίας σε διαφορετικούς τύπους ανακατεργασμένων τυριών. Η περιεκτικότητα σε υγρασία των προϊόντων αυτών είναι ένα σημαντικό ποιοτικό χαρακτηριστικό, αφού καθορίζει τη διάρκεια ζωής του (Lee et al., 2004). Οι Thapa & Gupta (1992) παρατήρησαν ταχύτερη αλλοίωση της γεύσης σε ανακατεργασμένα τυριά με υψηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία, επειδή η υψηλή ενεργότητα νερού εντείνει την αλλοίωση των τροφίμων.

Σχετικά με τις ιδιότητες υφής, μετά από μελέτες προέκυψε ότι όσο αυξάνεται η υγρασία, τόσο αυξάνονται η ελαστικότητα και η συνεκτικότητα, ενώ μειώνεται η μασητικότητα των ανακατεργασμένων τυριών. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η συγκολλητικότητα είχε μέγιστη τιμή σε ανακατεργασμένα τυριά με ενδιάμεσο επίπεδο υγρασίας (Everard et al., 2007). Ακόμη, όσο η περιεκτικότητα του ανακατεργασμένου τυριού σε υγρασία αυξάνεται, τόσο η σκληρότητα και η σταθερότητα μειώνονται (Lee et al., 2004, Gupta & Reuter, 1993). Επιπλέον, με τη μείωση της περιεκτικότητας του ανακατεργασμένου τυριού σε υγρασία το προϊόν γίνεται πιο ομοιογενές, εφόσον μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων του λίπους που είναι διασπαρμένα στη μάζα του (Lee et al., 2004, Pereira et al., 2001). Η μαλακή υφή των ανακατεργασμένων τυριών με υψηλή συγκέντρωση υγρασίας βελτιώνει τη ρευστότητα και παρέχει υψηλή ικανότητα τήξης (Gupta & Reuter, 1993).

Η υγρασία των ανακατεργασμένων τυριών λειτουργεί ως πλαστικοποιητής στο πρωτεϊνικό πλέγμα, (Dimitreli & Thomareis, 2008, Marshall, 1990), καθιστώντας το με αυτόν τον τρόπο λιγότερο ελαστικό και πιο ευαίσθητο στη θραύση κατά τη συμπίεση. Συνεπώς, η αύξηση της περιεκτικότητας σε υγρασία των τυριών έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του μέτρου ελαστικότητας, της τάσης θραύσης και της σταθερότητας (Fox et al., 2000). Η μείωση των ρεολογικών ιδιοτήτων των επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών με την αύξηση της υγρασίας τους έχει παρατηρηθεί σε πολλές έρευνες (Dimitreli & Thomareis, 2008, Lee et al., 2004, Pereira et al., 2001, Gupta & Reuter, 1993). Οι Lee et al. (2004) διαπίστωσαν ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε υγρασία είχε ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της ρεολογικής συμπεριφοράς των ανακατεργασμένων τυριών από στερεά σε υγρή συμπεριφορά. Σε αντίστοιχα συμπεράσματα κατέληξαν και οι Dimitreli & Thomareis (2008). Σχετικά με τις παρατηρούμενες ιξωδοελαστικές ιδιότητες των ανακατεργασμένων τυριών, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, τα εκδιπλωμένα πρωτεϊνικά μόρια ενυδατώνονται και δεσμεύουν το νερό. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του προστιθέμενου νερού, τόσο εντονότερη είναι η ενυδάτωση των πρωτεϊνών και τόσο εντονότερη είναι η διαστολή τους, λόγω των ελαττωμένων ελκτικών αλληλεπιδράσεων. Επιπλέον, η αυξημένη διαλυτότητα των πρωτεϊνικών μορίων έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη ικανότητα δράσης των γαλακτωματοποιητικών αλάτων. Κατά τη διάρκεια της ψύξης,

τα μόρια του νερού ακινητοποιούνται εντός του τρισδιάστατου πρωτεϊνικού πλέγματος και εξασθενούν τη δομή του τελικού δικτύου. Έτσι, η αύξηση της περιεκτικότητας σε υγρασία μειώνει τη συνοχή του πρωτεϊνικού πλέγματος, με αποτέλεσμα την παρασκευή προϊόντων με συμπεριφορά που προσομοιάζει αυτήν των υγρών (Dimitreli & Thomareis, 2008).

2.3.4.8.2. Λίπος

Η περιεκτικότητα των ανακατεργασμένων τυριών σε λίπος επηρεάζει έντονα την υφή τους. Αυτό είναι εμφανές σε ανακατεργασμένα τυριά με χαμηλή λιποπεριεκτικότητα (Gwartney et al. 2002). Η συμβολή του λίπους στις ρεολογικές ιδιότητες των ανακατεργασμένων τυριών εξαρτάται από τη φυσική κατάστασή του και επομένως από τη θερμοκρασία, η οποία ελέγχει την αναλογία του στερεού λίπους προς το υγρό λίπος. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (<5°C) όπου το λίπος του γάλακτος είναι κυρίως στερεό, το λίπος προσθέτει στην ελαστικότητα του καζεϊνικού πλέγματος (Fox et al., 2000). Το λίπος στα ανακατεργασμένα τυριά λειτουργεί ως παράγοντας λίπανσης και επηρεάζει τη χαλάρωση και την επαλειψιμότητά τους (Tamime et al., 1999).

Η περιεκτικότητα σε λίπος βρέθηκε επίσης να ελαττώνει το συντελεστή ιξώδους και δίνει στα δείγματα συμπεριφορά που μοιάζει περισσότερο με αυτή των υγρών (Dimitreli & Thomareis, 2007). Επίσης, η παρουσία του λίπους παίζει σημαντικό ρόλο στη σκληρότητα των δειγμάτων, όπου η υψηλή ποσότητα λίπους, οδηγεί σε χαμηλότερη ακαμψία (Černíková et al., 2008, Dimitreli & Thomareis, 2007), λόγω της διακοπής της πολυπλοκότητας και της συνέχειας του πρωτεϊνικού πλέγματος (Pereira et al., 2001, Marshall, 1990).

Έρευνα του Kealy (2006) επιχείρησε τη συσχέτιση αποτελεσμάτων οργανοληπτικών και ρεολογικών δοκιμών σε εμπορικά δείγματα επαλειφόμενων τυριών, τα αποτελέσματα της οποίας έδειξαν ότι η λιποπεριεκτικότητα είναι ο σημαντικότερος από τους παράγοντες που επηρεάζουν τις ρεολογικές ιδιότητες των παραπάνω προϊόντων. Οι Černíková et al. (2010), κατά την παρασκευή ανακατεργασμένων τυριών με τυρί Edam και σταθεροποιητές, έδειξαν ότι η σκληρότητα αυξάνεται με τη μείωση του λίπους επί ξηρού. Οι Chronakis & Kasapis (1995) μελέτησαν τις ρεολογικές ιδιότητες επαλειφόμενων γαλακτοκομικών προϊόντων με κανονική και ελαττωμένη λιποπεριεκτικότητα. Ανέφεραν ότι τα προϊόντα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας με προσθήκη υποκατάστατων λίπους (όπως παρασκευάσματα λευκώματος αυγού, αποβουτυρωμένου γάλακτος ή πρωτεΐνης ορού) παρουσίασαν το ελάττωμα της κολλώδους υφής, το οποίο αποδόθηκε στη μειωμένη λειτουργικότητα του πρωτεϊνικού περιεχομένου, λόγω της επίδρασης της μηχανικής και θερμικής επεξεργασίας. Ως αποτέλεσμα, τα προϊόντα αυτά δεν παρουσίασαν εμφανή σημεία θραύσης, οπότε οι καμπύλες συμπίεσης (τάσης-παραμόρφωσης) ήταν σχετικά ομαλές, λόγω της ελαττωμένης ανάπτυξης δομής στα προϊόντα αυτά. Οι Subramanian et al. (2006), μελέτησαν δείγματα τυριών με διαφορετικές λιποπεριεκτικότητες και παρατήρησαν ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του λίπους στα ανακατεργασμένα τυριά τόσο μειώνονται οι γραμμικές ιξωδοελαστικές τους ιδιότητες.

Επίσης, ένα ακόμα στοιχείο που προσφέρει η παρουσία λίπους είναι η προστασία που παρέχει στις πρωτεΐνες, λειτουργώντας ως φράγμα και εμποδίζοντας τη συνένωση μεταξύ τους στο Ι.Σ. (Morr, 1992). Μικρότερο μέγεθος λιποσφαιρίων στα προϊόντα ανακατεργασμένων τυριών σχετίζονται με πιο ελαστικό προϊόν. Αυτό έχει αποδοθεί στο γεγονός ότι όταν η διάμετρος των λιποσφαιρίων είναι μειωμένη, αυτά κατανέμονται ομοιόμορφα και σε μεγαλύτερο αριθμό στη συνεχή φάση, ισχυροποιώντας τις συνδέσεις μεταξύ πρωτεϊνών και μεταξύ πρωτεϊνών και λιποσφαιρίων και κατά συνέπεια αυξάνοντας την ελαστικότητα (Pereira et al., 2001, Marshall, 1990).

2.3.4.8.3. Πρωτεΐνες

Οι πρωτεΐνες διευκολύνουν το σχηματισμό των γαλακτωμάτων, παρέχουν σταθερότητα, αλλά και κάποιες φυσικοχημικές ιδιότητες σε γαλακτώματα λίπους σε νερό, όπως είναι τα ανακατεργασμένα τυριά, αφού η κυρία χρήση τους είναι ως γαλακτωματοποιητές. Οι πρωτεΐνες έχουν την ικανότητα να δημιουργούν απωθητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των λιποσφαιρίων και σχηματίζουν μια ανθεκτική μεμβράνη. Τα λιποσφαίρια σταθεροποιούνται και δεν συσσωματώνονται κατά την αποθήκευση του προϊόντος (McClements, 2004). Θεωρείται ότι οι πρωτεΐνες παρουσιάζουν καλή γαλακτωματοποιητική δράση λόγω της μοριακής τους προσαρμοστικότητας, η οποία τους επιτρέπει ταχεία προσρόφηση και διευθέτηση στη διεπιφάνεια, ώστε να σχηματίσουν μια συνεχή μακρομοριακή προστατευτική στοιβάδα (Garti, 1999).

Οι πρωτεΐνες αυξάνουν τη σκληρότητα των ανακατεργασμένων τυριών, επειδή η δομή και κατ' επέκταση η υφή του τυριού εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από το καζεϊνικό πλέγμα που καθίσταται πυκνότερο και ισχυρότερο με την αύξηση της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες. Η θετική επίδραση των πρωτεϊνών στις ρεολογικές ιδιότητες των ανακατεργασμένων τυριών έχει παρατηρηθεί σε πολλές έρευνες (Dimitreli & Thomareis, 2008, Dimitreli & Thomareis, 2007, Joshi et al., 2004).

Καθώς η συγκέντρωση της καζεΐνης στο πλέγμα του τυριού αυξάνεται, οι διαμοριακοί και ενδομοριακοί δεσμοί του γίνονται πιο πολυάριθμοι. Έτσι, το δίκτυο εμφανίζει μεγαλύτερη ελαστικότητα και ικανότητα παραμόρφωσης. Τα εκδιπλωμένα πρωτεϊνικά μόρια προσεγγίζουν το ένα το άλλο μέσω ελκτικών δυνάμεων, ενώ το νερό και τα λιποσφαίρια παγιδεύονται στο πλέγμα. Έτσι, μετά την ψύξη, ο ρόλος των πρωτεϊνών στην υφή του τελικού προϊόντος οδηγεί σε προϊόντα με αυξημένες ιξωδοελαστικές ιδιότητες και συμπεριφορά που προσομοιάζει με αυτήν των στερεών (Dimitreli & Thomareis, 2008).

2.3.4.8.4. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ υγρασίας-πρωτεϊνών-λίπους

Η ιξωδοελαστικότητα των ανακατεργασμένων τυριών εξαρτάται από τη ρεολογική συμπεριφορά των μεμονωμένων συστατικών του (πρωτεΐνη, λίπος και υγρασία) καθώς και από την αλληλεπίδραση αυτών. Η δομή, που αντιπροσωπεύει τον τρόπο με τον οποίο τα μεμονωμένα συστατικά συνυπάρχουν, καθώς και η φύση των

συστατικών (είτε στερεό είτε υγρό) είναι σημαντικοί καθοριστικοί παράγοντες (Fox et al., 2000).

Σε επαλειφόμενα ανακατεργασμένα τυριά έχει παρατηρηθεί ότι όταν η περιεκτικότητα σε υγρασία και λίπος αυξάνεται, η ακαμψία μειώνεται. Αντίθετα, η αύξηση της συγκέντρωσης πρωτεΐνης αυξάνει τη γραμμική ιξωδοελαστική συμπεριφορά. Αυτό σημαίνει ότι τα ανακατεργασμένα τυριά με αυξημένα ποσοστά υγρασίας και λίπους παρουσιάζουν συμπεριφορά περισσότερο υγρού, ενώ ανακατεργασμένα τυριά με αυξημένα ποσοστά πρωτεΐνης παρουσιάζουν συμπεριφορά στερεού. Οπότε, η υγρασία λειτουργεί ως πλαστικοποιητής, ενώ το λίπος ως λιπαντικό, όμως και τα δύο έχουν ως αποτέλεσμα να δυσχεραίνουν το σχηματισμό πλέγματος της πρωτεΐνης, ενώ την ίδια στιγμή οι πρωτεΐνες οδηγούν στο σχηματισμό πυκνότερου προϊόντος με αυξημένη δομή (Dimitreli & Thomareis, 2007). Έχει αναφερθεί ότι ο ρόλος των πρωτεϊνών στην υφή του τελικού προϊόντος κυριαρχεί έναντι του ρόλου της υγρασίας και του λίπους και οδηγεί σε προϊόντα με αυξημένες ιξωδοελαστικές ιδιότητες (Dimitreli & Thomareis, 2008).

Γενικά, μία ορισμένη αύξηση της περιεκτικότητας του τυριού σε λίπος συνοδεύεται από μείωση της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνη και υγρασία, καθώς και από μείωση της τάσης θραύσης και της σταθερότητας (Fox et al., 2000).

Μετά την εφαρμογή τάσης σε ένα δείγμα τυριού, το πλέγμα θα αντισταθεί αρχικά στην παραμόρφωση. Όσο η συγκέντρωση της καζεΐνης στο πλέγμα του τυριού αυξάνεται, τόσο αυτό παρουσιάζει μεγαλύτερη ελαστικότητα και είναι δυσκολότερο να παραμορφωθεί. Οι παράγοντες που συμβάλλουν στην αποδυνάμωση του καζεϊνικού πλέγματος μειώνουν την τάση που απαιτείται για να προκαλέσει μία δεδομένη παραμόρφωση. Η συμβολή του λίπους στις ρεολογικές ιδιότητες του τυριού εξαρτάται από τη φυσική κατάστασή του και επομένως από τη θερμοκρασία, η οποία ελέγχει την αναλογία του στερεού λίπους προς το υγρό λίπος. Σε χαμηλές θερμοκρασίες ($<5^{\circ}\text{C}$) όπου το λίπος του γάλακτος είναι κυρίως στερεό, το λίπος προσθέτει στην ελαστικότητα του καζεϊνικού πλέγματος. Τα στερεά λιποσφαίρια περιορίζουν την παραμόρφωση του καζεϊνικού πλέγματος, δεδομένου ότι η παραμόρφωση του τελευταίου απαιτεί επίσης την παραμόρφωση των λιποσφαιρίων που είναι εγκλωβισμένα μέσα στους πόρους του. Καθώς το ποσοστό του υγρού λίπους αυξάνεται, το λίπος συμπεριφέρεται περισσότερο όπως ένα ρευστό και προσδίδει ιξώδη δομή, παρά ελαστικότητα ή ακαμψία στο τυρί. Επιπλέον, το υγρό λίπος ενεργεί ως λιπαντικό στις επιφάνειες θραύσης του καζεϊνικού πλέγματος και με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η τάση που απαιτείται για να σπάσει το πλέγμα. Ως εκ τούτου, για μία δεδομένη περιεκτικότητα σε λίπος, αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της συμπίεσης οδηγεί σε μία χαρακτηριστική μείωση του μέτρου ελαστικότητας, της τάσης κατά τη θραύση και της σταθερότητας. Η αύξηση του λίπους επί ξηρού των ανακατεργασμένων τυριών (διατηρώντας σταθερές τις άλλες παραμέτρους) έχει σαν αποτέλεσμα μείωση της τάσης θραύσης. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται τόσο περισσότερο η αύξηση του λίπους επί ξηρού επιδρά στη μείωση της τάσης θραύσης.

Ένας από τους ρόλους του νερού είναι να ενεργεί ως χαμηλού ιξώδους λιπαντικό μεταξύ των επιφανειών του λίπους και της καζεΐνης. Όσο μεγαλύτερο το ποσοστό του νερού και όσο ευρύτερα τα διαστήματα που είναι διαθέσιμα για το νερό να διατρέξει μέσα σε αυτά, τόσο λιγότερο θα πρέπει να περιορίζεται η κίνηση του καζεϊνικού πλέγματος γύρω από το εγκλωβισμένο λίπος. Αυτή η πιο ελεύθερη μετακίνηση έχει ως συνέπεια μικρότερη αντίσταση σε οποιαδήποτε παραμόρφωση (Fox et al., 2000).

2.3.5. Επίδραση παραγόντων στη μικροβιολογία ανακατεργασμένων τυριών

Η μικροβιακή ανάπτυξη στα ανακατεργασμένα τυριά επηρεάζεται από διάφορους ενδογενείς και εξωγενείς παράγοντες. Η αξιολόγηση αυτών των παραγόντων είναι απαραίτητη, ώστε να εκτιμηθεί η αναγκαιότητα του ελέγχου των παραμέτρων χρόνου και θερμοκρασίας για τη διασφάλιση της παραγωγής ασφαλών προϊόντων. Οι ενδογενείς παράγοντες περιλαμβάνουν κάποια φυσικά χαρακτηριστικά του ανακατεργασμένου τυριού, ενώ οι εξωγενείς αναφέρονται στο περιβάλλον του ανακατεργασμένου τυριού. Η ανάγκη για έλεγχο των παραμέτρων θερμοκρασίας και χρόνου καθορίζονται από (Γαϊτής, 2007):

- την πιθανότητα επιμόλυνσης του τροφίμου με παθογόνους μικροοργανισμούς (συμπεριλαμβανομένου του σταδίου επεξεργασίας)
- την πιθανότητα ανάπτυξης μικροοργανισμών και επακόλουθη παραγωγή τοξίνης.

2.3.5.1. Ενδογενείς παράγοντες

2.3.5.1.1. Ενεργότητα νερού

Οι μικροοργανισμοί απαιτούν για την ανάπτυξή τους νερό σε διαθέσιμη μορφή. Ο προσδιορισμός των ορίων των τιμών της ενεργότητας νερού (a_w) που ευνοούν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, εξαρτάται από το είδος τους. Τα βακτήρια απαιτούν υψηλότερες τιμές a_w για την ανάπτυξή τους, σε σύγκριση με τους μύκητες. Τα Gram αρνητικά βακτήρια είναι πιο ευαίσθητα σε χαμηλές τιμές a_w σε σύγκριση με τα Gram θετικά. Τα περισσότερα βακτήρια αλλοίωσης δεν αναπτύσσονται σε τιμές $a_w < 0,91$. Όσον αφορά στα παθογόνα βακτήρια, ο *Staphylococcus aureus* έχει παρατηρηθεί πως αναπτύσσεται σε τιμές a_w μεγαλύτερες της 0,86. Οι ζύμες και οι μύκητες αναπτύσσονται σε ευρύ φάσμα τιμών a_w . Οι χαμηλότερες τιμές a_w , ίσες με 0,61 και 0,65, έχουν παρατηρηθεί στους ξηρόφιλους μύκητες, που έχουν την ικανότητα να αναπτύσσονται σε συνθήκες ξηρότητας και στις ωσμόφιλες ζύμες, αντίστοιχα.

Όσον αφορά στην ανάπτυξη μικροοργανισμών, έχει παρατηρηθεί συσχέτιση μεταξύ της θερμοκρασίας και των θρεπτικών συστατικών. Η ικανότητα των μικροοργανισμών να αναπτύσσονται σε οποιαδήποτε θερμοκρασία μειώνεται αναλογικά με την a_w . Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών σε συγκεκριμένο φάσμα τιμών a_w , λαμβάνει χώρα όταν η θερμοκρασία κυμαίνεται στο φάσμα ιδανικών τιμών ανάπτυξης. Η παρουσία θρεπτικών συστατικών αυξάνει το φάσμα τιμών a_w στο οποίο επιβιώνουν οι μικροοργανισμοί (Γαϊτής, 2007).

2.3.5.1.2. Ενεργός οξύτητα (pH)

Οι μύκητες έχουν την ικανότητα να αναπτύσσονται σε ευρύ φάσμα pH. Τα βακτήρια, ιδιαίτερα τα παθογόνα, είναι πιο απαιτητικά όσον αφορά στις τιμές pH για την ανάπτυξή τους σε σχέση με τις ζύμες και τους μύκητες. Ωστόσο, πολλοί από τους παθογόνους μικροοργανισμούς μπορούν να επιβιώσουν στα τρόφιμα σε τιμές pH χαμηλότερες του 4,0, ενώ κάποια από τα παθογόνα, π.χ. τα είδη *Salmonella* spp., αναπτύσσονται στις χαμηλότερες δυνατές τιμές pH.

Η ρυθμιστική ικανότητα ενός τροφίμου πρέπει επίσης, να λαμβάνει μέρος όταν η οξύτητα του τροφίμου χρησιμοποιείται ως μηχανισμός ελέγχου μικροβιακής ανάπτυξης. Η ρυθμιστική ικανότητα αναφέρεται στην ικανότητα ενός τροφίμου να αντιστέκεται σε μεταβολές του pH. Τρόφιμα με χαμηλή ρυθμιστική ικανότητα, προσαρμόζουν το pH τους ταχύτατα, αντιδρώντας στην παρουσία όξινων ή αλκαλικών ουσιών που παράγονται από την ανάπτυξη μικροοργανισμών (Γαϊτης, 2007). Η ρυθμιστική ικανότητα του τυρογάλακτος είναι χαμηλότερη αυτής του γάλακτος (Walstra et al., 2006).

2.3.5.1.3. Θρεπτικά συστατικά

Οι μικροοργανισμοί απαιτούν βασικά θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη και τη συντήρηση των μεταβολικών τους λειτουργιών, όπως το νερό, το άζωτο, οι βιταμίνες και τα ιχνοστοιχεία, η ποσότητα και το είδος των οποίων διαφέρει ανάλογα με το είδος του μικροοργανισμού. Οι τροφογενείς μικροοργανισμοί αντλούν ενέργεια από τους υδατάνθρακες και τα αμινοξέα, τα οποία αποτελούν πηγή αζώτου και ενέργειας για τους περισσότερους μικροοργανισμούς. Μερικοί μικροοργανισμοί απαιτούν μικρές ποσότητες βιταμινών της ομάδας Β. Τα Gram θετικά βακτήρια έχουν υψηλότερες απαιτήσεις σε θρεπτικά συστατικά, διότι δεν διαθέτουν την ικανότητα να συνθέτουν ορισμένα από αυτά, που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξή τους. Τα Gram αρνητικά βακτήρια και οι μύκητες, αντλούν βασικά θρεπτικά συστατικά από υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια, και βιταμίνες (Γαϊτης, 2007).

2.3.5.1.4. Λίπος

Το λίπος παρέχει προστασία στα βακτήρια από αντιμικροβιακές ουσίες στην υδατική φάση του προϊόντος. Τα ανακατεργασμένα τυριά με κανονική περιεκτικότητα σε λιπαρά, έχουν μειωμένη αντιμικροβιακή ικανότητα, αφού η λιπόφιλη πλευρά των αντιμικροβιακών ουσιών αντιδρά με τα σωματίδια του λίπους και όχι με τα φωσfolιπίδια των κυτταρικών μεμβρανών, οπότε προκαλείται μείωση των αντιμικροβιακών επιδράσεων. Το λίπος μειώνει την ικανότητα πολλών αντιμικροβιακών ουσιών όπως της νισίνης, του σορβικού οξέος και των αντιοξειδωτικών ΒΗΑ. Οι πληθυσμοί της *Listeria monocytogenes* και της *Salmonella* αδρανοποιούνται γρηγορότερα σε ένα τυρί με 50% λιγότερα λιπαρά σε σύγκριση με ένα τυρί κανονικής λιποπεριεκτικότητας. Μελέτες έδειξαν ότι το επίπεδο του λίπους έχει σημαντικές επιπτώσεις στην καθυστέρηση της παραγωγής τοξίνης. Η ανάπτυξη αναερόβιων μικροοργανισμών επίσης καθυστερείται σε ανακατεργασμένο τυρί

χαμηλών λιπαρών σε σύγκριση με ένα κανονικής λιποπεριεκτικότητας, με όμοιο ποσοστό υγρασίας, όμοιο pH και όμοια περιεκτικότητα άλατος. Παρατηρήθηκε ότι καθυστερείται η παραγωγή τοξίνης από το *Clostridium botulinum* σε αναπλήρωμα τυριού με υψηλή υγρασία και μειωμένο λίπος, σε σύγκριση με αναπλήρωμα τυριού κανονικής λιποπεριεκτικότητας, με τα ίδια επίπεδα υγρασίας, NaCl, γαλακτωματοποιητή και pH (Glass et al., 1998).

2.3.5.2. Εξωγενείς παράγοντες

2.3.5.2.1. Θερμοκρασία

Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται σε συγκεκριμένο φάσμα θερμοκρασιών. Η κατηγοριοποίηση των μικροοργανισμών σε θερμόφιλους, μεσόφιλους, ψυχρότροφους και ψυχρόφιλους, γίνεται με βάση το φάσμα θερμοκρασιών στο οποίο αναπτύσσονται. Το ιδανικό εύρος θερμοκρασιών για την ανάπτυξη των θερμόφιλων μικροοργανισμών είναι μεταξύ 55-75°C, με μέγιστη θερμοκρασία ανάπτυξης στους 90°C και ελάχιστη στους 40°C. Για τους μεσόφιλους μικροοργανισμούς, όπου ανήκουν και τα περισσότερα παθογόνα βακτήρια, το ιδανικό εύρος θερμοκρασιών ανάπτυξης κυμαίνεται μεταξύ 30-45°C, ενώ η ελάχιστη τιμή ανάπτυξης κυμαίνεται μεταξύ 5-10°C. Τα μεσόφιλα είδη εμφανίζονται σε τρόφιμα διατηρημένα σε θερμοκρασίες ψύξης, αλλά αναπτύσσονται μόνο όταν βρεθούν σε ευνοϊκό θερμοκρασιακό φάσμα. Οι ψυχρότροφοι μικροοργανισμοί έχουν ιδανικό εύρος θερμοκρασιών ανάπτυξης μεταξύ 15-20°C. Οι ψυχρότροφοι μικροοργανισμοί είναι αυτοί που συναντώνται συχνότερα στα τρόφιμα. Αυτοί οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται σε θερμοκρασίες ψύξης και προκαλούν αλλοιώσεις σε τρόφιμα που διατηρούνται σε αυτές τις θερμοκρασίες. Ψυχρότροφοι μικροοργανισμοί, όπως η *Listeria monocytogenes*, είναι ικανοί να αναπτύσσονται στο εύρος θερμοκρασιών της τάξης των 3,3-5,0°C. Οι ψυχρότροφοι μικροοργανισμοί σχετίζονται άμεσα με τα τρόφιμα και περιλαμβάνουν παθογόνα βακτήρια αλλοίωσης, ζύμες και μύκητες. Οι μύκητες αναπτύσσονται στα φάσματα θερμοκρασιών των ψυχρότροφων και μεσόφιλων βακτηρίων, αλλά όχι σε αυτά των θερμόφιλων (Γαϊτής, 2007).

Η αποθήκευση υπό ψύξη μπορεί να μεταβάλει το είδος της αλλοίωσης, αλλά και το ρυθμό της αλλοίωσης. Η αποθήκευση σε χαμηλές θερμοκρασίες εμποδίζει την ανάπτυξη των μεσόφιλων μικροοργανισμών, ενώ αναπτύσσονται κυρίως οι ψυχρότροφοι. Οι χαμηλές θερμοκρασίες προκαλούν φυσιολογικές μεταβολές στους μικροοργανισμούς που τροποποιούν ή επιδεινώνουν την αλλοίωση των χαρακτηριστικών τους. Η ικανότητα κάποιων μικροοργανισμών να αναπτύσσονται σε χαμηλές θερμοκρασίες σχετίζεται με τη σύνθεση και την αρχιτεκτονική της κυτταρικής μεμβράνης. Όσο μειώνεται η κυτταρική μεμβράνη, αλλάζει φάση και από υγρό κρυσταλλικής δομής μεταβάλλεται σε άκαμπτη πηκτή, όπου η μεταφορά ουσιών είναι περιορισμένη.

Οι μεσόφιλοι μικροοργανισμοί σε χαμηλές θερμοκρασίες δεν αναπτύσσονται, ωστόσο δεν θανατώνονται. Η ψύξη προκαλεί στους μεσόφιλους μικροοργανισμούς ένα φαινόμενο που ονομάζεται «ψυχρό σοκ». Το φαινόμενο αυτό προκαλεί το θάνατο και

τον τραυματισμό των μεσόφιλων μικροοργανισμών, μόνο που τα αποτελέσματά του δεν είναι προβλέψιμα. Η έκταση του «ψυχρού σοκ» εξαρτάται από το είδος του μικροοργανισμού (οι Gram αρνητικοί είναι πιο επιρρεπείς από τους Gram θετικούς), τη φάση ανάπτυξης του μικροοργανισμού (τα κύτταρα εκθετικής φάσης είναι πιο επιρρεπή από τα κύτταρα στατικής φάσης) και τη θερμοκρασία. Οι μεσόφιλοι μικροοργανισμοί που επιβιώνουν κατά την ψύξη, έστω και σε τραυματισμένη κατάσταση, μπορεί να παραμείνουν και να ενδυναμωθούν όταν βρεθούν σε ευνοϊκές συνθήκες ανάπτυξης. Επομένως, η ψύξη μπορεί να αποτρέψει την ανάπτυξη των μεσόφιλων παθογόνων μικροοργανισμών, αλλά δεν μπορεί να εξασφαλίσει την εξάλειψή τους (Adams & Moss, 2006).

2.3.5.2.2. Είδη συσκευασίας

Τα ανακατεργασμένα τυριά μπορούν να μορφοποιηθούν σε τεμάχια ή μικρές μερίδες με πλαστικό ή επιμεταλλωμένο περίβλημα, καθώς και σε μεταλλικά σωληνάρια. Η συσκευασία σε μεταλλικά σωληνάρια επιμηκύνει τη διάρκεια ζωής των ανακατεργασμένων τυριών (έως και 12 μήνες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) (Schär & Bosset, 2002).

Η χρήση αερίων στις συσκευασίες τροφίμων αναστέλλει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Οι συσκευασίες ελεγχόμενης και τροποποιημένης ατμόσφαιρας μπορούν να παρατείνουν κατά πολύ τη διατηρησιμότητα συγκεκριμένων τροφίμων. Η χρήση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και αζώτου (N_2) αποτελούν παράδειγμα εφαρμογής τροποποιημένης ατμόσφαιρας. Η τροποποίηση της σύνθεσης των αερίων έχει ως επακόλουθο την τροποποίηση της μικροβιολογίας του τροφίμου, αναστέλλοντας την ανάπτυξη συγκεκριμένων μικροοργανισμών και ευνοώντας ίσως την ανάπτυξη κάποιων άλλων. Το ανασταλτικό αποτέλεσμα που επιφέρει η χρήση διοξειδίου του άνθρακα ενισχύεται με τη μείωση της θερμοκρασίας, λόγω αυξημένης διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα σε χαμηλές θερμοκρασίες (Γαϊτής, 2007). Ένα παράδειγμα χρήσης συσκευασίας με τροποποιημένη ατμόσφαιρα είναι σε νωπή Μυζήθρα. Η αεροστεγής συσκευασία με τροποποιημένη ατμόσφαιρα (CO_2/N_2) προκάλεσε αναστολή της μικροβιακής ανάπτυξης στη Μυζήθρα για περίπου 1 μήνα στους 4°C , ενώ δεν παρατηρήθηκε υποβάθμιση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Dermiki et al., 2008).

2.3.5.3. Διάρκεια ζωής ανακατεργασμένων τυριών

Η διάρκεια ζωής των ανακατεργασμένων τυριών εξαρτάται από τα συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν, τα πρόσθετα, τη διαδικασία τήξης (θερμοκρασία και χρόνος τήξης), τη συσκευασία κ.ά. Η διάρκεια ζωής των ανακατεργασμένων τυριών δεν υπερβαίνει τους 6-12 μήνες. Για να γίνει η υπέρβαση της περιόδου αυτής και να έχουν διάρκεια ζωής το λιγότερο 24 μήνες, θα πρέπει να υποβληθούν σε αποστείρωση στους $115-125^\circ\text{C}$ για 5-20 min (Buňka et al., 2008).

Τα χαμηλά ποσοστά υγρασίας και τα υψηλά ποσοστά άλατος συνεργούν για να δώσουν στα ανακατεργασμένα τυριά μεγάλη διάρκεια συντήρησης (Guinee et al.,

2004). Τα ανακατεργασμένα τυριά που παράγονται με υψηλή θέρμανση (145°C για 2-3 s) είναι αποστειρωμένα και εάν συσκευαστούν σε ασηπτικές συνθήκες είναι εμπορικά στείρα προϊόντα, τα οποία είναι δυνατόν να συντηρηθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα ανακατεργασμένα τυριά που παρασκευάζονται με τήξη στους 70-90°C δεν είναι στείρα προϊόντα, αλλά φέρουν μικρό αριθμό θερμοάντοχων βακτηρίων. Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί θανατώνονται σε θερμοκρασία που επιτυγχάνεται κατά τη διαδικασία τήξης, ωστόσο είναι δυνατή η επιβίωση κάποιων σπορίων (Berger et al., 2002). Το pH κυμαίνεται συνήθως από 5,4 έως 6,2, η ενεργότητα νερού (a_w) είναι συνήθως μεγαλύτερη του 0,90 και το NaCl στην υδατική φάση 2-4%. Έτσι τα προϊόντα της κατηγορίας αυτής πρέπει να διατηρούνται υπό ψύξη και να ελέγχονται με αυστηρές μικροβιολογικές προδιαγραφές (Μάντης et al., 2006), ώστε να επιμηκυνθεί ο χρόνος ζωής τους, χωρίς να αλλοιωθούν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους (Buňka et al., 2008).

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση δεν ορίζονται μικροβιολογικά κριτήρια για ολική μεσόφιλη χλωρίδα και ζύμες-μύκητες στα θερμικά επεξεργασμένα γαλακτοκομικά προϊόντα (ΕΚ 2073/2005).

Τα μικροβιολογικά χαρακτηριστικά για τη νωπή Μυζήθρα έχουν ως εξής (ΕΚ 2073/2005):

<i>Salmonella</i>	-απουσία σε 1 g προϊόντος	(n=5, c=0)
<i>Listeria monocytogenes</i>	-απουσία σε 1 g προϊόντος	(n=5, c=0)
<i>Escherichia coli</i>	-m=100 cfu/g και M=1000 cfu/g	(n=5, c=2)
Σταφυλόκοκκοι	-m=100 cfu/g και M=1000 cfu/g	(n=5, c=2)

Αν βρεθούν τιμές > 100.000 σε δείγμα κατά τη διαδικασία παραγωγής, τότε πρέπει να γίνει έλεγχος σταφυλοκοκκικών εντεροτοξινών:

Σταφυλοκοκκικές εντεροτοξίνες	-απουσία σε 25 g προϊόντος	(n=5, c=0)

όπου,

m= οριακά αποδεκτό μικροβιολογικό όριο,

M=μη αποδεκτό μικροβιολογικό όριο,

n=αριθμός δειγμάτων,

c=μέγιστος αριθμός δειγμάτων μεταξύ m και M, δηλαδή σε n δείγματα, η τιμή των c μπορεί να είναι μεταξύ m και M. Τα υπόλοιπα δείγματα πρέπει να είναι κάτω από m.

Τα μικροβιολογικά αποδεκτά όρια για τα ανακατεργασμένα τυριά στην Ουγγαρία αναφέρονται ότι είναι η απουσία *Salmonella* spp. στα 25 g δείγματος, απουσία της *Listeria monocytogenes* στα 25 g δείγματος και η ολική μεσόφιλη χλωρίδα μέχρι 10^5 κατ' ανώτατο όριο (Varga, 2007).

Τα κρούσματα τροφικής δηλητηρίασης που έχουν αναφερθεί από ανακατεργασμένα τυριά σχετίζονται κυρίως με το υψηλό pH ή την υψηλή a_w . Οι Glass et al. (1998) αξιολόγησαν τα ανακατεργασμένα τυριά σε φέτες για την ικανότητα υποστήριξης της ανάπτυξης τεσσάρων παθογόνων μικροοργανισμών. Τα δείγματα εμβολιάστηκαν με 10^3 cfu/g και μελετήθηκαν κατά τη διάρκεια 4 ημερών αποθήκευσης στους 30°C.

Τα επίπεδα του *Staphylococcus aureus* παρέμειναν σχετικά σταθερά κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και ήταν κάτω από τα επίπεδα που οδηγούν σε ανίχνευση εντεροτοξινών. Οι πληθυσμοί των *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* O157:H7 και των οροτύπων της *Salmonella* μειώθηκαν κατά την αποθήκευση. Παρόλο που τα αποτελέσματα αυτά συνεπάγονται την εγγενή ασφάλεια των ανακατεργασμένων τυριών, είναι σημαντικό να ελαχιστοποιηθεί η επαναμόλυνσή τους μετά την παστερίωση (Glass et al., 1998).

Στη βιομηχανία παραγωγής ανακατεργασμένων τυριών, τα κλωστρίδια και οι βάκιλλοι βουτυρικού οξέος είναι οι πιο σημαντικοί μικροοργανισμοί. Τα σπορογόνα βακτήρια και κυρίως τα κλωστρίδια που επιβιώνουν κατά την παστερίωση μπορούν να αναπτυχθούν σε αναερόβιες συνθήκες. Αυτά είναι το *Clostridium butyricum*, το οποίο ζυμώνει τη λακτόζη και το *Clostridium tyrobutyricum*, το οποίο ζυμώνει το γαλακτικό οξύ. Και οι δύο μορφές μεταβολίζουν τα προϊόντα και προκαλούν μεταβολή της γεύσης του τυριού. Επίσης, τα σπορογόνα κλωστρίδια και το *Clostridium putrificum* αποσυνθέτουν τις πρωτεΐνες (Berger et al., 2002).

Κατά τον ποιοτικό έλεγχο, τα ανακατεργασμένα τυριά δεν πρέπει να παρουσιάζουν διόγκωση, η οποία είναι μικροβιακής αιτιολογίας (Μάντης et al., 2006). Ο σχηματισμός αερίων προκαλείται από τα βακτήρια του γένους *Clostridium* μεταξύ των οποίων το *C. tyrobutyricum* και το *C. sporogenes*. Εκτεταμένη δημιουργία αερίου μπορεί να προκύψει στα ανακατεργασμένα τυριά, τα οποία ωστόσο δεν προκαλούν προβλήματα ασφάλειας της υγείας του καταναλωτή. Τα σπόρια των ανωτέρω βακτηρίων που δεν καταστρέφονται κατά την επεξεργασία αναπτύσσονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και παράγουν αέρια, πολλές φορές χωρίς καμία διαφοροποίηση στη γεύση και το άρωμα. Επιμολύνσεις με προπιονικά βακτήρια μπορούν επίσης να προκαλέσουν διόγκωση (Ανυφαντάκης, 2004). Για να μειωθεί η εμφάνιση των ανεπιθύμητων προβλημάτων, όπως η δημιουργία αερίων, οι βασικές πρώτες ύλες του φυσικού τυριού πρέπει να μην περιέχουν επαρκείς ποσότητες αναερόβιων σπορίων, το pH του τελικού προϊόντος πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 5,6-5,8 και η περιεκτικότητα σε NaCl πρέπει να είναι 2,5-3,5%. Ειδικότερα, για τα επαλειφόμενα ανακατεργασμένα τυριά το pH πρέπει να είναι μικρότερο του 5,2 (Kosikowski & Mistry, 1997).

2.4. Αξιολόγηση ποιότητας ανακατεργασμένων τυριών

2.4.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Στα ανακατεργασμένα τυριά, είναι σημαντικό να αξιολογηθούν φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως το χρώμα, το μέγεθος λιποσφαιρίων και η απελευθέρωση λίπους.

2.4.1.1. Χρώμα

Το χρώμα είναι ιδιότητα που χαρακτηρίζει την εμφάνιση των προϊόντων και αποδίδεται στο πλάτος του φάσματος του φωτός. Το φως είναι η ορατή ακτινοβολία που περιλαμβάνει μήκη κύματος από 380 έως 770 nm (Πίνακας 2.7) (Pomeranz & Meloan, 2000).

Πίνακας 2.7. Χρώμα ορατής ακτινοβολίας.

Μήκος κύματος (nm)	Χρώμα
380	Ιώδες - κυανό
500	
600	Πράσινο - κίτρινο
770	Πορτοκαλί - ερυθρό

Για την αντίληψη του χρώματος συμμετέχουν τρεις παράγοντες (Pomeranz & Meloan, 2000):

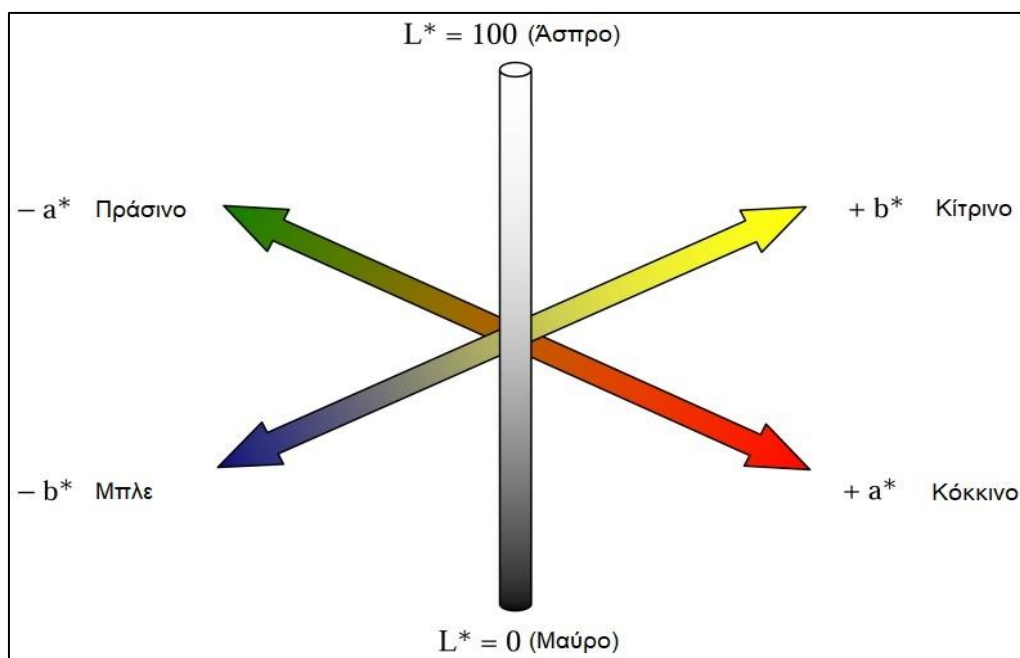
- α) το προσπίπτον φως (φωτεινή πηγή, φωτισμός),
- β) το αντικείμενο (τρόφιμο, συσκευασία, κτλ) και
- γ) ο παρατηρητής (μάτι/οπτικό αίσθημα).

Το χρώμα είναι ένα τρισδιάστατο φαινόμενο. Η φωτεινότητα, που περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο πόσο ανοιχτό ή σκούρο είναι ένα χρώμα, μπορεί να παρασταθεί από μία διάσταση και η χρωματικότητα, που αντιπροσωπεύει την απόχρωση του χρώματος, μπορεί να παρασταθεί σε δύο διαστάσεις (Pomeranz & Meloan, 2000).

Η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη κλίμακα που καθορίζει αριθμητικά τα χρώματα είναι του συστήματος CIE, που θεσπίστηκε το 1931 από την Commission Internationale de l' Eclairage. Οι τριχρωματικές τιμές X, Y και Z είναι αριθμοί που καθορίζουν το κάθε χρώμα. Μπορούν εύκολα να προκύψουν όταν μετρηθεί η % ανάκλαση οποιουδήποτε έγχρωμου δείγματος. Η μέτρηση γίνεται απλά και γρήγορα με ένα όργανο μέτρησης της ανάκλασης, όπως π.χ. το χρωματόμετρο (MacDougall, 2001).

Το 1976 η CIE πρότεινε σαν μια εύχρηστη εφαρμογή το σύστημα που ονομάζεται CIELAB. Είναι ένα τρισσορθογώνιο σύστημα με άξονες τα μεγέθη L^* , a^* , b^* , τα οποία υπολογίζονται με μαθηματικές σχέσεις από τις μετρήσεις των τιμών X, Y και Z. Η συντεταγμένη L^* εκφράζει τη φωτεινότητα (εύρος κλίμακας 0-100), η συντεταγμένη a^*

αναφέρεται στη διαβάθμιση του χρώματος από πράσινο ($-a^*$) σε ερυθρό ($+a^*$) και η συντεταγμένη b^* στη διαβάθμιση από κυανό ($-b^*$) σε κίτρινο ($+b^*$) (Σχ. 2.21) (MacDougall, 2001).



Σχ. 2.21. Τρισδιάστατη παρουσίαση χρωμάτων, με βάση τις συντεταγμένες L^* , a^* , b^* (CIELAB) (MacDougall, 2001).

Το χρώμα των ανακατεργασμένων τυριών επηρεάζει την αποδοχή των προϊόντων αυτών από τους καταναλωτές. Τα ανακατεργασμένα τυριά πρέπει να έχουν λεία και γυαλιστερή επιφάνεια, καθώς και ομοιόμορφο χρώμα. Καθώς το λίπος μειώνεται, το τυρί γίνεται πιο αδιαφανές. Επίσης, το χρώμα επηρεάζεται από την αναλογία ασβεστίου-πρωτεΐνης, αφού καθώς μειώνεται η αναλογία αυτή, το τυρί γίνεται πιο αδιαφανές (Johnson et al., 2009). Η εμφάνιση ρόδινης έως καστανής απόχρωσης οφείλεται στη θέρμανση του μείγματος σε υψηλή θερμοκρασία, σε ανεπαρκές καθαρίσμα των τοιχωμάτων του βραστήρα, στην παρουσία χρώματος και στη λακτόζη (Ανυφαντάκης, 2004). Σύμφωνα με μελέτη των Buňka et al. (2008), το χρώμα και η γεύση αποστειρωμένων ανακατεργασμένων τυριών που αποθηκεύτηκαν στους 23°C αλλοιώθηκε ταχύτερα σε σύγκριση με αυτό που αποθηκεύτηκε στους 8°C. Ένα σημαντικό ελάττωμα του χρώματος των ανακατεργασμένων τυριών είναι το μη ενζυμικό μαύρισμα, που οφείλεται στην αντίδραση Maillard. Στο ανακατεργασμένο τυρί, το μαύρισμα, αρχικά, συμβαίνει λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των συστατικών του σε λακτόζη. Επιπλέον, προϊόντα με υψηλό pH, μεγαλύτερο από 5,9, και υψηλή θερμοκρασία αποθήκευσης παρουσιάζουν επιταχυνόμενη διαδικασία μαυρίσματος. Ως εκ τούτου, η προσεκτική επιλογή των συστατικών, το τελικό pH, οι άριστες συνθήκες αποθήκευσης πρέπει να τηρούνται ώστε να αποφευχθεί το μαύρισμα των ανακατεργασμένων τυριών (Karoor & Metzger, 2008).

Κατά τη μελέτη του χρώματος ανακατεργασμένων τυριών, σε διάφορες θερμοκρασίες αποθήκευσης επί 12 μήνες, βρέθηκε ότι εμφανίστηκε εντονότερο μαύρισμα κατά την αποθήκευση δειγμάτων στους 37°C, σε σύγκριση με δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους 4°C. Η φωτεινότητα μειώθηκε, δηλαδή παρατηρήθηκε μαύρισμα με το πέρασμα του χρόνου, ενώ το πράσινο χρώμα (a^*) και το κίτρινο χρώμα (b^*) μειώθηκαν ιδιαίτερα στα δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους 37°C. Το μαύρισμα συχνά συνδέεται με τη μεταβολή των ρεολογικών χαρακτηριστικών και τείνει να συμπίσει με την αύξηση του ιξώδους του προϊόντος (Kristensen et al., 2001).

2.4.1.2. Μέγεθος λιποσφαιρίων

Η σταθερότητα των διαφόρων τροφίμων εξαρτώνται από το μέγεθος και τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων από τα οποία αποτελούνται. Στα ανακατεργασμένα τυριά, τα λιποσφαίρια είναι ομοιογενώς κατανεμημένα εντός του πρωτεϊνικού πλέγματος, σε αντίθεση με τα φυσικά τυριά, όπου η κατανομή είναι τυχαία και εμφανίζει πολυδιασπορά. Το μέγεθος των μεμονωμένων λιποσφαιρίων στα ανακατεργασμένα τυριά έχει συνήθως εύρος από 0,3 έως 5 μm και ποικίλει ανάλογα με το βαθμό γαλακτωματοποίησης του λίπους. Επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως (Fox et al., 2000):

- Το είδος των συστατικών (το είδος και η ποσότητα των γαλακτωματοποιητικών αλάτων και άλλων συστατικών, η ηλικία της βάσης τυριού και των λιπαρών υλών)
- Τις συνθήκες επεξεργασίας (ρυθμός και διάρκεια διάτμησης, θερμοκρασία κατά την τήξη, παραμονή στη μέγιστη θερμοκρασία, ταχύτητα ψύξης).

Ως μέγεθος των σωματιδίων ενός γαλακτώματος ορίζεται η διάμετρος των σφαιριδίων της εσωτερικής φάσης. Η ανάλυση μεγέθους σωματιδίων (λιποσφαιρίων) επιτυγχάνεται με μέτρηση του μεγέθους των σωματιδίων και ειδικότερα, της κατανομής διαφορετικών μεγεθών σωματιδίων σε ένα δείγμα. Λιποσφαίρια μικρότερου μεγέθους ή που παρουσιάζουν μικρή διασπορά κατανομής θεωρούνται ως αποτέλεσμα καλύτερης γαλακτωματοποίησης του λίπους (Chen & Liu, 2012, Fox et al., 2000).

Ο προσδιορισμός του μεγέθους λιποσφαιρίων στα προϊόντα ανακατεργασμένων τυριών συνήθως πραγματοποιείται με μεθόδους μικροσκόπησης (π.χ. ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM, CSLM) (Cunha et al., 2010, Pereira et al., 2001). Μπορεί να πραγματοποιηθεί με μεθόδους σκέδασης φωτός (light scattering), εφόσον προηγηθεί διάσπαση του πλέγματος των πρωτεϊνών γάλακτος και απελευθερωθούν τα λιποσφαίρια (Chen & Liu, 2012, Trivedi et al., 2008, Lee et al., 2004, Walstra, 1995). Η θεωρία Mie αναπτύχθηκε ώστε να προβλέψει τον τρόπο με τον οποίο το φως διαχέεται από σφαιρικά σωματίδια και εξετάζει τον τρόπο με τον οποίο το φως περνά μέσα από τα σωματίδια ή απορροφάται από αυτά. Η παραπάνω θεωρία, προϋποθέτει τη γνώση συγκεκριμένων χαρακτηριστικών των σωματιδίων, όπως είναι ο δείκτης διάθλασης και η απορρόφησή τους. Η θεωρία Mie αναφέρει ότι, μέσω της γνώσης του

μεγέθους ενός σωματιδίου και άλλων λεπτομερειών της δομής του, μπορεί να προβλεφθεί με ακρίβεια ο τρόπος με τον οποίο αυτό θα διαχέει το φως. Κάθε μέγεθος σωματιδίου έχει το δικό του χαρακτηριστικό τρόπο διάχυσης, όπως ένα δακτυλικό αποτύπωμα, το οποίο διαφέρει από αυτό των άλλων μεγεθών σωματιδίων (Washington, 1992).

Κατά την ανάλυση σωματιδίων με τη χρήση της συσκευής Mastersizer χρησιμοποιείται μια οπτική μονάδα για την καταγραφή του πραγματικού αποτυπώματος σκέδασης του φωτός από ένα εύρος σωματιδίων. Το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται σε ειδική κυψελίδα (flow cell) και ακτινοβολείται από διπλή δέσμη φωτός: Μια δέσμη laser He-Ne χαμηλής συχνότητας («κόκκινη δέσμη») και μία υψηλότερης συχνότητας («μπλε δέσμη»), ώστε να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ακρίβεια. Οι δέσμες φωτός, εστιάζονται, φιλτράρονται και στη συνέχεια προσπίπτουν πάνω στα σωματίδια του δείγματος και σκεδάζονται (ή ακόμα και οπισθοσκεδάζονται) σε γωνίες αντιστρόφως ανάλογες του μεγέθους των σωματιδίων. Οι σκεδαζόμενες δέσμες ανιχνεύονται με κατάλληλα γωνιακά τοποθετημένους φωτοευαίσθητους ανιχνευτές, προκειμένου να επιτυγχάνεται βέλτιστη ανάλυση σε μεγάλο εύρος μεγεθών. Έτσι το όργανο, με δεδομένη τη γωνία σκέδασης και με γνωστούς τους δείκτες διάθλασης του μέσου διασποράς και των διασπαρμένων σωματιδίων, μπορεί να προσδιορίσει με ακρίβεια, ταχύτητα και αξιοπιστία το μέγεθος σωματιδίων διαμέτρου από 0,02 μm έως 2000 μm . Με βάση τη θεωρία Mie μπορεί να καθορίσει το επί τις εκατό ποσοστό κατ' όγκο των σωματιδίων που ανήκουν σε καθεμία από τις κατηγορίες μεγέθους. Επομένως, με τη βοήθεια της θεωρίας Mie μπορεί να υπολογιστεί το μέγεθος των σωματιδίων που έδωσαν το συγκεκριμένο αποτύπωμα, με τη βασική υπόθεση ότι τα σωματίδια είναι σφαιρικά και μη πορώδη (Tadros, 2013).

Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων γίνεται με τη μορφή ενός διαγράμματος αθροιστικού μεγέθους που είναι μικρότερο από κάποιο μέγεθος και ενός γραφήματος καμπυλών συχνοτήτων. Το διάγραμμα αθροιστικού μεγέθους που είναι μεγαλύτερο από κάποιο μέγεθος, παρουσιάζει τα αποτελέσματα σε μορφή ποσοστού % του δείγματος, το οποίο έχει μέγεθος μεγαλύτερο από ένα συγκεκριμένο μέγεθος σωματιδίων. Με τον τρόπο αυτό, για παράδειγμα, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι 10% του δείγματος έχει μέγεθος μεγαλύτερο από 23 μm . Το γράφημα καμπύλης συχνοτήτων υπολογίζεται με διαφορισμό της καμπύλης αθροιστικού μεγέθους που είναι μικρότερο από κάποιο μέγεθος. Διαφορετικές κορυφές στο γράφημα δείχνουν την ύπαρξη διακεκριμένων μεγεθών σωματιδίων στο δείγμα (Washington, 1992).

2.4.1.3. Απελευθέρωση λίπους

Η απελευθέρωση λίπους είναι η τάση διαχωρισμού υγρού λίπους από δείγμα τηγμένου τυριού και η συσσώρευσή του υπό μορφή θυλάκων λίπους. Έχει αναφερθεί ότι αποτελεί ένδειξη γαλακτωματοποίησης του λίπους σε τυριά (Kindstedt & Fox, 1991) και αποτελεί μέτρο σταθερότητας κατά την αποθήκευση τέτοιων προϊόντων. Η εκτεταμένη συγχώνευση και ρήξη των λιποσφαιρίων συμβάλλει στο σχηματισμό ελεύθερου λίπους και ο προσδιορισμός αυτής της ιδιότητας μπορεί να αποτελεί

δείκτη της σταθερότητας των γαλακτωμάτων κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Γενικά, μια ορισμένη ποσότητα ελεύθερου λίπους είναι απαραίτητη για την αποφυγή της τοπικής αφυδάτωσης στην επιφάνεια των τυριών και της παράλληλης εμφάνισης επιφανειακού καφέ χρωματισμού κατά τη θέρμανση. Επιπλέον, λιποσφαίρια που μερικώς διαρρηγνύονται με την πάροδο του χρόνου παράγουν μια μικρή ποσότητα ελεύθερου λίπους που είναι επιθυμητή για συγκεκριμένες ιδιότητες τυριών, όπως είναι η αυξημένη επαλειψιμότητα ή ικανότητα τήξης (Everett & Auty, 2008).

Ο προσδιορισμός της απελευθέρωσης λίπους πραγματοποιείται με μεθόδους επιταχυνόμενης συγχώνευσης, σε συνθήκες αυξημένης καταπόνησης (pH 2, θέρμανση και φυγοκέντρωση) (Kinstedt & Fox, 1991). Η αυξημένη απελευθέρωση λίπους σε δείγματα παστεριωμένων ανακατεργασμένων τυριών έχει αποδοθεί στη μειωμένη ικανότητα των πρωτεϊνών να παγιδεύσουν το λίπος (Acharya & Mistry, 2005). Η απελευθέρωση λίπους έχει βρεθεί ότι κυμαίνεται από 0-20% σε ανακατεργασμένα τυριά (Hassan et al., 2007, Acharya & Mistry, 2005).

2.4.2. Ρεολογικές ιδιότητες σε συστήματα και ανακατεργασμένα τυριά

2.4.2.1. Ρεολογία τροφίμων

Η επιστήμη που μελετά τη ροή και την παραμόρφωση των υλικών κάτω από την άσκηση δύναμης ονομάζεται ρεολογία. Οι ιδιότητες που αναφέρονται στη συμπεριφορά ενός υλικού όταν αυτό ρέει υπό την επίδραση δύναμης, καθώς και η συμπεριφορά του υλικού όταν παραμορφώνεται υπό την επίδραση δύναμης ή όταν ρέει υπό την επίδραση δύναμης, ονομάζονται μηχανικές ιδιότητες. Στην περίπτωση που λαμβάνεται υπόψη και ο χρόνος επίδρασης της δύναμης πάνω στο υλικό, τότε οι ιδιότητες ονομάζονται ρεολογικές (Steffe, 1996).

Η παραμόρφωση αναφέρεται στα στερεά υλικά και η ροή στα υγρά. Οι ρεολογικές ιδιότητες που ενδιαφέρουν στα στερεά και τα υγρά είναι η ελαστικότητα και το ιξώδες, αντίστοιχα.

Οι παράμετροι που καθορίζουν τη ρεολογική συμπεριφορά ενός τροφίμου είναι:

- (I) η δύναμη που επιδρά στο δοκίμιο,
- (II) η παραμόρφωση που υφίσταται το δοκίμιο και
- (III) ο χρόνος επίδρασης της δύναμης.

Οι δυνάμεις εφαρμόζονται προς δύο κατευθύνσεις (Steffe, 1996):

(α) Κάθετα προς την επιφάνεια του δοκιμίου όταν συμπιέζεται. Η δύναμη που εξασκείται ανά μονάδα επιφάνειας ονομάζεται τάση συμπίεσης (σ) και μετράται σε Pascal (Pa), η δε μεταβολή ύψους, ΔH , του δοκιμίου προς το αρχικό του ύψος, H_0 , καλείται παραμόρφωση, ϵ , και είναι αδιάστατος αριθμός.

(β) Εφαπτομενικά παράλληλα προς το επίπεδο που βρίσκεται το δοκίμιο και ονομάζεται διατμητική τάση, τ , και μετράται σε Pa, η δε γωνιακή μεταβολή λόγω στρέψης του υλικού εφαπτομενικά ονομάζεται γωνιακή παραμόρφωση.

Τα ρεολογικά δεδομένα των τροφίμων είναι σημαντικά για τη βιομηχανία τροφίμων και χρησιμοποιούνται (Steffe, 1996):

- Σε υπολογισμούς μηχανικής διεργασιών που χρησιμοποιούνται με μεγάλη ποικιλία συσκευών, όπως σωλήνες ροής, αντλίες, αναμίκτες, εναλλάκτες θερμότητας, ομογενοποιητές, ιξωδόμετρα, κ.ά.
- Σε προσδιορισμούς της λειτουργικότητας συστατικών για την ανάπτυξη προϊόντων
- Στον ποιοτικό έλεγχο ενδιάμεσων ή τελικών προϊόντων
- Σε ελέγχους προσδιορισμού της διάρκειας ζωής
- Στην αξιολόγηση της υφής τροφίμων μέσω της συσχέτισης με τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.

Τα ανακατεργασμένα τυριά δεν μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ξεκάθαρα σε στερεά ή υγρά, καθώς δεν είναι ούτε ιξώδη ούτε ελαστικά, άλλα ιξωδοελαστικά (Borwankar, 1992). Η ιξωδοελαστικότητα των προϊόντων εξαρτάται από τη ρεολογική συμπεριφορά των μεμονωμένων συστατικών τους (πρωτεΐνη, λίπος και υγρασία) καθώς και από την αλληλεπίδραση αυτών. Η δομή, που αντιπροσωπεύει τον τρόπο με τον οποίο τα μεμονωμένα συστατικά συνυπάρχουν, και η κατάσταση των συστατικών (στερεά ή υγρή) είναι σημαντικά καθοριστικοί παράγοντες. Επομένως, η σύνθεση ενός προϊόντος σε συνδυασμό με τη δομή του καθορίζουν τις ρεολογικές του ιδιότητες (Fox et al., 2000). Μπορεί να ειπωθεί ότι η σύνθεση και η δομή ενός τροφίμου καθορίζουν τη ρεολογία του και η ρεολογία ενός τροφίμου καθορίζει και την υφή του (Borwankar, 1992).

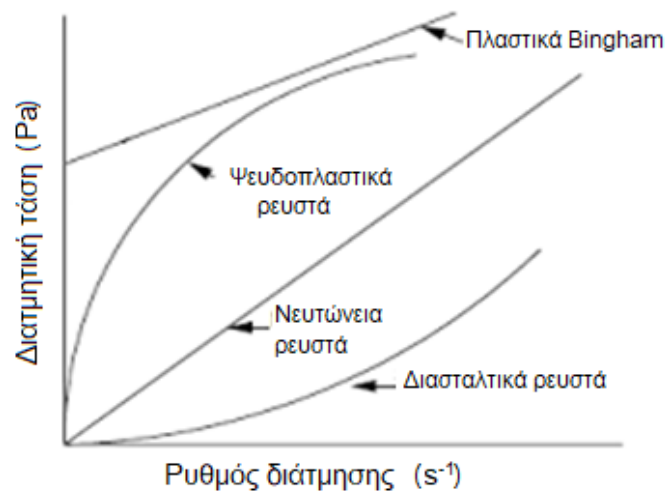
Στα συμβατικά ανακατεργασμένα τυριά, οι καζεΐνες αποτελούν το κύριο δομικό στοιχείο, το οποίο σχηματίζει ένα δίκτυο που διακόπτεται από μικρούς κόκκους συσσωματωμάτων, λιποσφαίρια, μέρη με νερό και σημεία με αέρα. Γενικά, το πρωτεϊνικό δίκτυο εκτείνεται σε όλες τις κατευθύνσεις, δημιουργώντας ένα πλαίσιο στήριξης, από το οποίο εξαρτάται το πορώδες, η ποσότητα του νερού που δεσμεύεται, καθώς και η παρουσία λίπους και ελεύθερου νερού.

Ο χαρακτηρισμός των ανακατεργασμένων τυριών από ρεολογικής άποψης είναι πολύ σημαντικός, καθώς αποτελεί ένα είδος προσδιορισμού της δομής και της υφής τους. Κατά συνέπεια, μελετώντας τα ρεολογικά χαρακτηριστικά ενός προϊόντος λαμβάνονται πληροφορίες για την ποιότητά του, καθώς εκείνα είναι αποτέλεσμα της σύστασης, της τεχνολογίας που ακολουθήθηκε κατά την παρασκευή του και των συνθηκών συντήρησής του. Τα ρεολογικά χαρακτηριστικά επίσης θα επηρεάσουν την επιλογή της συσκευασίας του, την ικανότητα μάσησής του, τη γεύση, το άρωμα, την ικανότητά του να διατηρεί ένα συγκεκριμένο σχήμα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και προς αποφυγή ρωγμών και γενικότερα σφαλμάτων. Εφόσον η ρεολογία ασχολείται με την παραμόρφωση και τη ροή των υλικών, ο χαρακτηρισμός της δομής και υφής των τυριών γίνεται με τη χρήση ειδικών οργάνων και συγκεκριμένα με τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων τους (Konstance & Holsinger, 1992).

2.4.2.2. Ρεολογική συμπεριφορά ρευστών

Το ιξώδες είναι η φυσική ιδιότητα ενός υγρού που έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στα χαρακτηριστικά της ροής του. Το ιξώδες περιγράφει το μέγεθος της αντίστασης που προβάλλεται μέσα στη μάζα του υγρού κατά την εφαρμογή διατμητικών δυνάμεων, δυνάμεων δηλαδή που ενεργούν παράλληλα προς τη διεύθυνση ροής του ρευστού (Λαζαρίδης, 2000).

Στο Σχ. 2.22 παρουσιάζονται οι διάφοροι τύποι ρεολογικής συμπεριφοράς των ρευστών, μέσω καμπυλών που δείχνουν τη σχέση της διατμητικής τάσης που απαιτείται για να προκληθεί ροή και του ρυθμού (ταχύτητα) διάτμησης.



Σχ. 2.22. Κατάταξη των ρευστών με βάση τη ρεολογική τους συμπεριφορά (Steffe, 1996).

Τα μαθηματικά μοντέλα που περιγράφουν τις καμπύλες που αφορούν τα μη νευτώνεια ρευστά δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις, που αντιπροσωπεύουν τη σχέση ανάμεσα στην τάση, τ , και την ταχύτητα διάτμησης, $\dot{\gamma}$ (Steffe, 1996):

Γενική εξίσωση Herschel-Bulkley:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n + \tau_0 \quad \text{Εξ. 2.1}$$

Πλαστικά Bingham:

$$\tau = k\dot{\gamma} + \tau_0 \quad \text{Εξ. 2.2}$$

Παραδείγματα: μέλι σε χαμηλή θερμοκρασία, τοματοπολτός, πουρές

Ψευδοπλαστικά:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad \text{Εξ. 2.3}$$

όπου: $0 < n < 1$

Παραδείγματα: διαλύματα κομμένων, γάλα συμπυκνωμένο, μαγιονέζα, μουστάρδα, σούπες.

Διασταλτικά:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n$$

Εξ. 2.4

όπου: $n > 1$

Παραδείγματα: πυκνά αιωρήματα αμύλου, φυστικοβούτυρο, κλπ.

Οι παραπάνω εξισώσεις χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς των μη νευτώνειων ρευστών στη ροή. Ο συντελεστής k ονομάζεται συντελεστής συνεκτικότητας του ρευστού, ενώ ο εκθέτης n είναι ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς. Η σταθερά τ_0 είναι η τάση διαρροής ή τάση έναρξης ροής, δηλαδή η τάση που πρέπει να ασκηθεί για να αρχίσει η ροή του ρευστού.

Οι εξισώσεις 2.2, 2.3 και 2.4 συχνά αναφέρονται ως εκθετικά μοντέλα ρευστών (power law models), ενώ τα ρευστά που ακολουθούν τη συμπεριφορά αυτή ονομάζονται εκθετικά ρευστά (power law fluids).

Η εξίσωση Herschel-Bulkley (2.1) μπορεί να θεωρηθεί και ως το γενικευμένο μοντέλο περιγραφής κάθε ρευστού, αφού για δεδομένες τιμές ($\tau_0=0$ και $n=1$) ανάγεται σε μοντέλο νευτώνειων ρευστών με το k να ισούται με το συντελεστή ιξώδους η .

Στα ψευδοπλαστικά και στα διασταλτικά ρευστά το ιξώδες τους μεταβάλλεται σύμφωνα με το ρυθμό διάτμησης και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ο όρος φαινομενικό ιξώδες. Στα ψευδοπλαστικά ρευστά, όταν ο ρυθμός διάτμησης αυξάνεται το ιξώδες ελαττώνεται.

Όσον αφορά στη σχέση του φαινομενικού ιξώδους, η_{app} , και του συντελεστή συνεκτικότητας, k , από τη γενική εξίσωση 2.1 προκύπτει:

$$\tau - \tau_0 = k\dot{\gamma}^n = (k\dot{\gamma}^{n-1}) \cdot \dot{\gamma}$$

Εξ. 2.5

Η εξίσωση αυτή ομοιάζει με την εξίσωση των νευτώνειων ρευστών:

$$\tau = \eta\dot{\gamma}$$

Εξ. 2.6

Ενώ στα νευτώνεια ρευστά το ιξώδες, η , είναι σταθερό και ανεξάρτητο του ρυθμού διάτμησης, $\dot{\gamma}$, στα μη νευτώνεια το ιξώδες είναι μεταβλητό και εξαρτάται από το $\dot{\gamma}$.

Έτσι, από τις εξισώσεις (2.5, 2.6) προκύπτει:

$$\eta_{app} = k\dot{\gamma}^{n-1}$$

Εξ. 2.7

Από τα ανωτέρω φαίνεται ότι:

- Ο συντελεστής συνεκτικότητας, k , είναι σταθερά του ρευστού (για δεδομένη θερμοκρασία) και ανεξάρτητη του ρυθμού διάτμησης.
- Το φαινομενικό ιξώδες εμπεριέχει το συντελεστή συνεκτικότητας, k , και μεταβάλλεται συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης, $\dot{\gamma}$.

Το φαινομενικό ιξώδες των εκθετικών ρευστών για συγκεκριμένο ρυθμό διάτμησης προσδιορίζεται γραφικά, όπως φαίνεται στο Σχ. 2.23 (Steffe, 1996).



Σχ. 2.23. Γραφικός προσδιορισμός φαινομενικού ιξώδους για δεδομένο ρυθμό διάτμησης (Steffe, 1996).

1.4.2.2.1. Ρευστά με ροή χρονικά εξαρτημένη

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα φαινόμενα της θιξοτροπίας και της ρεοπηξίας (Steffe, 1996):

Θιξοτροπία είναι η ρεολογική ιδιότητα κατά την οποία το ιξώδες μειώνεται, δηλαδή το υλικό γίνεται πιο λεπτόρρευστο κατά την παραμόρφωση (όπως και στα ψευδοπλαστικά ρευστά), αλλά η μείωση αυτή δεν εξαρτάται μόνο από το ρυθμό διάτμησης, αλλά συγχρόνως και από τη διάρκεια διάτμησης.

Ρεοπηξία είναι το αντίθετο της θιξοτροπίας. Πρόκειται για τη ρεολογική συμπεριφορά κατά την οποία το ιξώδες αυξάνεται σε συνάρτηση με το ρυθμό και τη διάρκεια της διάτμησης. Στα τρόφιμα που παρουσιάζουν ρεοπηξία τα συστατικά τους τείνουν να συσσωματώνονται και να σχηματίζουν τρισδιάστατα πλέγματα που προσδίδουν κάποιο βαθμό ακαμψίας στην υφή. Τα πλέγματα αυτά προκύπτουν από αλληλεπιδράσεις διαφόρων χαρακτηριστικών ενεργών ομάδων μεταξύ τους.

2.4.2.2.1. Προσδιορισμός ιξώδους ρευστών

Ο προσδιορισμός του ιξώδους ρευστών μπορεί να γίνει με τη βοήθεια περιστροφικών ιξωδομέτρων. Το ιξωδόμετρο Brookfield στηρίζεται στην αρχή μέτρησης του ιξώδους κατά την περιστροφική κίνηση της ατράκτου μέσα στη μάζα του υπό μελέτη ρευστού. Η άτρακτος αποτελείται από κατακόρυφο άξονα που στο κάτω μέρος του είναι στερεωμένος δίσκος και το επάνω μέρος του είναι προσαρμοσμένο στο σύστημα μέτρησης της διατμητικής τάσης, που μετράται σε αυθαίρετες τιμές που μπορούν να αναγνωσθούν ψηφιακά. Το όργανο είναι ρυθμισμένο να περιστρέφει την άτρακτο σε διαφορετικές καθορισμένες ταχύτητες περιστροφής με την βοήθεια συστήματος γραναζιών που εκτείνονται από 0,5 μέχρι 100 rpm.

Για να μπορέσει το όργανο να καλύψει μεγάλη έκταση τιμών ιξώδους ρευστών, χρησιμοποιείται σειρά ατράκτων που έχουν διαφορετικής διαμέτρου δίσκους και φέρουν αριθμούς στον άξονά τους 1 έως 7. Για κάθε άτρακτο και για κάθε τιμή rpm που χρησιμοποιείται, το ιξώδες μπορεί να υπολογισθεί από έναν πίνακα και από την ένδειξη της οθόνης του οργάνου (Steffe, 1996).

Τα ιξωδόμετρα Brookfield είναι σχεδιασμένα για τη μέτρηση του ιξώδους νευτώνειων ρευστών π.χ. μείγματα παγωτού. Ο Mitschka επέκτεινε τη χρήση του ιξωδομέτρου αυτού και στα ψευδοπλαστικά ρευστά. Αρκετοί ερευνητές χρησιμοποίησαν τη μέθοδο του Mitschka (παράγραφος 4.2.3.1) (Mitschka, 1982) για τη ρεολογική αξιολόγηση τροφίμων.

1.4.2.3. Ρεολογική συμπεριφορά κατά τη συμπίεση

Η δοκιμή της συμπίεσης των τροφίμων γίνεται με συσκευές μελέτης μηχανικών ιδιοτήτων υλικών. Το προς εξέταση τρόφιμο τοποθετείται μεταξύ δύο επίπεδων πλακών, από τις οποίες η μία είναι σταθερή και η άλλη μπορεί να κινηθεί με προκαθορισμένη ταχύτητα για να συμπίεσει το υλικό. Οι δοκιμές συμπίεσης μπορούν να διακριθούν σε δοκιμές σταθερής επιφάνειας ή σταθερό όγκου δείγματος, καθώς και σε εκείνες που βασίζονται σε σταθερό φορτίο ή σταθερό ποσοστό παραμόρφωσης (Shukla et al., 1995).

2.4.2.3.1. Δοκιμή λιπαινόμενης συμπιεστής ροής

Η μέθοδος της λιπαινόμενης συμπιεστής ροής παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον για τη μέτρηση των ρεολογικών ιδιοτήτων των τροφίμων, λόγω της απλότητας του εξοπλισμού που απαιτείται και επειδή τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του εκτατού ιξώδους. Το εκτατό ιξώδες, κατ' αναλογία με τη διατμητική ροή, ορίζεται ως ο λόγος της τάσης προς το ρυθμό διαξονικής παραμόρφωσης. Στη δοκιμή αυτή το υλικό συμπιέζεται σε μεγάλο βαθμό παραμόρφωσης, οπότε είτε υπόκειται σε μόνιμη παραμόρφωση είτε η δομή του καταρρέει γιατί έχει θραυσθεί πολύ μεγάλος αριθμός πρωτευόντων και δευτερευόντων δεσμών και μάλιστα από τους πλέον ισχυρούς (Steffe, 1996).

Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι λιπαινόμενης συμπιεστής ροής για ένα ρευστό που ρέει ανάμεσα σε ζεύγος πλακών και καθορίζονται από την παρουσία ή απουσία τριβής ανάμεσα στο υλικό και τις πλάκες. Εάν οι πλάκες έχουν λιπανθεί τέλεια τότε το ρευστό βρίσκεται σε εμβολική ροή. Καθώς η περιοχή έχει ακτινική συμμετρία, η κατάσταση μπορεί να θεωρηθεί ως διαξονική ροή που διέπεται από το εκτατό ιξώδες του ρευστού. Επομένως, το εκτατό ιξώδες μπορεί να υπολογιστεί με την προϋπόθεση να υπάρχει πλήρης ολίσθηση του δείγματος, που σημαίνει να λαμβάνει χώρα εμβολική ροή στην περιφέρεια του δείγματος (Chatraei et al., 1981).

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

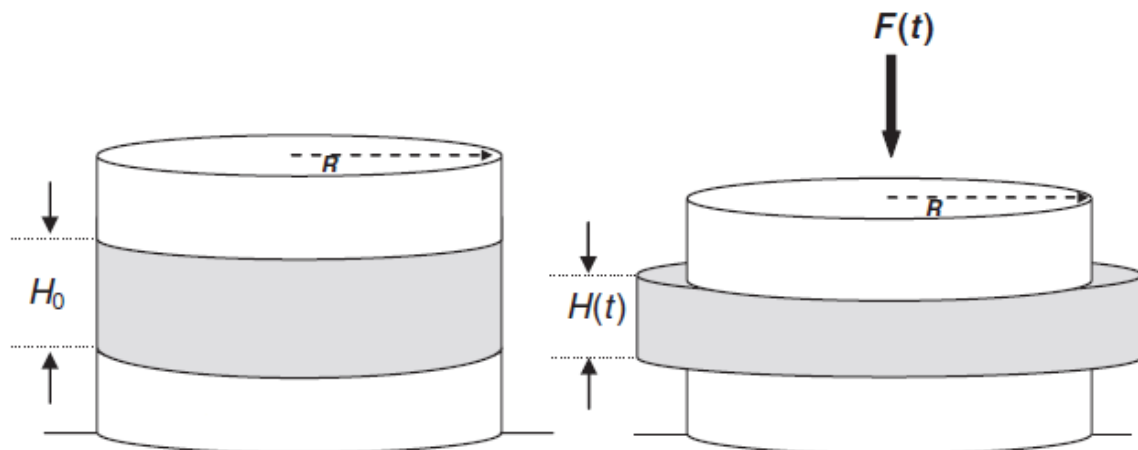
2007). Οπότε, με πρόκληση εμβολικής ροής, επιτυγχάνεται εξάλειψη της τάσης διαρροής, ώστε να μπορεί να προσδιοριστεί το εκτατό ιξώδες. Ωστόσο υπάρχουν και τρόφιμα υψηλής λιποπεριεκτικότητας, όπως ανακατεργασμένα τυριά και φυστικοβούτυρο, τα οποία σχηματίζουν επιφανειακό λιπαρό στρώμα και θεωρούνται αυτολιπαινόμενα (Chatraei et al., 1981).

Οι παραδοχές που έχουν ληφθεί υπόψη κατά την κατάστρωση των εξισώσεων του εκτατού ιξώδους είναι (Borwankar & Shoemaker, 1992):

- απουσία φαινομένων άκρων
- το ρευστό είναι μη συμπιέσιμο
- αμελητέα φαινόμενα τριβής κατά την ακτινική κατεύθυνση
- ομοιόμορφη παραμόρφωση, η οποία υπονοεί τέλεια ολίσθηση μεταξύ του δείγματος και των πλακών, δηλαδή απουσία τριβών.

Κατά την περίπτωση της τέλει συμπίεσης, όπου το συμπιεζόμενο δείγμα καταλαμβάνει όλο το χώρο μεταξύ των δύο παράλληλων πλακών (περίπτωση σταθερής επιφάνειας-μεταβαλλόμενου όγκου), οι σχέσεις δύναμης-χρόνου, δύναμης-παραμόρφωσης ή δύναμης-ύψους καθορίζονται από (Σχ. 2.24):

- τις ιδιότητες του ρευστού
- τη διάμετρο της πλάκας
- το ρυθμό παραμόρφωσης
- αν οι πλάκες έχουν λιπανθεί ή όχι.



Σχ. 2.24. Συμπιεστή ροή με σταθερή επιφάνεια δοκιμίου.

Όλα τα ημίρρευστα τρόφιμα έχουν εσωτερική δομή που μπορεί να διαταραχθεί από την εφαρμοζόμενη διάτμηση. Συνεπώς, η συνεκτικότητά τους πρέπει να προσδιοριστεί με μεθόδους που ελαχιστοποιούν τη δομική βλάβη πριν από την έναρξη της δοκιμής. Η ιξωδομετρία λιπαινόμενης ροής προσφέρεται ως πρακτική εναλλακτική της συμβατικής ιξωδομετρίας με βάση τη διάτμηση, επιτρέποντας τη διεξαγωγή δοκιμών ενώ το δείγμα είναι σχεδόν άθικτο. Επιτρέπει τον προσδιορισμό ξεχωριστών ιδιοτήτων

σχετικών με τη συνεκτικότητα τροφίμων, όπως π.χ. της αντίστασης στην παραμόρφωση, η οποία εκφράζεται από την τάση σε ένα δεδομένο ύψος δοκιμίου (σ_{app}), καθώς και το «στερεό χαρακτήρα» του προϊόντος η οποία εκδηλώνεται στην εμφανή υπολειμματική τάση μετά τη χαλάρωση. Η μέθοδος είναι επίσης χρήσιμη για τη συγκριτική ποσοτικοποίηση της συνεκτικότητας, στην ίδια κλίμακα, μιας ποικιλίας ημίρρευστων τροφίμων που θα έχουν πολύ διαφορετική σύνθεση και δομή (Corradini & Peleg, 2005).

Από τα δεδομένα λιπαινόμενης συμπιεστής ροής είναι δυνατόν να υπολογιστεί το εκτατό ιξώδες, η_b (Campanella & Peleg, 2002) ή ο συντελεστής ανάπτυξης τάσης, η_E^+ (Shukla et al., 1995), πέραν των τυπικών ρεολογικών παραμέτρων κατά τη συμπίεση (Corradini & Peleg, 2005). Η μεθοδολογία υπολογισμού των ρεολογικών παραμέτρων αναλύεται στην παράγραφο 4.2.3.2.

Η λιπαινόμενη συμπιεστή ροή έχει χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη διαφόρων τροφίμων, όπως ανακατεργασμένα τυριά (Casiraghi et al., 1985), τυριά (Suwonsichon & Peleg, 1999, Ak & Gunasekaran, 1995), άλλα γαλακτοκομικά προϊόντα (Yovanoudi et al., 2013, Raphaelides & Gioldasi, 2005, Corradini & Peleg, 2000), βούτυρο (Shukla et al., 1995), φυστικοβούτυρο (Campanella & Peleg, 1987), ημίρρευστα τρόφιμα (Corradini et al., 2000).

2.4.2.4. Προσδιορισμός υφής

Η υφή, μαζί με την εμφάνιση (χρώμα, σχήμα μέγεθος κτλ), τη γεύση-οσμή και τη θρεπτική αξία, αποτελούν βασικά κριτήρια καθορισμού της ποιότητας των τροφίμων. Ειδικά για τα τρόφιμα, η υφή αποτελεί το πιο σημαντικό ποιοτικό κριτήριο που ο καταναλωτής λαμβάνει υπόψη του στην επιλογή ενός προϊόντος. Τελευταία, οι επιστήμονες τροφίμων χρησιμοποιούν τον όρο υφή εννοώντας τον τρόπο με τον οποίο τα διάφορα συστατικά και τα δομικά στοιχεία του τροφίμου είναι διαταγμένα και συνδυασμένα ώστε να σχηματίζουν τη μικροδομή και τη μακροδομή του. Από τη δομή του προϊόντος εξαρτάται η μηχανική συμπεριφορά του (π.χ. ρευστότητα, αντοχή στην παραμόρφωση). Έτσι για τα περισσότερα τρόφιμα φαίνεται ότι υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ της χημικής σύστασης και της δομής των συστατικών, της φυσικής δομής του προϊόντος και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του (Μπιλιαδέρης, 1998).

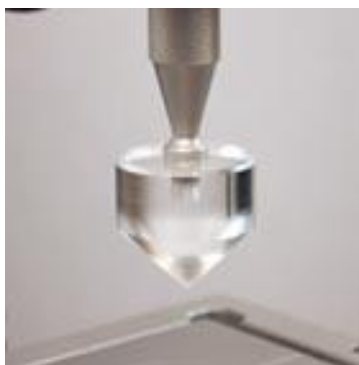
Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση των χαρακτηριστικών υφής των ανακατεργασμένων τυριών μπορούν σε γενικές γραμμές να ταξινομηθούν ως οργανοληπτικές και ενόργανες. Πληροφορίες για την υφή δίνονται είτε από μηχανικές δοκιμές, στις οποίες υποβάλλεται ένα προϊόν με ειδικά όργανα (αντικειμενικός χαρακτηρισμός) ή από οργανοληπτική εξέτασή του.

Η υφή του τυριού μπορεί να οριστεί ως μία σύνθεση οργανοληπτικών χαρακτηριστικών που προκύπτουν από ένα συνδυασμό φυσικών ιδιοτήτων που γίνονται αντιληπτές με τις αισθήσεις της αφής (συμπεριλαμβανομένων και των στοματικών) και της όρασης (O'Callaghan & Guinee, 2004).

2.4.2.4.1. Δοκιμή διείσδυσης

Η δοκιμή διείσδυσης χρησιμοποιείται ευρέως για τη μέτρηση των ρεολογικών χαρακτηριστικών των τροφίμων. Η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη ως μέθοδος για τον προσδιορισμό της υφής κυρίως στα μαλακά τυριά.

Η δοκιμή διείσδυσης περιλαμβάνει τη μέτρηση της δύναμης που απαιτείται για να εισαχθεί ένας καθετήρας κώνου (Σχ. 2.25) ή κυλίνδρου, από μια ορισμένη απόσταση στο δοκίμιο ή εναλλακτικά, το βάθος της διείσδυσης ενός καθετήρα κατά την εφαρμογή σταθερού φορτίου για δεδομένο χρόνο. Η πορεία του καθετήρα επιβραδύνεται σε κάποιο βαθμό, ανάλογα με τη σκληρότητα του τυριού και την πρόσφυση του τυριού στην επιφάνειά του, η οποία εξαρτάται από το βάθος της διείσδυσης στο τυρί και το πάχος της βελόνας ή της γωνίας του κώνου, που χρησιμοποιούνται (Deman, 1969).



Σχ. 2.25. Διάταξη δοκιμής διείσδυσης με καθετήρα κώνου.

Οι Hennequin & Hardy (1993) χρησιμοποίησαν κυλινδρικό καθετήρα (διαμέτρου 5 mm, με ταχύτητα 10 mm/min, σε βάθος 10 mm) σε μαλακά τυριά (π.χ., Camembert, Coulommier, Munster). Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη ως μια γρήγορη μέθοδος για τη μέτρηση υφής σε μαλακά τυριά. Οι Breuil & Meullenet (2001) χρησιμοποίησαν έναν κώνο διείσδυσης και μία βελόνα πάχους 2 mm, για την αξιολόγηση της υφής διαφόρων τύπων τυριού, όπως Colby, Edam, Cheddar, Mozzarella και τυρί κρέμα.

2.4.2.4.2. Ανάλυση κατατομής υφής (TPA)

Η ανάλυση των καμπυλών δύναμης-παραμόρφωσης κατά τη συμπίεση προσφέρει σφαιρικότερη κατανόηση της υφής σε τρόφιμα που είναι υπό μορφή πηκτής. Μία τέτοια ενόργανη τεχνική είναι γνωστή ως ανάλυση κατατομής υφής (Texture Profile Analysis, TPA). Πρόκειται για μια τεχνική που βασίζεται στη συμπίεση των αυτοστηριζόμενων πηκτών δύο διαδοχικές φορές και είναι ικανή να παράσχει θεμελιώδη και εμπειρικά δεδομένα σχετικά με τις μηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων. Έχει το πλεονέκτημα ότι παρέχει δεδομένα τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές παραμορφώσεις και επιτρέπει το χαρακτηρισμό των πηκτών από πολλαπλές παραμέτρους (Saha & Bhattacharya, 2010).

Οι παράμετροι που σχετίζονται με την ΤΡΑ υπολογίζονται με τη βοήθεια συμπίεσης με σταθερή ταχύτητα, χρησιμοποιώντας αναλυτές μηχανικών ιδιοτήτων. Η ταξινόμηση των ιδιοτήτων υφής έχει γίνει με στόχο τη σύγκρισή τους με οργανοληπτικά δεδομένα. Οι ιδιότητες υφής που προκύπτουν από την κλασική ανάλυση ΤΡΑ είναι οι εξής (Bourne, 2002):

- ευθραυστότητα
- σκληρότητα κατά την 1^η συμπίεση
- σκληρότητα κατά τη 2^η συμπίεση
- έργο 1^{ης} συμπίεσης
- έργο 2^{ης} συμπίεσης
- δύναμη συγκόλλησης
- συγκολλητικότητα
- ελαστικότητα
- εκτατότητα
- συνεκτικότητα
- μασητικότητα
- κομμώδης υφή.

Μερικές από τις παραμέτρους υφής έχουν μεγάλη συσχέτιση μεταξύ τους, όπως για παράδειγμα η δύναμη σε ορισμένη παραμόρφωση, η ευθραυστότητα και η σκληρότητα (Bourne, 2002). Σε δείγματα τυριών, η συγκολλητικότητα έχει βρεθεί να είναι ανάλογη με τη συνεκτικότητα (Lu et al., 2007, Bryant et al., 1995).

2.4.3. Οργανοληπτικές μέθοδοι

Ο στόχος των οργανοληπτικών μεθόδων αξιολόγησης των τροφίμων, με τη συμμετοχή ομάδας δοκιμαστών, είναι να αποκτήσει το προϊόν χαρακτηριστικά αποδεκτά από τον τελικό καταναλωτή. Εφαρμόζοντας τεχνικές οργανοληπτικής αξιολόγησης, οι παρασκευαστές μπορούν να διασφαλίσουν ότι τα προϊόντα ανακατεργασμένων τυριών ακολουθούν ή υπερβαίνουν τις προσδοκίες των πελατών, προσφέροντας βιωσιμότητα στην επιχείρησή τους (Kussy & Aylward, 2009).

Οι οργανοληπτικές μέθοδοι διακρίνονται σε αναλυτικές (ή αντικειμενικές) δοκιμές, που αξιολογούν την ένταση των χαρακτηριστικών και σε ηδονικές δοκιμές (ή δοκιμές προτίμησης και αποδοχής, συναισθηματικές, υποκειμενικές, καταναλωτή), που αξιολογούν την προτίμηση, αποδοχή ή αρέσκεια των χαρακτηριστικών από τους δοκιμαστές (Kemp et al., 2009, Kussy & Aylward, 2009, Delahunty & Drake, 2004, Rousseau, 2004).

Οι αναλυτικές δοκιμές διεξάγονται από εκπαιδευμένους αξιολογητές και διακρίνονται σε (Kemp et al., 2009, Kussy & Aylward, 2009, Delahunty & Drake, 2004, Rousseau, 2004):

1. Δοκιμές διάκρισης. Προσδιορίζουν αν υπάρχουν οργανοληπτικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων:

- i. δοκιμές διαφοράς (σύγκρισης ζεύγους, duo/trio, τριγωνική, κατάταξης, πολλαπλών συγκρίσεων)
 - ii. δοκιμές ευαισθησίας (αραίωσης, στο κατώφλι της διαφοράς)
2. Περιγραφικές δοκιμές. Ταυτοποιούν τη φύση των οργανοληπτικών διαφορών ή/ και το μέγεθος αυτών:
- i. δοκιμές διαβάθμισης χαρακτηριστικών (βαθμολόγησης, αναλογικών μεγεθών)
 - ii. δοκιμές περιγραφικής ανάλυσης (ποσοτική περιγραφική ανάλυση, ανάλυση κατατομής γεύσης, ανάλυση κατατομής υφής, μέθοδος Spectrum, προφίλ ελεύθερης επιλογής).

Οι ηδονικές δοκιμές διεξάγονται από μη εκπαιδευμένους αξιολογητές και περιλαμβάνουν (Kemp et al., 2009, Kussy & Aylward, 2009, Delahunty & Drake, 2004, Rousseau, 2004):

- i. δοκιμές σύγκρισης ζεύγους
- ii. δοκιμές κατάταξης
- iii. δοκιμές βαθμολόγησης (αρέσκειας, κλίμακας ενεργειών).

2.4.3.1. Οργανοληπτική αξιολόγηση ανακατεργασμένων τυριών

Η οργανοληπτική αξιολόγηση των ανακατεργασμένων τυριών μπορεί να περιλαμβάνει ειδικές τεχνικές βαθμολόγησης ποιότητας και συνεπάγεται συχνά τη δημιουργία ενός στόχου (πρότυπο τυρί) (Kussy & Aylward, 2009). Τόσο στις δοκιμές ποσοτικής περιγραφικής ανάλυσης όσο και στις ηδονικές δοκιμές βαθμολόγησης (αρέσκειας), οι συχνότερα χρησιμοποιούμενες κλίμακες είναι οι διαβαθμισμένες εννέα σημείων (Kussy & Aylward, 2009, Rousseau, 2004).

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά που εξετάζονται κατά την οργανοληπτική αξιολόγηση των ανακατεργασμένων τυριών μπορούν να συνοψιστούν ως ακολούθως: Τα τυριά πρέπει να έχουν ομοιόμορφο και συμπαγές σώμα, απαλλαγμένο από φυσαλίδες αερίων προερχόμενες από ζύμωση και να διαθέτουν ομοιογενές χρώμα. Ένα ανακατεργασμένο τυρί υψηλής ποιότητας μπορεί να διατηρηθεί χωρίς να θρυμματισθεί ή να παρουσιάσει κολλώδη υφή, ενώ λιώνει ομοιόμορφα και στρωτά. Το άρωμα ποικίλει από ήπιο έως οξύ, εξαρτώμενο από το φυσικό τυρί που έχει χρησιμοποιηθεί ή από το συνδυασμό δύο ή περισσότερων τυριών (Kosikowski & Mistry, 1997). Τα ανακατεργασμένα τυριά πρέπει να έχουν λεία και γυαλιστερή επιφάνεια, ευχάριστη οσμή και γεύση που θυμίζει τα τυριά που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη (Μάντης et al., 2006).

Η υφή αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό της οργανοληπτικής αξιολόγησης των ανακατεργασμένων τυριών. Οι όροι υφής έχουν κατηγοριοποιηθεί για τα τυριά και αφορούν σε μηχανικά, γεωμετρικά και άλλα χαρακτηριστικά. Τα μηχανικά χαρακτηριστικά διακρίνονται ως δυνάμεις στα δόντια, τη γλώσσα και το στόμα κατά τη μάσηση, καθώς και μέσω της ακοής, στην περίπτωση της θραύσης. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά διακρίνονται κυρίως οπτικά, αλλά και με την αφή. Τα υπόλοιπα

χαρακτηριστικά αφορούν σε ιδιότητες αίσθησης στο στόμα, όπως σκληρό, μαλακό, συνεκτικό, ελαστικό, κομμώδες, κολλώδες, ξηρό, κ.ά. (Delahunty & Drake, 2004).

Κατά τον οργανοληπτικό έλεγχο, μπορεί επίσης να ανιχνευτούν τυχόν ελαττώματα των ανακατεργασμένων τυριών. Η κοκκώδης, αλευρώδης και ιξώδης υφή, η αυξημένη οξύτητα, η γεύση σάπωνος, ο σχηματισμός κρυστάλλων και η εμφάνιση ρόδινης έως καστανής απόχρωσης είναι τα περισσότερο συνηθισμένα ελαττώματα. Η κοκκώδης υφή οφείλεται συνήθως στη χρησιμοποίηση μεγάλης ποσότητας ανώριμων τυριών, σε ανωμαλίες του pH κάτω του 5,5 και σε υπερβολική συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή. Η αλευρώδης υφή εμφανίζεται, όταν το pH είναι άνω του 5,8 και γίνεται χρήση υπερβολικής ποσότητας πολυφωσφορικών. Η ιξώδης υφή, παρουσιάζεται όταν η επεξεργασία διαρκεί πολύ, η προσθήκη νερού είναι μεγάλη, ο γαλακτωματοποιητής είναι πολύ αδύναμος και το pH είναι αρκετά υψηλότερο του 5,8. Η γεύση σάπωνος δημιουργείται όταν το λίπος των τυριών που χρησιμοποιούνται έχει οξειδωθεί και όταν χρησιμοποιείται υπερβολική ποσότητα τριφωσφορικού νατρίου. Η όξινη γεύση σχετίζεται με ορισμένα φωσφορικά άλατα. Ο σχηματισμός κρυστάλλων σχετίζεται με το είδος και την ποιότητα του γαλακτωματοποιητή και με το αμινοξύ τυροσίνη. Τα άλατα του φωσφορικού νατρίου είναι δυνατό να αντιδράσουν με το ασβέστιο του τυριού και να δώσουν αδιάλυτο φωσφορικό ασβέστιο. Οι κρύσταλλοι τυροσίνης είναι αδιάλυτα λευκά τεμαχίδια που δημιουργούνται και βρίσκονται διανεμημένα σε όλη τη μάζα του τυριού. Όταν το μέγεθος των κρυστάλλων αυτών αυξηθεί αρκετά, τα τυριά αποκτούν αμμώδη υφή. Η εμφάνιση ρόδινης ή καστανής απόχρωσης σε ανακατεργασμένα τυριά είναι ένα ελάττωμα που σχετίζεται είτε με ανεπαρκές καθαρίσμα των τοιχωμάτων του βραστήρα (Ανυφαντάκης, 2004), είτε με την ύπαρξη χρωστικής αννάτο στα φυσικά τυριά που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη, είτε στην ένταση της θερμικής επεξεργασίας. Οφείλεται στο μη ενζυμικό μαύρισμα (αντίδραση Maillard), που λαμβάνει χώρα σε αυξημένες θερμοκρασίες ανάμεσα στις αμινομάδες και τα καρβονύλια των αναγόντων σακχάρων. Η θερμική επεξεργασία ανακατεργασμένων τυριών παρουσία λακτόζης συνιστάται να μην πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες $>85^{\circ}\text{C}$ (Clark & Agarwar, 2007), ενώ η ταχεία ψύξη των ανακατεργασμένων τυριών μπορεί να αποτρέψει την εμφάνιση καστανής απόχρωσης (Kussy & Aylward, 2009).

Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά ανακατεργασμένων τυριών έχουν μελετηθεί σε διάφορες έρευνες, κυρίως για την αξιολόγηση της ποιότητάς τους ή για τη μεταβολή της σύστασής τους και την προσθήκη άλλων συστατικών, όπως πρωτεΐνες ορού ή σταθεροποιητές. Έρευνα των Muir et al. (1997) προσδιόρισε την οργανοληπτική ποιότητα 16 εμπορικών δειγμάτων επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών και έδειξε ότι η υφή και η αίσθηση στο στόμα επηρεάστηκαν από την περιεκτικότητα σε λίπος. Οι Pinto et al. (2007) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη πρωτεϊνών ορού μέχρι 4,5% (w/w) σε επαλειφόμενα ανακατεργασμένα τυριά οδήγησε σε καλύτερη επαλειψιμότητα των τελικών προϊόντων. Οι Brummel & Lee (1990) ανέφεραν ότι τα επαλειφόμενα ανακατεργασμένα τυριά με προσθήκη κόμμεος

γκουάρ (1,7% w/w) είχαν μειωμένη σκληρότητα, καλή επαλειψιμότητα και καλή αίσθηση στο στόμα.

2.4.3.2. Συσχέτιση μεταξύ οργανοληπτικών και ενόργανων μεθόδων

Όπως σε όλα τα τρόφιμα, έτσι και στα ανακατεργασμένα τυριά, οι οργανοληπτικές μέθοδοι αξιολόγησης συνοδεύονται και από ενόργανες μεθόδους. Οπότε, τα αποτελέσματα οργανοληπτικής δοκιμής της υφής ανακατεργασμένου τυριού μπορούν να συνδεθούν με τις αντίστοιχες ενόργανες μετρήσεις της υφής του, π.χ. δύναμη κατά τις δοκιμές σε αναλυτή υφής (Kussy & Aylward, 2009). Στη συνέχεια, με στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, διερευνάται η ύπαρξη συσχέτισης μεταξύ των δύο μεθόδων, με κύριο στόχο να υποκατασταθούν οι πρώτες από τις δεύτερες που είναι πιο πρακτικές (Kemp et al., 2009).

Οι Casiraghi et al. (1985), μελετώντας την υφή πέντε διαφορετικών ιταλικών ποικιλιών τυριών, απέδειξαν ότι η σκληρότητα που γίνεται αντιληπτή οργανοληπτικά είχε υψηλό βαθμό συσχέτισης με την ενόργανη σκληρότητα. Οι Hennequin et al. (1993) διαπίστωσαν υψηλή συσχέτιση ($r = 0,78$) μεταξύ της μηχανικής σκληρότητας (TPA) και της οργανοληπτικής σκληρότητας για τέσσερα μαλακά τυριά. Χρησιμοποιώντας κυλινδρικό καθετήρα διείσδυσης σε μαλακά τυριά, διαπίστωσαν ότι η δύναμη στα 10 mm διείσδυσης είχε πολύ υψηλή συσχέτιση με την οργανοληπτική σκληρότητα ($r = 0,94$). Οι Breuil & Meullenet (2001) βρήκαν σημαντική συσχέτιση μεταξύ των μετρήσεων που λαμβάνονται με έναν κώνο ή μία βελόνα διείσδυσης και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών σε ένα ευρύ φάσμα εμπορικών τυριών, όπως αξιολογήθηκαν από ομάδα δοκιμαστών. Σύμφωνα με τους Drake et al. (1999), οι δοκιμές συμπίεσης αποτελούν καλύτερα μέσα πρόβλεψης της οργανοληπτικής υφής από ότι οι θεμελιώδεις ρεολογικές δοκιμές.

Οι σημαντικές συσχετίσεις, που είναι χαρακτηριστικές σε όλες τις μελέτες, επιβεβαιώνουν την αξία των ενόργανων μετρήσεων προς υποστήριξη των οργανοληπτικών δοκιμών (Everard et al., 2007, van den berg et al., 2007, Drake et al., 1999). Εντούτοις, παρά τις σημαντικές συσχετίσεις, η ενόργανη ανάλυση της υφής, π.χ. με τη χρήση αναλυτών υφής, δεν θεωρείται ότι μπορεί να υποκαταστήσει πλήρως την οργανοληπτική αξιολόγηση, εξαιτίας πολλών παραγόντων όπως είναι: η πολυπλοκότητα της μάσησης, οι διαφορές μεταξύ των ατόμων κατά την αντίληψη της υφής, η επίδραση του χρόνου και της ημέρας στην αντίληψη της υφής, και άλλα. Επίσης, καθοριστικής σημασίας για τις ενόργανες μεθόδους είναι ότι μόνες τους δεν μπορούν να προβλέψουν την αποδοχή των προϊόντων από τους καταναλωτές. Όμως, η αξία τους έγκειται στην ικανότητά τους να ποσοτικοποιούν τα διάφορα φυσικά χαρακτηριστικά, τα οποία συνιστούν την υφή (Rousseau, 2004).

3. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα έρευνα έχει ως σκοπό:

1. Την ανάπτυξη καινοτόμων προϊόντων παστεριωμένων, επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος, με τη χρήση της Μυζήθρας ως κύριας πηγής πρωτεϊνών, την προσθήκη κρέμας γάλακτος, σταθεροποιητών και καλλιεργειών μικροβιακής προέλευσης, χωρίς τη χρησιμοποίηση γαλακτωματοποιητών και συντηρητικών ουσιών.
2. Τη μελέτη της επίδρασης τεσσάρων (4) διαφορετικών σταθεροποιητών (κ-καραγενάνη, ξανθάνη, κόμμι γκουάρ, κόμμι χαρουπιού) και πέντε (5) μειγμάτων αυτών (κ-καραγενάνη/ξανθάνη, κ-καραγενάνη/κόμμι γκουάρ, κ-καραγενάνη/κόμμι χαρουπιού, ξανθάνη/κόμμι γκουάρ, ξανθάνη/κόμμι χαρουπιού) στις φυσικοχημικές και ρεολογικές ιδιότητες, τις ιδιότητες υφής και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος.
3. Τον προσδιορισμό της συνεισφοράς του κάθε συστατικού (σταθεροποιητές, κρέμα γάλακτος, πρωτεΐνες ορού) στις ιδιότητες μικτών πηκτών γαλακτώματος πρωτεϊνών ορού. Οι μικτές πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών θα αποτελούν μοντέλα προσομοίωσης των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος. Θα μελετηθεί η επίδραση των ανωτέρω σταθεροποιητών και μειγμάτων αυτών στις φυσικοχημικές ιδιότητες και τις ιδιότητες υφής απλούστερων συστημάτων, όπως σε πηκτές πολυσακχαριτών, μικτές πηκτές πολυσακχαριτών με πρωτεΐνες ορού, πηκτές γαλακτωμάτων με πολυσακχαρίτες και μικτές πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού με πολυσακχαρίτες.
4. Την επιλογή του επικρατέστερου σταθεροποιητή για την περαιτέρω μελέτη των υπό ανάπτυξη ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος.
5. Την αποσαφήνιση της επίδρασης της χημικής σύστασης στις ιδιότητες των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος. Θα μελετηθεί η επίδραση των μεταβολών της χημικής σύστασης στις φυσικοχημικές και ρεολογικές ιδιότητες, τις ιδιότητες υφής και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος. Η εν λόγω μελέτη θα οδηγήσει στην επιλογή των δύο επικρατέστερων χημικών συστάσεων για την περαιτέρω ανάπτυξη ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας.
6. Τον προσδιορισμό του χρόνου διατηρησιμότητας των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος. Θα πραγματοποιηθεί μελέτη της επίδρασης του χρόνου αποθήκευσης (έως 24 εβδομάδες) και της θερμοκρασίας αποθήκευσης (4 και 25°C) στις φυσικοχημικές και ρεολογικές ιδιότητες, καθώς και τις ιδιότητες υφής και τα μικροβιολογικά χαρακτηριστικά των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας.

4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

4.1. Υλικά

Όσον αφορά στην επιλογή πρώτων υλών, μετά από πειραματικές δοκιμές επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί παστεριωμένη κρέμα γάλακτος λιποπεριεκτικότητας $\approx 50\%$ w/w από αγελαδινό γάλα (ΝΕΟΓΑΛ Α.Ε., Δράμα), ώστε να είναι εφικτή η προσθήκη της στη μικρότερη δυνατή ποσότητα στα δείγματα.

Χρησιμοποιήθηκε εξ ολοκλήρου προϊόν νωπής Μυζήθρας (ΜΕΒΓΑΛ Α.Ε., Θεσσαλονίκη), η οποία παρασκευαζόταν μετά από συνεννόηση με την εταιρία και αποκλειστικά για τις ανάγκες της έρευνας (Κεφάλαια 5.1, 5.3, 5.4), οπότε και είχε τα επιθυμητά χαρακτηριστικά, δηλαδή προερχόταν μόνο από αγελαδινό γάλα, χωρίς προσθήκη αλατιού, ώστε να είναι εφικτή η πλήρης τυποποίηση της παρασκευής δειγμάτων με σταθερή περιεκτικότητα αλατιού.

Το συμπύκνωμα πρωτεϊνών ορού WHEYPRO 80 ήταν παρασκευασμένο με τη χρήση υπερδιήθησης (80% ολικές πρωτεΐνες επί ξηρού) (Μακεδονικές Πρωτεΐνες Α.Ε., Κιλκίς) (Κεφάλαιο 5.2).

Ως καλλιέργεια εκκίνησης (Κεφάλαια 5.1, 5.3, 5.4) επιλέχθηκε η λυοφιλιωμένη μικτή μεσόφιλη καλλιέργεια οξυγαλακτικών βακτηρίων FD-DVS Flora-Danica (Chr. Hansen Dairy Cultures, Hoersholm, Δανία), η οποία είναι αρωματική καλλιέργεια με παραγωγή CO_2 και περιέχει στελέχη των ειδών *Lactococcus lactis* subsp. *cremoris*, *Lactococcus lactis* subsp. *lactis*, *Leuconostoc mesenteroides* subsp. *cremoris* και *Lactococcus lactis* subsp. *diacetylactis*.

Οι υπό μελέτη σταθεροποιητές ήταν η ξανθάνη (E415), το κόμμι γκουάρ (E412), το κόμμι χαρουπιού (E410) και η κ-καραγενάνη (E407) (Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, Η.Π.Α.). Η προμήθεια γαλακτικού οξέος έγινε από την εταιρία Αριστομένης Δ. Φίικας & ΣΙΑ ΑΕ (Θεσσαλονίκη).

Τα χρησιμοποιηθέντα αντιδραστήρια ήταν πρότυπης και αναλυτικής καθαρότητας.

4.2. Μέθοδοι

4.2.1. Παρασκευή δειγμάτων

4.2.1.1. Εργαστηριακός αναμίκτης-παστεριωτήρας

Η συσκευή UMC 5 Universal Machine που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δειγμάτων όλων των πειραματικών σχεδίων είναι εργαστηριακός αναμίκτης, με δυνατότητα ταυτόχρονης θέρμανσης υπό κενό (Stephan Machinery GmbH, Hameln, Γερμανία).

Η διάταξη της συσκευής παρουσιάζεται στο Σχ. 4.1. Πρόκειται για συσκευή που αποτελείται από ένα κυλινδρικό κάδο ανάμειξης από ανοξείδωτο χάλυβα με δύο μαχαίρια κοπής, στον οποίο τοποθετείται το προς επεξεργασία μείγμα. Ο άξονας των μαχαιριών κοπής συνδέεται με τον κινητήρα, ο οποίος επιτυγχάνει ταχύτητες ανάμειξης από 300 έως 3000 rpm. Χαρακτηριστικό του δοχείου είναι τα διπλά τοιχώματα που διαθέτει, στα οποία κυκλοφορεί νερό μέσω ενός υδατόλουτρου με

κυκλοφορητή. Η σύνδεση του κάδου με υδατόλουτρο επιτυγχάνει την αυξομείωση της θερμοκρασίας του προϊόντος, η οποία δύναται να κυμανθεί από 0 έως 95°C. Το δοχείο κλείνει αεροστεγώς με διαφανές καπάκι που έχει ενσωματωμένο χειροκίνητο αναδευτήρα από πολυαμίδιο, ο οποίος χρησιμεύει για την αποκόλληση του προϊόντος από τα τοιχώματα του κάδου, ώστε να αποφεύγεται η θερμική καταπόνησή του. Το καπάκι ασφαλίζει και η συσκευή συνδέεται με αντλία κενού, ώστε να απάγεται ο αέρας από τη μάζα του υπό παρασκευή μείγματος.



Σχ. 4.1. Εργαστηριακός αναμίκτης-παστεριωτήρας Stephan, με θέρμανση υπό κενό.

4.2.1.2. Παρασκευή δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος

4.2.1.2.1. Προκαταρκτικές μελέτες

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σύγκρισης διαφόρων συνθηκών επεξεργασίας, όπως θερμοκρασία και διάρκεια φυσικής οξίνισης των πρώτων υλών, ταχύτητα ανάδευσης (1000, 1500, 2000, 2500, 3000 rpm), συνολικός χρόνος επεξεργασίας (25, 30, 35 και 40 min) και τελική θερμοκρασία τήξης (85, 90°C), ώστε να τυποποιηθεί η παρασκευή των δειγμάτων.

Επιλέχθηκε να προστεθεί στάδιο κατάτμησης της Μυζήθρας μέσω μύλου κολλοειδών, ώστε να ληφθεί περισσότερο ομοιογενές και λείο προϊόν πριν παστεριωθεί και χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος.

Η συνολική ποσότητα Μυζήθρας που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για την παρασκευή των δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος, μετά την κατάτμηση στο μύλο κολλοειδών, παστεριώθηκε στη συσκευή ανάμειξης-παστερίωσης, υπό κενό. Η παστερίωση έγινε σε θερμοκρασία 80°C, επί 5 min, ώστε να διασφαλιστεί η καταλληλότητά της για επεξεργασία και να διατηρηθεί αμετάβλητο το αρχικό της pH για όσο χρονικό διάστημα θα διαρκούσε η παρασκευή όλης της εκάστοτε σειράς δειγμάτων.

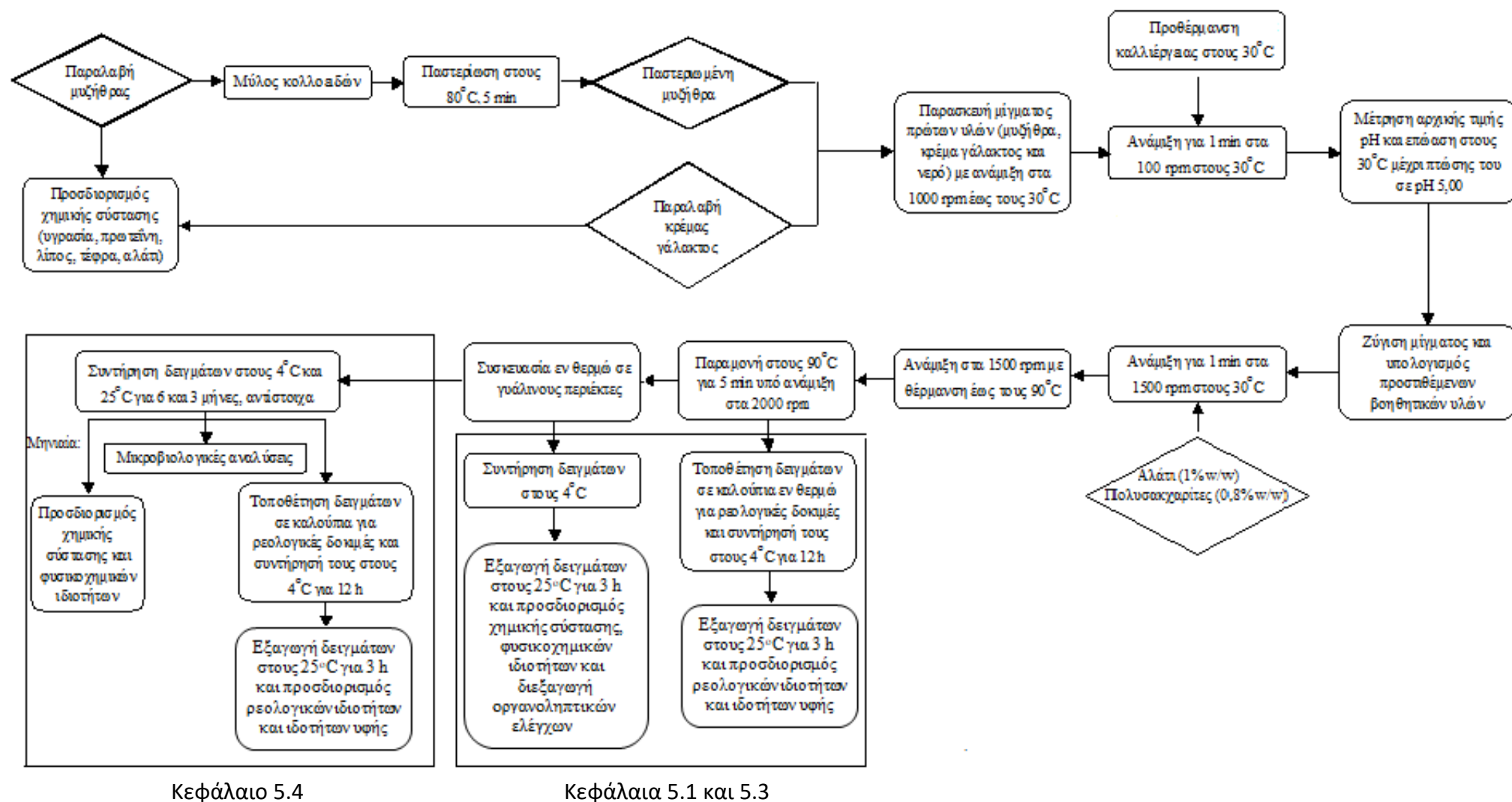
Ως καλλιέργεια εκκίνησης, προκειμένου να επιτευχθεί μείωση του pH και ανάπτυξη αρώματος, επιλέχθηκε μετά από πειραματικές δοκιμές η λυοφιλιωμένη μικτή μεσόφιλη καλλιέργεια οξυγαλακτικών βακτηρίων FD-DVS Flora-Danica, καθώς προσέδωσε το εντονότερο άρωμα στα τελικά προϊόντα.

4.2.1.2.2. Διαδικασία παρασκευής δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος

Η παρασκευή των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος που μελετήθηκαν στα Κεφάλαια 5.1, 5.3, 5.4 περιελάμβανε τις διαδικασίες που περιγράφονται στο Σχ. 4.2. Η παρασκευή των δειγμάτων επαναλαμβανόταν κάθε φορά εις τριπλούν (Κεφάλαια 5.1 και 5.4) ή διπλούν (Κεφάλαιο 5.3) και τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται ανταποκρίνονται στους μέσους όρους των ξεχωριστών παρασκευών.

Η συνολική ποσότητα Μυζήθρας που χρησιμοποιούνταν ως πρώτη ύλη για την παρασκευή των δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος, μετά την παραλαβή και κατάτμηση σε μύλο κολλοειδών, παστεριωνόταν, στη συσκευή ανάμειξης, με ταυτόχρονη θέρμανση, υπό κενό, σε τελική θερμοκρασία των 80°C όπου και παρέμενε επί 5 min. Η διατήρηση της παστεριωμένης Μυζήθρας γινόταν υπό ψύξη σε οικιακό ψυγείο ($4 \pm 1^\circ\text{C}$). Ο κάδος ανάμειξης της συσκευής προζυγιζόταν και τοποθετούνταν σε εργαστηριακό ζυγό και μετά το μηδενισμό του ζυγού ήταν δυνατή η ζύγιση της εκάστοτε ποσότητας πρώτων υλών απευθείας μέσα στον κάδο ανάμειξης. Το προστιθέμενο νερό στα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος ήταν πόσιμο, εμφιαλωμένο.

Η ανάμειξη των πρώτων υλών (μυζήθρα, κρέμα γάλακτος και νερό) λάμβανε χώρα υπό κενό, σε θερμοκρασία 30°C, η οποία επιτυγχανόταν με τη χρήση συνδεδεμένου υδατόλουτρου, σε ταχύτητα 1000 rpm επί 1 min, χρόνος που ήταν αρκετός για την επίτευξη ομοιογενούς μείγματος. Στη συνέχεια, γινόταν προσθήκη της οξυγαλακτικής καλλιέργειας (5 ml ανά 1000 g δείγματος) με αποστειρωμένο σιφώνιο σε όλη τη μάζα του μείγματος, μετά την ενεργοποίησή της στους 30°C. Ακολουθούσε ανάδευση στα 100 rpm, στους 30°C επί 1 min, ώστε να διασπαρεί η καλλιέργεια σε όλη τη μάζα του μείγματος. Έπειτα, το μείγμα παρέμενε προς ωρίμαση στους 30°C. Κατά τη διάρκεια της ωρίμασης γινόταν παρακολούθηση του pH του μείγματος ανά 30 min, με τη βοήθεια πεχαμέτρου με ηλεκτρόδιο βύθισης στη μάζα, μέχρι η τιμή του να κατέλθει στο 5,00. Ο συνολικός χρόνος ωρίμασης κυμαινόταν από 7 έως 8 h. Στη συνέχεια, γινόταν προσθήκη των προζυγισμένων ποσοτήτων σταθεροποιητή και αλατιού, ανάδευση στα 1000 rpm επί 1 min και ξεκινούσε η διαδικασία τήξης με τη βοήθεια του υδατόλουτρου με προθερμασμένο νερό στους 94°C. Η διαδικασία λάμβανε χώρα υπό κενό, σε ταχύτητα 1500 rpm, έως ότου επιτυγχανόταν θερμοκρασία προϊόντος ίση με 90°C. Ακολούθως, η ταχύτητα ανάδευσης αυξανόταν στα 2000 rpm και συνεχιζόταν στη σταθερή θερμοκρασία των 90°C επί 5 min.



Σχ. 4.2. Διαδικασία παρασκευής και μελέτης δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος (Κεφάλαια 5.1, 5.3, 5.4).

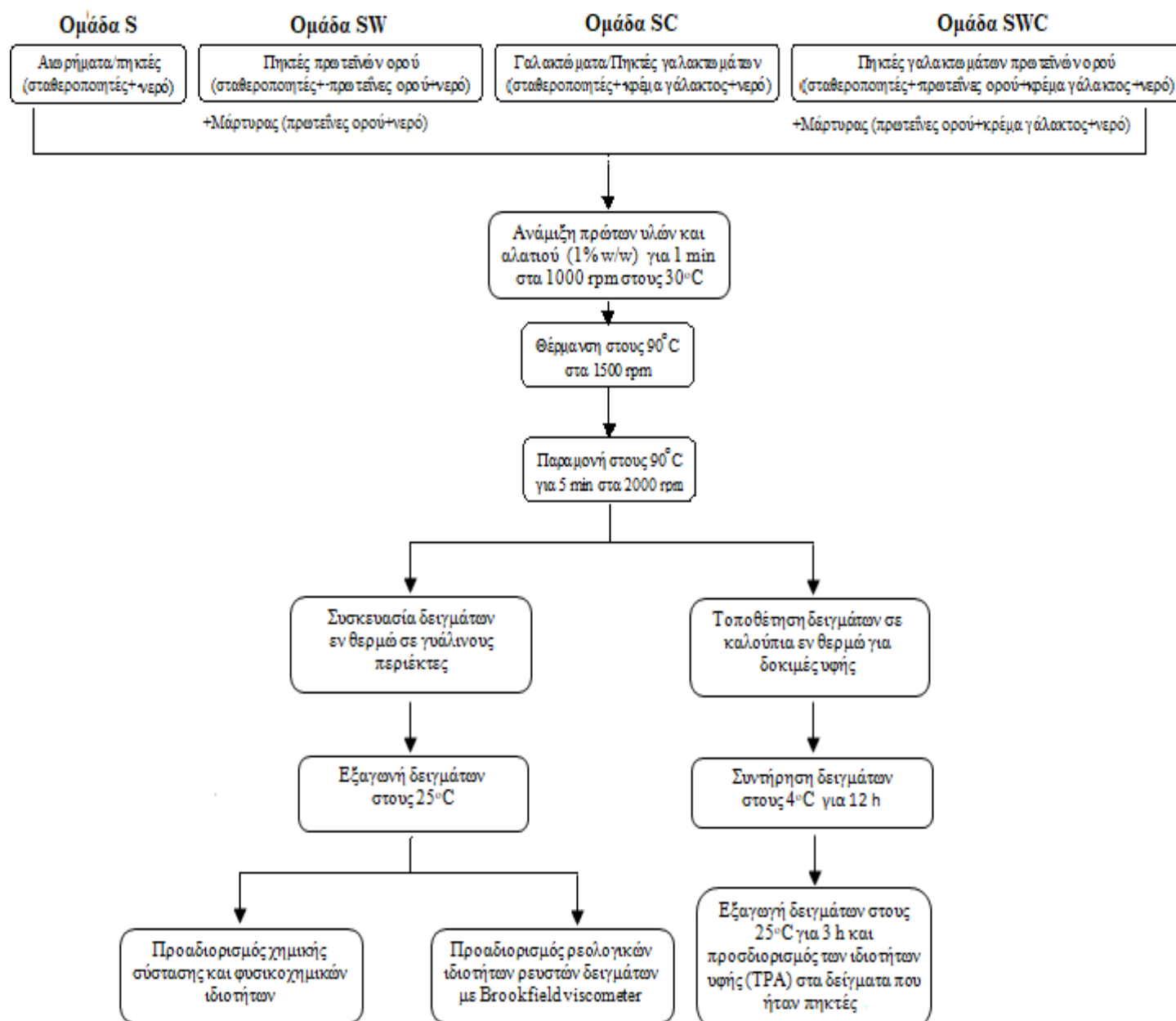
Μετά τη διακοπή της ανάδευσης και του κενού, για τις μετρήσεις ρεολογικών ιδιοτήτων και ιδιοτήτων υφής, μέρος των θερμών δειγμάτων μεταφερόταν σε καλυμμένα με παραφινέλαιο κυλινδρικά καλούπια, τα οποία καλύπτονταν με πλαστική μεμβράνη τροφίμων και αποθηκεύονταν σε οικιακό ψυγείο ($4 \pm 1^\circ\text{C}$) επί 12 h. Τα υπόλοιπα δείγματα μεταφέρονταν σε αποστειρωμένους γυάλινους περιέκτες με μεταλλικά καπάκια, χωρίς διάκενο, οι οποίοι αναστρέφονταν και αποθηκεύονταν υπό ψύξη ($4 \pm 1^\circ\text{C}$) για τις φυσικοχημικές (Κεφάλαια 5.1, 5.2, 5.3, 5.4) και οργανοληπτικές αναλύσεις (Κεφάλαια 5.1, 5.3).

Ειδικά για τις ανάγκες της μελέτης σχετικά με την αποθήκευση που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 5.4, η συνολική ποσότητα των δειγμάτων μεταφερόταν σε αποστειρωμένους, αδιαφανείς, γυάλινους περιέκτες με καπάκι, οι οποίοι αποθηκεύονταν σε οικιακό ψυγείο ($4 \pm 1^\circ\text{C}$) ή σε κλιματιζόμενο χώρο ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), για συνολικό διάστημα 24 και 12 εβδομάδων, αντίστοιχα. Δείγματα εξάγονταν κάθε τέσσερις (4) εβδομάδες για τη μελέτη των φυσικοχημικών, ρεολογικών και μικροβιολογικών χαρακτηριστικών, καθώς και των ιδιοτήτων υφής. Συγκεκριμένα, η μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των δειγμάτων (ιξωδομετρία λιπαινόμενης συμπιεστής ροής) έγινε, στην αρχή και μηνιαίως, μετά την πλήρωση των καλουπιών με κρύο δείγμα και παραμονή τους υπό ψύξη ($4 \pm 1^\circ\text{C}$) επί 12 h.

4.2.1.3. Διαδικασία παρασκευής συστημάτων διασποράς

Η παρασκευή ομάδων απλούστερων συστημάτων διασποράς (S: αιωρήματα/πηκτές, SW: πηκτές πρωτεϊνών ορού, SC: γαλακτώματα/πηκτές γαλακτώματος, και SWC: πηκτές γαλακτώματος πρωτεϊνών ορού) στόχευσε στην αποσαφήνιση της συνεισφοράς του κάθε συστατικού (σταθεροποιητές, κρέμα γάλακτος, πρωτεΐνες ορού) στις ιδιότητες μικτών πηκτών γαλακτώματος πρωτεϊνών ορού (Κεφάλαιο 5.2), οι οποίες αποτελούν μοντέλα προσομοίωσης των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος με κανονική λιποπεριεκτικότητα που μελετήθηκαν στο Κεφάλαιο 5.1. Η πειραματική διαδικασία παρασκευής και μελέτης των ομάδων συστημάτων διασποράς (Κεφάλαιο 5.2) περιγράφεται στο Σχ. 4.3.

Το κάθε δείγμα παρασκευαζόταν εις τριπλούν. Στον κάδο του αναμίκτη-παστεριωτήρα, γινόταν προσθήκη των απαραίτητων ποσοτήτων σταθεροποιητή/τών, αλατιού και νερού καθώς και κρέμας γάλακτος ή/και συμπυκνώματος πρωτεϊνών ορού. Ακολουθούσε ρύθμιση του pH στο 5,20 με προσθήκη γαλακτικού οξέος, ανάμειξη με ταχύτητα 1500 rpm έως τους 90°C και παραμονή στους 90°C επί 5 min με ταχύτητα ανάμειξης 2000 rpm. Έπειτα, γινόταν πλήρωση των κυλινδρικών καλουπιών για τις δοκιμές TPA και των γυάλινων περιεκτών για τις υπόλοιπες αναλύσεις. Τα δείγματα διατηρούνταν υπό ψύξη στους 4°C επί 12 h. Μετά από εξαγωγή των δοκιμών από το ψυγείο και παραμονή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C) επί 3 h το καθένα, ακολουθούσε ο προσδιορισμός των παραμέτρων υφής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C) στα δείγματα που ήταν πήγματα. Στα υπόλοιπα δείγματα που παρέμεναν ρευστά, πραγματοποιούνταν μέτρηση των ρεολογικών παραμέτρων με τη βοήθεια του ιξωδόμετρου Brookfield μοντέλο RVTD (Brookfield engineering laboratories Inc., Η.Π.Α.).



Σχ. 4.3. Διαδικασία παρασκευής και μελέτης συστημάτων διασποράς (Κεφάλαιο 5.2): Ομάδα S-αιωρήματα/πηκτές, Ομάδα SW-γαλακτώματα/πηκτές γαλακτωμάτων, Ομάδα SC-πηκτές πρωτεϊνών ορού, Ομάδα SWC-πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού.

Συνολικά παρασκευάστηκαν τέσσερις ομάδες δειγμάτων με διάφορους σταθεροποιητές, είτε μεμονωμένα (ξανθάνη: X, κόμμι γκουάρ: G, κόμμι χαρουπιού: L, κ-καραγενάνη: C), είτε σε συνδυασμό με κάποιον άλλον, σε αναλογία 1:1 (ξανθάνη/κόμμι γκουάρ: X/G, ξανθάνη/κόμμι χαρουπιού: X/L, κ-καραγενάνη/ξανθάνη: C/X, κ-καραγενάνη/κόμμι γκουάρ: C/G, κ-καραγενάνη/κόμμι χαρουπιού: C/L). Οι ομάδες δειγμάτων που παρασκευάστηκαν ήταν οι εξής:

Ομάδα S (Stabilizers): Αιωρήματα/πηκτές (9 δείγματα), αποτελούμενα από 98,2% w/w νερό και 0,8% w/w σταθεροποιητές, ώστε να έχουν αντίστοιχη περιεκτικότητα σε σταθεροποιητές με εκείνη των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος κανονικής λιποπεριεκτικότητας.

Ομάδα SW (Stabilizers + Whey proteins): Πηκτές πρωτεϊνών ορού (9 δείγματα), αποτελούμενες από 83,1% w/w νερό, 0,8% w/w σταθεροποιητές και 15,1% w/w σκόνη συμπυκνώματος πρωτεϊνών ορού, ώστε να προκύψουν αντίστοιχες περιεκτικότητες σε σταθεροποιητές και πρωτεΐνη με αυτές των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος κανονικής λιποπεριεκτικότητας. Επίσης, παρασκευάστηκε ένα (1) δείγμα χωρίς την προσθήκη σταθεροποιητή, που αποτέλεσε το μάρτυρα της ομάδας SW.

Ομάδα SC (Stabilizers + Cream): Γαλακτώματα/πηκτές γαλακτωμάτων (9 δείγματα), αποτελούμενες από 45,0% w/w νερό, 0,8% w/w σταθεροποιητές και 53,2% w/w κρέμα γάλακτος, ώστε να προκύψουν αντίστοιχες περιεκτικότητες σε σταθεροποιητές και λίπος με αυτές των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος κανονικής λιποπεριεκτικότητας.

Ομάδα SWC (Stabilizers + Whey proteins + Cream): Πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού (9 δείγματα), αποτελούμενες από 32,0% w/w νερό, 0,8% w/w σταθεροποιητές, 14,1% w/w σκόνη συμπυκνώματος πρωτεϊνών ορού και 52,2% w/w κρέμα γάλακτος, ώστε να προκύψουν αντίστοιχες περιεκτικότητες σε σταθεροποιητές, πρωτεΐνη και λίπος με αυτές των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος κανονικής λιποπεριεκτικότητας. Επίσης, παρασκευάστηκε ένα (1) δείγμα χωρίς την προσθήκη σταθεροποιητή, που αποτέλεσε το μάρτυρα της ομάδας SWC.

4.2.2. Φυσικοχημικές αναλύσεις

4.2.2.1. Προσδιορισμός υγρασίας

Ποσότητα 20-30 g θαλασσινής άμμου (εκπλυμένης με HCl) τοποθετείται σε κάψα αλουμινίου ($\varnothing = 60-80$ mm) μαζί με γυάλινη ράβδο και ξηραίνεται στους $105 \pm 2^\circ\text{C}$ επί 1 h. Στη συνέχεια, οι κάψες τοποθετούνται στο ξηραντήρα για ψύξη και ζυγίζονται σε αναλυτικό ζυγό (ABS-N/ABJ-NM, Kern, Γερμανία) με ακρίβεια 0,1 mg. Στην κάψα προστίθεται 1,5 g δείγματος, αναμειγνύεται με τη γυάλινη ράβδο το δείγμα με την άμμο και τοποθετείται στον κλίβανο (DAF 105, Rayra, Ισπανία) στους $105 \pm 2^\circ\text{C}$ επί 2 h. Μετά την ξήρανση, η κάψα ψύχεται σε ξηραντήρα και ζυγίζεται. Η ξήρανση στον κλίβανο επαναλαμβάνεται μέχρις ότου προκύψει διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών ζυγίσεων μικρότερη του 1 mg. Η περιεκτικότητα του δείγματος σε υγρασία υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο (ISO, 2004):

$$\text{Υγρασία (\%)} = \frac{w_2 - w_3}{w_2 - w_1} \cdot 100$$

όπου w_1 : βάρος κάψας αλουμινίου, άμμου και γυάλινης ράβδου

w_2 : βάρος κάψας και περιεχομένου της μετά την τοποθέτηση του δείγματος

w_3 : βάρος κάψας και περιεχομένου της μετά την ξήρανση του δείγματος.

Το ξηρό υπόλειμμα του δείγματος υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\text{Ξηρό υπόλειμμα (\%)} = 100 - \text{Υγρασία (\%)}$$

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε υγρασία στα άνευ λίπους συστατικά (Υ.Α.Λ.Σ.) υπολογίζεται από τον τύπο (Tunick & van Hekken, 2002):

$$\text{Υ.Α.Λ.Σ. (\%)} = \frac{\text{Υγρασία (\%)}}{100 - \text{Λίπος (\%)}} \cdot 100$$

Οι προσδιορισμοί έγιναν σε τρεις (3) επαναλήψεις για το κάθε δείγμα.

4.2.2.2. Προσδιορισμός λίπους

Στον υποδοχέα των βουτυρομέτρων (εύρος μέτρησης 0-40%, 3230, Funke-Gerber, Γερμανία) ζυγίζονται (ABS-N/ABJ-NM, Kern, Γερμανία) 3 g δείγματος με ακρίβεια 0,1 mg. Ο υποδοχέας τοποθετείται στο βουτυρόμετρο και από το πάνω ανοικτό στόμιο του βουτυρομέτρου προστίθεται διάλυμα H_2SO_4 (E.B. $1,522 \pm 0,005$ g/ml στους $20^\circ C$) μέχρι να καλυφθεί το δείγμα. Το βουτυρόμετρο μεταφέρεται σε υδατόλουτρο (Köttermann Labortechnik, Ιταλία) θερμοκρασίας $65^\circ C$ επί 20-30 min, με συνεχή ανάδευση για να διαλυθεί η μάζα του δείγματος. Στη συνέχεια, προστίθεται 1 ml αμυλικής αλκοόλης (E.B. 0,808-0,818 g/ml) στο βουτυρόμετρο και ακολουθεί έντονη ανάδευση. Μετά προστίθεται διάλυμα H_2SO_4 μέχρι τα 4/5 της βαθμολογημένης κλίμακας του βουτυρομέτρου, αυτό πωματίζεται και τοποθετείται σε υδατόλουτρο επί 5 min. Ακολουθεί φυγοκέντρηση επί 5 min στις 1100-1200 rpm σε φυγόκεντρο θερμοκρασίας $65^\circ C$ (Nova Safety 3670, Funke Gerber, Γερμανία), τοποθέτηση στο υδατόλουτρο επί 5 min και ανάγνωση της κλίμακας του βουτυρομέτρου. Η περιεκτικότητα του δείγματος σε λίπος ανά 100 g δείγματος είναι η διαφορά της κλίμακας μεταξύ της ανάγνωσης του κάτω και άνω άκρου της στοιβάδας του λίπους (ISO, 2008). Οι προσδιορισμοί έγιναν σε τρεις (3) επαναλήψεις για το κάθε δείγμα.

Ο προσδιορισμός λιποπεριεκτικότητας σε δείγματα κρέμας γάλακτος έγινε όπως ανωτέρω, με τη διαφορά ότι το δείγμα της κρέμας γάλακτος λαμβάνεται αφότου ομογενοποιηθεί στους $40^\circ C$ και ψυχθεί. Σε ειδικά βουτυρόμετρα για κρέμα γάλακτος (εύρος μέτρησης 0-50%, 3211, Funke-Gerber, Γερμανία) τοποθετούνται 10 ml διάλυμα H_2SO_4 , 5 ml από την ομογενοποιημένη κρέμα με προθερμασμένο σιφώνιο και το σιφώνιο αυτό ξεπλένεται με 5 ml νερό θερμοκρασίας $70-80^\circ C$ μέσα στο βουτυρόμετρο. Η ανάγνωση του βουτυρομέτρου γίνεται μετά από φυγοκέντρηση επί 5 min και παραμονή στο υδατόλουτρο επί 15 min (Ανυφαντάκης, 1992).

4.2.2.3. Προσδιορισμός αζωτούχων ουσιών

4.2.2.3.1. Προσδιορισμός ολικού αζώτου

Ζυγίζεται (ABS-N/ABJ-NM, Kern, Γερμανία) 1 g δείγματος με ακρίβεια 0,1 mg μέσα σε ειδικό χάρτινο υποδοχέα, ο οποίος είναι ελεύθερος αζώτου. Ο υποδοχέας με το δείγμα τοποθετείται στον πάτο της ειδικής φιάλης (BÜCHI 500 ml, BÜCHI Labortechnik AG, Ελβετία), όπου προστίθενται από δύο (2) ταμπλέτες καταλύτη (kjeltabs: 3,5 g K_2SO_4 και 0,2 g $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O$) και με σιφώνιο 20 ml πυκνό H_2SO_4 (97% w/w). Γίνεται εκκίνηση της συσκευής καύσης (315, BÜCHI Labortechnik AG, Ελβετία), αρχικά έως τη θερμοκρασία των $50-60^\circ C$ και σταδιακά η θερμοκρασία αυξάνεται, ώστε να λάβει χώρα διάσπαση του δείγματος με πυκνό H_2SO_4 οξύ παρουσία καταλύτη. Στο τέλος της καύσης, σε κάθε φιάλη προστίθενται 50 ml απεσταγμένο νερό. Με ειδική πυράγρα τοποθετείται η υπό ανάλυση φιάλη στην ειδική θέση στη συσκευή απόσταξης Kjeldahl (315, BÜCHI Labortechnik AG, Ελβετία) και προστίθενται 70 ml διαλύματος NaOH (40% w/v). Το απόσταγμα συλλέγεται σε κωνική φιάλη που περιέχει 60 ml διαλύματος H_3BO_3 (4% w/v). Η αμμωνία σε αυτό το

σημείο δεσμεύεται ποσοτικά ως βορικό αμμώνιο. Στο σχηματισθέν βορικό αμμώνιο γίνεται προσθήκη 2-3 σταγόνων δείκτη ερυθρού του μεθυλίου-κυανού του μεθυλενίου και ακολουθεί τιτλοδότηση με διάλυμα HCl (0,1 N). Ο δείκτης από μοβ χρώμα που έχει αρχικά, αλλάζει σε άχρωμος στο κρίσιμο σημείο και στο ισοδύναμο σημείο το χρώμα του γίνεται ρόδινο, οπότε σταματά η τιτλοδότηση. Παράλληλα πραγματοποιείται λευκός προσδιορισμός ακολουθώντας την ίδια διαδικασία όπως και στο δείγμα, χρησιμοποιώντας απεσταγμένο νερό στη θέση του δείγματος. Η περιεκτικότητα του δείγματος σε ολικό άζωτο (TN) δίνεται από τον τύπο (AOAC, 2005):

$$TN (\%) = \frac{(V_s - V_b) \cdot N \cdot 14 \cdot 100}{1000 \cdot \text{Βάρος δείγματος (g)}}$$

όπου V_s : τα καταναλωθέντα ml HCl για την τιτλοδότηση του δείγματος

V_b : τα καταναλωθέντα ml HCl για την τιτλοδότηση του λευκού

N : η κανονικότητα του διαλύματος HCl.

Οι προσδιορισμοί έγιναν σε τρεις (3) επαναλήψεις για το κάθε δείγμα.

4.2.2.3.2. Προσδιορισμός υδατοδιαλυτού και μη πρωτεϊνικού αζώτου

Προσδιορισμός υδατοδιαλυτού αζώτου

Ζυγίζονται (ABS-N/ABJ-NM, Kern, Γερμανία) 10 g δείγματος με ακρίβεια 0,1 mg και τοποθετούνται σε πλαστική σακούλα Stomacher με 50 ml απεσταγμένο νερό. Ακολουθεί ανάδευση επί 5 min σε ομογενοποιητή τύπου Stomacher (Auxilab, Ισπανία), θέρμανση του δείγματος επί 1 h σε υδατόλουτρο στους 40°C και φυγοκέντρηση (3000 x g) επί 30 min στους 4°C (Hermle Z 383K, Ηνωμένο Βασίλειο). Το δείγμα διηθείται μέσω υαλοβάμβακα (glasswool) και ακολουθεί προσδιορισμός αζώτου με τη μέθοδο Kjeldahl (παρ. 4.2.2.3) σε 10 ml από το διήθημα (υδατοδιαλυτό κλάσμα) (Bütikofer et al., 1993). Η περιεκτικότητα του δείγματος σε υδατοδιαλυτό άζωτο (WSN) δίνεται από τον τύπο:

$$WSN (\%) = \frac{5 \cdot (V_s - V_b) \cdot N \cdot 14 \cdot 100}{1000 \cdot \text{Βάρος δείγματος (g)}}$$

όπου V_s : τα καταναλωθέντα ml HCl για την τιτλοδότηση του δείγματος

V_b : τα καταναλωθέντα ml HCl για την τιτλοδότηση του λευκού

N : η κανονικότητα του διαλύματος HCl.

Οι προσδιορισμοί έγιναν σε τρεις (3) επαναλήψεις για το κάθε δείγμα.

Προσδιορισμός μη πρωτεϊνικού αζώτου

Σε 25 ml διηθήματος (υδατοδιαλυτό κλάσμα) προστίθενται 25 ml διαλύματος TCA (24% w/v) και ακολουθεί ανάδευση, παραμονή επί 2 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ανάδευση και διήθηση μέσω διηθητικού χαρτιού Whatman No. 40 (Bütikofer et al., 1993). Ακολουθεί προσδιορισμός αζώτου με τη μέθοδο Kjeldahl (παρ. 4.2.2.3) σε 25 ml από το τελικό διήθημα. Η περιεκτικότητα σε μη πρωτεϊνικό άζωτο δίνεται από τον τύπο:

$$NPN (\%) = \frac{4 \cdot (V_s - V_b) \cdot N \cdot 14 \cdot 100}{1000 \cdot \text{Βάρος δείγματος (g)}}$$

όπου V_s : τα καταναλωθέντα ml HCl για την τιτλοδότηση του δείγματος

V_b : τα καταναλωθέντα ml HCl για την τιτλοδότηση του λευκού

N : η κανονικότητα του διαλύματος HCl.

Οι προσδιορισμοί έγιναν σε τρεις (3) επαναλήψεις για το κάθε δείγμα.

4.2.2.3. Υπολογισμός πρωτεΐνης

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε πρωτεΐνη δίνεται από τον τύπο (AOAC, 2005):

$$\text{Πρωτεΐνη (\%)} = (TN - NPN) \cdot \text{Συντελεστής Kjeldahl}$$

όπου TN : ολικό άζωτο (%)

NPN : μη πρωτεϊνικό άζωτο (%)

$\text{Συντελεστής Kjeldahl}$: για γαλακτοκομικά προϊόντα ισούται με 6,38 (Ανυφαντάκης, 1992).

4.2.2.4. Προσδιορισμός τέφρας

Ζυγίζεται (ABS-N/ABJ-NM, Kern, Γερμανία) 1 g δείγματος με ακρίβεια 0,1 mg σε κάψα πορσελάνης η οποία έχει προηγουμένως πυρακτωθεί και ζυγιστεί. Ακολουθεί απανθράκωση επάνω από λύχνο Bunsen. Στη συνέχεια το δείγμα πυρώνεται στους 500-550°C μέχρι σταθερού βάρους σε κλίβανο αποτέφρωσης (ELF 11/6B, Carbolite, Ηνωμένο Βασίλειο). Ακολουθεί ψύξη σε ξηραντήρα και ζύγιση. Η περιεκτικότητα σε ολική τέφρα στο δείγμα του τροφίμου δίνεται από τη σχέση (AOAC, 2005):

$$\text{Ολική τέφρα (\%)} = \frac{w_3 - w_1}{w_2 - w_1} \cdot 100$$

όπου w_1 : βάρος κάψας πορσελάνης

w_2 : βάρος κάψας πορσελάνης και δείγματος

w_3 : βάρος κάψας πορσελάνης και περιεχομένου της μετά την πύρωση.

Οι προσδιορισμοί έγιναν σε τρεις (3) επαναλήψεις για το κάθε δείγμα.

4.2.2.5. Προσδιορισμός οξύτητας

Σε κάψα πορσελάνης ζυγίζονται (ABS-N/ABJ-NM, Kern, Γερμανία) με ακρίβεια 10 g δείγματος με ακρίβεια 1 mg. Προστίθεται σταδιακά νερό θερμοκρασίας 40°C και με τη βοήθεια ιγδύου το δείγμα πολτοποιείται. Στη συνέχεια, το δείγμα μεταφέρεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και η φιάλη συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με νερό θερμοκρασίας 40°C. Γίνεται έντονη ανάδευση του περιεχομένου της κωνικής φιάλης και διήθηση σε πτυχωτό ηθμό. Από το διήθημα λαμβάνονται 25 ml που τιτλοδοτούνται με NaOH 0,1 N χρησιμοποιώντας δείκτη φαινολοφθαλεΐνης (αλκοολικό διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης 1% w/v). Το τέλος της τιτλοδότησης διαπιστώνεται με τη μεταβολή του χρώματος του δείγματος από υποκίτρινο σε ελαφρά ρόδινο.

Το αποτέλεσμα του προσδιορισμού οξύτητας εκφράζεται σε περιεκτικότητα σε γαλακτικό οξύ (%) και υπολογίζεται από τον τύπο (Ανυφαντάκης, 1992):

$$\text{Γαλακτικό οξύ (\%)} = V \cdot 0,36$$

όπου V : τα καταναλωθέντα ml NaOH για την τιτλοδότηση του δείγματος.

Οι προσδιορισμοί έγιναν σε τρεις (3) επαναλήψεις για το κάθε δείγμα.

4.2.2.6. Προσδιορισμός NaCl

Ζυγίζονται (ABS-N/ABJ-NM, Kern, Γερμανία) 10 g δείγματος με ακρίβεια 1 mg και μεταφέρονται σε αναμίκτη με 50 ml απεσταγμένο/απιονισμένο νερό θερμοκρασίας 50-60°C. Ακολουθεί ανάμειξη επί 4-5 min σε μέτρια ταχύτητα και το δείγμα μεταφέρεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml, όπου προστίθεται απεσταγμένο/απιονισμένο νερό έως τη χαραγή. Το παρασκεύασμα αφήνεται για λίγα λεπτά σε ηρεμία και από το σχεδόν διαυγές επάνω μέρος του λαμβάνονται με σιφώνιο 25 ml και μεταφέρονται σε κωνική φιάλη των 150 ml. Προστίθενται 2 ml δείκτη K_2CrO_3 (2% w/v) και γίνεται ογκομέτρηση με διάλυμα $AgNO_3$ 0,1711N. Το τέλος της τιτλοδότησης σηματοδοτείται από την απόκτηση καστανού χρώματος το οποίο παραμένει επί 30 s. Παράλληλα πραγματοποιείται λευκός προσδιορισμός ακολουθώντας την ίδια διαδικασία όπως και στο δείγμα, χρησιμοποιώντας απεσταγμένο/απιονισμένο νερό στη θέση του δείγματος. Ο όγκος διαλύματος $AgNO_3$ που καταναλώνεται για την τιτλοδότηση αφαιρώντας τον όγκο για το λευκό προσδιορισμό αντιστοιχεί στην περιεκτικότητα σε NaCl (%) του δείγματος (AOAC, 2005). Οι προσδιορισμοί έγιναν σε τρεις (3) επαναλήψεις για το κάθε δείγμα.

4.2.2.7. Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH των δειγμάτων έγινε με τη βοήθεια φορητού πεχαμέτρου (HI 8424 NEW, HANNA Instruments Ltd., RI, Η.Π.Α.), συνδεδεμένου με ηλεκτρόδιο βύθισης στη μάζα (HI 1230B, HANNA Instruments Ltd., RI, Η.Π.Α.). Αρχικά, γίνεται ρύθμιση του οργάνου με τη χρήση δύο ρυθμιστικών διαλυμάτων, με pH 7 και 4. Έπειτα, αφού το δείγμα έχει εξισορροπηθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενεργείται η μέτρηση του pH με βύθιση του ηλεκτροδίου στη μάζα του δείγματος. Μετά από μερικά δευτερόλεπτα σταθεροποίησης, λαμβάνεται η ένδειξη του πεχαμέτρου. Οι μετρήσεις έγιναν σε τρεις (3) επαναλήψεις για το κάθε δείγμα.

4.2.2.8. Προσδιορισμός χρώματος

Η μέτρηση του χρώματος των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια χρωματομέτρου τύπου Hunter (Micro Color, Dr. Lange, Γερμανία) σε κυλινδρικούς περιέκτες με επίπεδη επιφάνεια (ύψος/χιάσμος: 10x50 mm). Η βαθμονόμηση του οργάνου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση δύο προτύπων, ενός λευκού κεραμικού και ενός μαύρου πλαστικού πλακιδίου. Οι συντεταγμένες που δίνει το όργανο συμβολίζονται ως L^* , a^* και b^* και σχετίζονται με τις συντεταγμένες του Διεθνούς Συστήματος CIELAB. Η συντεταγμένη L^* δείχνει τη λαμπρότητα ή φωτεινότητα, η συντεταγμένη a^* τη διαβάθμιση του χρώματος από πράσινο ($-a^*$) σε ερυθρό ($+a^*$) και η συντεταγμένη b^* τη διαβάθμιση από κυανό ($-b^*$) σε κίτρινο ($+b^*$) (Αρβανιτογιάννης et al., 2008). Οι προσδιορισμοί έγιναν σε τουλάχιστον εννέα (9) επαναλήψεις για το κάθε δείγμα.

4.2.2.9. Προσδιορισμός μεγέθους λιποσφαιρίων

Η ανάλυση του μεγέθους των λιποσφαιρίων στα δείγματα της ομάδας SC (γαλακτωμάτων/πηκτών γαλακτώματος) και ομάδας SWC (πηκτών γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού) (Κεφάλαιο 5.2), καθώς και των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος (Κεφάλαια 5.1, 5.3, 5.4) πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων MasterSizer 2000, συνοδευόμενη από διάταξη διασποράς σε υγρά Hydro 2000 SM (Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, Ηνωμένο Βασίλειο). Οι μετρήσεις βασίστηκαν στη μέθοδο που περιγράφεται από τους Lee et al. (2004). Η προετοιμασία των δειγμάτων περιελάμβανε τη διασπορά 1 g δείγματος (με ακρίβεια 0,1 mg) σε 100 ml διαλύματος διαχωρισμού που περιείχε EDTA (0,375% w/w) και Tween 20 (0,125% v/v), την επομένη της ημέρας παρασκευής τους. Το pH ρυθμίστηκε στο 10 με διάλυμα NaOH 1 M. Μετά τη διασπορά επί 1 h, τα δείγματα αφέθηκαν σε ηρεμία υπό ψύξη (4°C) επί 12 h. Πριν τη μέτρηση, τα δείγματα εξισορροπήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (23 ± 2°C) επί 1 h. Κάθε δείγμα προσθέτονταν με σιφώνιο στη διάταξη διασποράς της συσκευής ανάλυσης μεγέθους ώσπου να ληφθεί σκίαση μεταξύ 10 και 20%. Ο δείκτης διάθλασης της διασπειρόμενης φάσης ήταν ίσος με 1,456 και του μέσου διασποράς (νερό) 1,333, ενώ η απορρόφηση ήταν ίση με 0,001. Για το κάθε δείγμα, έγινε μία (1) μέτρηση σε τρία (3) ξεχωριστά διαλύματα διασποράς, οπότε τα αποτελέσματα αποτελούν τους μέσους όρους τριών (3) επαναλήψεων για το κάθε δείγμα. Το μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων εκφράστηκε ως η μέση διάμετρος σε σχέση με τον όγκο, d_{43} (μm), η οποία ισούται με:

$$d_{43} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$$

όπου n_i : ο αριθμός σωματιδίων με διάμετρο d_i .

Επιπροσθέτως, υπολογίστηκε το εύρος κατανομής μεγεθών ή δείκτης διασποράς (span) από τον τύπο:

$$Span = \frac{d_{0.9} - d_{0.1}}{d_{0.5}}$$

όπου $d_{0.1}$, $d_{0.5}$ και $d_{0.9}$ είναι οι τιμές μεγεθών (μm) που ανταποκρίνονται στο 10%, 50% και 90% της αθροιστικής κατανομής σωματιδίων.

4.2.2.10. Προσδιορισμός απελευθέρωσης λίπους

Η απελευθέρωση λίπους από τα δείγματα προσδιορίστηκε με τη χρήση μεθόδου επιταχυνόμενης συγχώνευσης λιποσφαιρίων, η οποία περιελάμβανε τη χρήση φυγόκεντρου δύναμης για την ανάκτηση ελεύθερου λίπους από θερμασμένα δείγματα (Kindstedt & Fox, 1991). Ποσότητα δείγματος ίση με 6 g (με ακρίβεια 0,1 mg) ζυγίζεται σε γυάλινο (Pyrex) σωλήνα φυγόκεντρου με βιδωτό καπάκι, ο οποίος τοποθετείται σε υδατόλουτρο 100°C επί 4 min, εξάγεται και στεγνώνεται με απορροφητικό χαρτί. Στο σωλήνα γίνεται προσθήκη 10 ml απεσταγμένου νερού θερμοκρασίας 60°C που είναι οξινομένο με HCl σε pH 2,2 και ακολουθεί φυγόκεντρωση σε φυγόκεντρο θερμοκρασίας 65°C (Nova Safety 3670, Funke Gerber, Γερμανία) επί 5 min. Μετά τη φυγόκεντρωση, στο σωλήνα προσθέτονται 10 ml διαλύματος απεσταγμένου νερού-μεθανόλης (1:1 v/v)

θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Ο σωλήνας φυγοκέντρου με το δείγμα τοποθετείται σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 60°C επί 1 min, φυγοκεντρείται επί 2 min και επανατοποθετείται στο υδατόλουτρο των 60°C επί 1 min. Οι μεταχειρίσεις οδηγούν στο σχηματισμό διακριτής στιβάδας λίπους στο επάνω μέρος του σωλήνα φυγοκέντρου. Η στιβάδα λίπους και η υδατική-μεθανολική φάση μεταφέρονται ποσοτικά σε βουτυρόμετρο (εύρος μέτρησης 0-40%, 3230, Funke-Gerber, Γερμανία) με τη βοήθεια σιφωνίου Pasteur. Όταν είναι απαραίτητο, προστίθεται ποσότητα διαλύματος απεσταγμένου νερού-μεθανόλης (1:1 v/v) για να εισέλθει η στιβάδα λίπους στη διαβαθμισμένη κλίμακα του βουτυρομέτρου. Το βουτυρόμετρο πωματίζεται, τοποθετείται στο υδατόλουτρο θερμοκρασίας 60°C επί 1 min, εξάγεται, στεγνώνεται με απορροφητικό χαρτί και φυγοκεντρείται επί 8 min. Στη συνέχεια, το βουτυρόμετρο τοποθετείται στο υδατόλουτρο θερμοκρασίας 60°C επί 2 min και γίνεται ανάγνωση της περιεκτικότητας σε λίπος από τη διαφορά μεταξύ του άνω και κάτω άκρου της στιβάδας λίπους. Το ήμισυ της περιεκτικότητας σε λίπος αποδίδει την απελευθέρωση λίπους ανά 100 g δείγματος. Οι προσδιορισμοί έγιναν σε τρεις (3) επαναλήψεις για το κάθε δείγμα.

4.2.3. Ρεολογικές δοκιμές και δοκιμές υφής

4.2.3.1. Περιστροφική ιξωδομετρία

Για τη μέτρηση του φαινομενικού ιξώδους των ρευστών και ημίρρευστων δειγμάτων (Κεφάλαιο 5.2: Ομάδα S και Ομάδα SC) κατά τη βαθμιαία αύξηση και ακόλουθη ελάττωση του ρυθμού διάτμησης, χρησιμοποιήθηκε το ιξωδόμετρο Brookfield, Model RVTD, serial AO7098, 230 V, 50 Hz (Brookfield engineering laboratories Inc., Middleboro, Η.Π.Α.) (Σχ. 4.4) σε συνδυασμό με την άτρακτο No 6.



Σχ. 4.4. Ιξωδόμετρο Brookfield RVTD.

Η διαδικασία μέτρησης του φαινομενικού ιξώδους περιελάμβανε την εξισορρόπηση των δειγμάτων στους $23 \pm 2^\circ\text{C}$ επί 3 h και την τοποθέτησή τους σε ποτήρια ζέσεως των 1000 ml, προσαρμοζόταν η άτρακτος στο ιξωδόμετρο και στη συνέχεια βυθιζόταν έτσι ώστε ο δίσκος της ατράκτου να φτάσει στο μέσο του δείγματος. Πραγματοποιούνταν εκκίνηση

της λειτουργίας του κινητήρα του ιξωδομέτρου και λαμβάνονταν οι ενδείξεις του οργάνου από την οθόνη του ιξωδομέτρου σε διαδοχικά αυξανόμενες, κάθε 60 s, ταχύτητες περιστροφής της ατράκτου: 0,5, 1, 2,5, 5, 10, 20, 50 και 100 rpm. Έπειτα, η ταχύτητα περιστροφής της ατράκτου ελαττωνόταν βαθμιαία κάθε 60 s. Οι μετρήσεις έγιναν σε τουλάχιστον τρεις (3) επαναλήψεις για το κάθε δείγμα.

Για τον υπολογισμό του φαινομενικού ιξώδους, η_{app} και των ρεολογικών παραμέτρων (δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς, n , και συντελεστής συνεκτικότητας, k) των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Mitschka (Mitschka, 1982). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ισχύουν οι σχέσεις:

$$\tau = k_{Mt} \cdot M \quad \text{Εξίσωση 4.1}$$

$$\dot{\gamma} = k_{Ny}(n) \cdot N \quad \text{Εξίσωση 4.2}$$

όπου τ : η διατμητική τάση (Pa)

M : το ποσοστό της μέγιστης ροπής του οργάνου (0-100), το οποίο είναι η ένδειξη του οργάνου

k_{Mt} : ο συντελεστής μετατροπής της ένδειξης του οργάνου (ποσοστό ροπής) σε διατμητική τάση. Για την άτρακτο Νο. 6 ισχύει $k_{Mt} = 2,35$ Pa

$\dot{\gamma}$: ο ρυθμός διάτμησης (s^{-1})

N : η ταχύτητα περιστροφής της ατράκτου (rpm ή min^{-1})

$k_{Ny}(n)$: ο συντελεστής μετατροπής της ταχύτητας περιστροφής σε ταχύτητα διάτμησης ($min \cdot s^{-1}$). Για την άτρακτο Νο. 6 ο συντελεστής $k_{Ny}(n)$ είναι συνάρτηση του δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς, n (Πίνακας 4.1).

Πίνακας 4.1. Συντελεστής μετατροπής $k_{Ny}(n)$ σε συνάρτηση με το δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς, n (Mitschka, 1982).

n	$k_{Ny}(n)$
0,1	1,366
0,2	0,851
0,3	0,629
0,4	0,503
0,5	0,421
0,6	0,363
0,7	0,320
0,8	0,286
0,9	0,260
1,0	0,238

Για τον υπολογισμό του $k_{Ny}(n)$ σε τιμές του δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς ενδιάμεσες των αναγραφόμενων, πραγματοποιήθηκε γραμμική παλινδρόμηση με τις λογαριθμημένες τιμές του Πίνακα 4.1 και προέκυψε η ευθεία:

$$\log k_{Ny}(n) = -0,766 \cdot \log n - 0,6132 \quad (R^2 = 0,999) \quad \text{Εξίσωση 4.3}$$

Η σχέση που αποδίδει το φαινομενικό ιξώδες, η_{app} , μέσω των εξισώσεων 4.1, 4.2 είναι η παρακάτω:

$$\eta_{app} = \tau/\dot{\gamma} = (k_{M\tau} \cdot M) / [k_{Ny}(n) \cdot N] \quad \text{Εξίσωση 4.4}$$

Επίσης, ισχύει (μοντέλο Waele-Ostwald):

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Εξίσωση 4.5}$$

όπου k : ο συντελεστής συνεκτικότητας.

Από τις εξισώσεις 4.1, 4.2, 4.5 με αντικατάσταση προκύπτει:

$$k_{M\tau} \cdot M = k \cdot [k_{Ny}(n) \cdot N]^n = k \cdot [k_{Ny}(n)]^n \cdot N^n$$

οπότε:

$$M = (k/k_{M\tau}) \cdot [k_{Ny}(n)]^n \cdot N^n \quad \text{Εξίσωση 4.6}$$

Αν οριστεί $K = (k/k_{M\tau}) \cdot [k_{Ny}(n)]^n$, τότε:

$$M = K \cdot N^n \quad \text{και}$$

$$\log M = \log K + n \cdot \log N \quad \text{Εξίσωση 4.7}$$

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι μέσω γραμμικής παλινδρόμησης των λογαριθμημένων πειραματικών τιμών M (ένδειξη) και N (ταχύτητα περιστροφής σε rpm) μπορούν από την εξίσωση 4.7 να υπολογιστούν ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς, n , και ο συντελεστής συνεκτικότητας, k , των δειγμάτων.

4.2.3.2. Ιξωδομετρία λιπαινόμενης συμπιεστής ροής

Οι ρεολογικές ιδιότητες των δειγμάτων κατά την ιξωδομετρία λιπαινόμενης συμπιεστής ροής (lubricated squeezing flow viscometry) προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια του αναλυτή υφής TA.XTplus Universal Texture Analyser (Stable Micro Systems Ltd., Godalming, Ηνωμένο Βασίλειο) (Σχ. 4.5) με κυψέλη μέγιστης φόρτισης 300 N.



Σχ. 4.5. Αναλυτής υφής TA.XTplus Texture Analyser με διάταξη συμπίεσης ($\varnothing = 100$ mm).

Αμέσως μετά την παρασκευή τους, τα θερμά και ρευστά δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικά κυλινδρικά καλούπια από τεφλόν, σκεπάστηκαν με πλαστική μεμβράνη τροφίμων

και αφέθηκαν να ψυχθούν για να μορφοποιηθούν. Μετά από τουλάχιστον δωδεκάωρη παραμονή στο ψυγείο ($4 \pm 1^\circ\text{C}$) και πριν τις δοκιμές, τα δείγματα εξισορροπήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) επί 3 h. Στη συνέχεια, αφαιρέθηκαν τα καλούπια, και τα μορφοποιημένα δοκίμια υποβλήθηκαν στις ρεολογικές μετρήσεις. Οι δοκιμές λιπαινόμενης συμπίεσής ροής εκτελέστηκαν σε συνθήκες σταθερής επιφάνειας και σταθερού ρυθμού μετατόπισης (ταχύτητα παραμόρφωσης).

Τα κυλινδρικά δοκίμια (ύψος×διάμετρος: 10×100 mm, για τα Κεφάλαια 5.1 και 5.3, ενώ ύψος×διάμετρος: 6×50 mm, για το Κεφάλαιο 5.4), είχαν λιπανθεί με παραφινέλαιο και υποβλήθηκαν σε συμπίεση μεταξύ δύο παράλληλων μεταλλικών πλακών ($\varnothing = 100$ mm για τα Κεφάλαια 5.1 και 5.3 και $\varnothing = 50$ mm για το Κεφάλαιο 5.4) που προηγουμένως είχαν επίσης λιπανθεί. Η ταχύτητα κεφαλής ήταν ίση με 6 mm/min και τα δοκίμια παραμορφώθηκαν έως το 20% του αρχικού τους ύψους (παραμόρφωση 80%). Αμέσως μετά τη συμπίεση, τα δοκίμια παρέμειναν σε παραμόρφωση 80% για χαλάρωση τάσης επί συνολικό χρόνο 3 min. Για το κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον έξι (6) επαναληπτικές μετρήσεις.

Από το αρχικό τμήμα συμπίεσης των καμπυλών του διαγράμματος δύναμης-χρόνου προσδιορίστηκε η σκληρότητα σε παραμόρφωση 25%, $H_{25\%}$ (N).

Η παραμόρφωση Hencky, ε , υπολογίστηκε από τα δεδομένα ύψους:

$$\varepsilon = -\ln \frac{H(t)}{H_0} \quad \text{Εξίσωση 4.8}$$

όπου $H(t)$: το στιγμιαίο ύψος του δοκιμίου (m)

H_0 : το αρχικό ύψος του δοκιμίου (m).

Η τάση, σ , υπολογίστηκε από τα δεδομένα δύναμης:

$$\sigma = \frac{F(t)}{\pi \cdot r^2} \quad \text{Εξίσωση 4.9}$$

όπου $F(t)$: η στιγμιαία δύναμη κατά τη συμπίεση (N)

r : η ακτίνα του δοκιμίου (m).

Στη συνέχεια, κατασκευάστηκαν διαγράμματα τάσης, σ , – παραμόρφωσης Hencky, ε . Από το αντίστοιχο τμήμα των καμπυλών των διαγραμμάτων σ - ε προσδιορίστηκε το μέτρο ελαστικότητας, E (Pa), που είναι η κλίση των ευθειών σ - ε κατά το αρχικό γραμμικό τμήμα των καμπυλών σε μικρές παραμορφώσεις ($\varepsilon < 0,05$) και προκύπτει με γραμμική παλινδρόμηση (Cavallieri & Cunha, 2009). Επίσης, προσδιορίστηκε η φαινομενική τάση στο τέλος της συμπίεσης, $\sigma_{app@2mm}$ ή $\sigma_{app@1,2mm}$ (Pa) (τάση στα 2 mm στα Κεφάλαια 5.1, 5.3 και τάση στα 1,2 mm στο Κεφάλαιο 5.4) (Corradini & Peleg, 2005). Στις περιπτώσεις δειγμάτων που είχαν εμφανές σημείο θραύσης κατά τη συμπίεση (σημείο κατά το οποίο αντιστρέφεται η κλίση των καμπυλών σ - ε και είναι τοπικό μέγιστο) (Κεφάλαιο 5.1), προσδιορίστηκαν οι παράμετροι τάση θραύσης, σ_f (Pa) (η τάση στην οποία παρατηρείται ένα σημείο θραύσης) και παραμόρφωση κατά τη θραύση, ε_f (-) (η παραμόρφωση Hencky κατά την οποία παρατηρείται ένα σημείο θραύσης) (Cavallieri

& Cunha, 2009). Η παράμετρος φαινομενική τάση στο τέλος της χαλάρωσης (έπειτα από 3 min), $\sigma_{app@3min}$ (Pa) (Corradini & Peleg, 2005) προσδιορίστηκε από το επακόλουθο τμήμα χαλάρωσης των καμπυλών των διαγραμμάτων τάσης-χρόνου.

Από τα δεδομένα δύναμης, ύψους και χρόνου κατά τη συμπίεση έως παραμόρφωση 80%, προσδιορίστηκαν ο ρυθμός διαξονικής παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}_b$, ο συντελεστής ανάπτυξης τάσης, η_E^+ (Shukla et al., 1995) και ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς, n (Campanella & Peleg, 2002). Με βάση την παραδοχή ότι κατά τη λιπαινόμενη συμπιεστή ροή η παραμόρφωση είναι ομοιόμορφη, υπονοώντας τέλεια ολίσθηση του δείγματος (Chatraei et al., 1981), οι σχέσεις που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του εκτατού ιζώδους είναι οι εξής:

$$V_z = \dot{\epsilon}_\tau \cdot H(t)$$

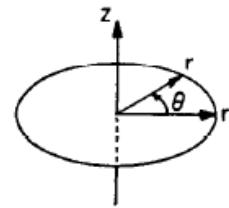
Εξίσωση 4.10

$$V_r = -\dot{\epsilon}_\tau \cdot (r/2)$$

Εξίσωση 4.11

$$V_\theta = 0$$

Εξίσωση 4.12



όπου V_z , V_r και V_θ : κατακόρυφη, ακτινική και γωνιακή συνιστώσα της ταχύτητας, αντίστοιχα
 $H(t)$: στιγμιαίο ύψος του δοκιμίου σε χρόνο t και
 r : ακτίνα του δοκιμίου.

Στην περίπτωση που η κατακόρυφη ταχύτητα (V_z) της κεφαλής παραμένει σταθερή, τότε ο στιγμιαίος ρυθμός παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}_\tau$, δίδεται από τη σχέση (Chatraei et al., 1981):

$$\dot{\epsilon}_\tau = \frac{V_z}{H(t)} = \frac{V_z}{H_0 - V_z \cdot t}$$

Εξίσωση 4.13

όπου V_z : η κατακόρυφη ταχύτητα (m/s)
 $H(t)$: το στιγμιαίο ύψος του δοκιμίου (m)
 H_0 : το αρχικό ύψος του δοκιμίου (m)
 t : ο χρόνος (s).

Ο διαξονικός ρυθμός παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}_b$, ισούται με:

$$\dot{\epsilon}_b = \frac{1}{2} \cdot \dot{\epsilon}_\tau$$

Εξίσωση 4.14

Το εκτατό ιζώδες, η_b , μπορεί να υπολογισθεί διαιρώντας τη μέση στιγμιαία τάση, σ , με το διαξονικό ρυθμό παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}_b$, εφόσον επιτυγχάνεται ομοιόμορφη παραμόρφωση, η οποία υπονοεί τέλεια ολίσθηση μεταξύ του δείγματος και των πλακών, δηλαδή απουσία τριβών:

$$\eta_b = \frac{\sigma}{\dot{\epsilon}_b}$$

Εξίσωση 4.15

Από τις εξισώσεις 4.9 και 4.13-4.15, προκύπτει η σχέση (Campanella & Peleg, 2002):

$$\eta_b = [2 F(t) H(t)] / (\pi r^2 V_z) \quad \text{Εξίσωση 4.16}$$

όπου η_b : το εκτατό ιξώδες (Pa·s)

$F(t)$: η στιγμιαία δύναμη κατά τη συμπίεση (N)

$H(t)$: το στιγμιαίο ύψος του δοκιμίου (m)

r : η ακτίνα των πλακών (m)

V_z : η ταχύτητα παραμόρφωσης κατά τον κάθετο άξονα (m/s).

Ο όρος του εκτατού ιξώδους μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο στην περίπτωση που επιτυγχάνεται σταθερή ή μόνιμη ροή. Ως κατάσταση σταθερής ροής θεωρείται η περίπτωση όπου η τάση και ο ρυθμός παραμόρφωσης έχουν σταθερές τιμές. Στην περίπτωση της ασταθούς κατάστασης ροής, όπου τόσο η τάση όσο και ο ρυθμός παραμόρφωσης είναι και τα δυο χρονοεξαρτώμενα, συνιστάται η ερμηνεία των αποτελεσμάτων να γίνεται με βάση το συντελεστή ανάπτυξης τάσης, η_E^+ (Shukla et al., 1995). Ο συντελεστής η_E^+ όταν λαμβάνεται από δεδομένα δοκιμών λιπαινόμενης διαξονικής συμπίεστης ροής υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}_b) = [2 F(t) H(t)] / (\pi r^2 V_z) \quad \text{Εξίσωση 4.17}$$

Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν διαγράμματα συντελεστή ανάπτυξης τάσης, η_E^+ , -ρυθμού διαξονικής παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}_b$. Το γραμμικό τμήμα στο τέλος των καμπυλών η_E^+ - $\dot{\epsilon}_b$ αντιστοιχεί στην περιοχή συμπίεστης ροής.

Τα ψευδοπλαστικά ρευστά έχουν εκτατό ιξώδες που εξαρτάται από το ρυθμό παραμόρφωσης (Campanella & Peleg, 2002):

$$\eta_b = 3^{\frac{n+1}{2}} 2^n K \dot{\epsilon}_b^{n-1} \quad \text{Εξίσωση 4.18}$$

Επομένως, η κλίση του γραμμικού τμήματος των καμπυλών η_E^+ - $\dot{\epsilon}_b$ σε λογαριθμική κλίμακα που μπορεί να υπολογιστεί με γραμμική παλινδρόμηση είναι ίση με $n-1$, όπου n είναι ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς (Campanella & Peleg, 2002).

4.2.3.3. Ανάλυση κατατομής υφής (TPA)

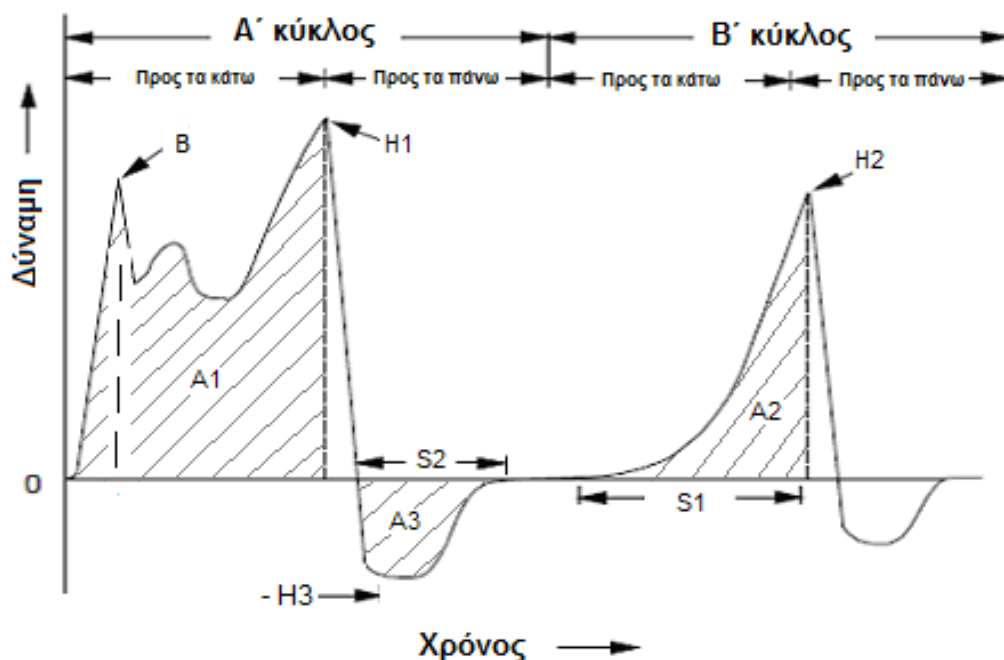
Οι ιδιότητες υφής των δειγμάτων κατά την ανάλυση κατατομής υφής (Texture Profile Analysis, TPA) προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια του αναλυτή υφής TA.XTplus Universal Texture Analyser (Stable Micro Systems Ltd., Godalming, Ηνωμένο Βασίλειο). Τα δείγματα αμέσως μετά την παρασκευή τους τοποθετούνται εν θερμώ σε ειδικά κυλινδρικά μεταλλικά καλούπια (ύψος×διάμετρος: 22×22 mm) και σκεπάζονται με πλαστική μεμβράνη τροφίμων. Την επομένη της παρασκευής τους και πριν τις δοκιμές εξισορροπούνται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) επί 3 h. Τα δείγματα αφού πρώτα εξάγονται από το καλούπι, τοποθετούνται ανάμεσα στις δύο μεταλλικές πλάκες (για την άνω πλάκα: $\varnothing = 100$ mm). Η άνω πλάκα κατέρχεται με σταθερή ταχύτητα (20

mm/min) μέχρι να συναντήσει το δοκίμιο, το συμπιέζει έως το 20% του αρχικού του ύψους (παραμόρφωση 80%), ενώ στη συνέχεια επανέρχεται στο αρχικό ύψος και επαναλαμβάνεται η συμπίεση στην ίδια παραμόρφωση. Ο χρόνος που παρεμβάλλεται μεταξύ των δύο διαδοχικών κύκλων συμπίεσης/αποσυμπίεσης είναι 5 s. Για το κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον έξι (6) επαναληπτικές μετρήσεις.

Ο υπολογισμός των ρεολογικών παραμέτρων γίνεται μέσω της ανάλυσης της καμπύλης δύναμης-χρόνου που προκύπτει κατά τη δοκιμή για το εκάστοτε δοκίμιο.

Οι παράμετροι υφής που φαίνονται στο Σχ. 4.6 και προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο TPA (Bourne, 2002, Steffe, 1996) είναι:

- B: ευθραυστότητα (N)
- H1: σκληρότητα κατά την 1^η συμπίεση (N)
- H2: σκληρότητα κατά τη 2^η συμπίεση (N)
- H3: δύναμη συγκόλλησης (N)
- A1: έργο A1 (εμβαδόν 1^{ης} συμπίεσης, mJ)
- A2: έργο A2 (εμβαδόν 2^{ης} συμπίεσης, mJ)
- A3: συγκολλητικότητα (εμβαδόν 1^{ης} αποσυμπίεσης, mJ)
- S1: ελαστικότητα (mm)
- S2: εκτατότητα (mm)
- C: συνεκτικότητα (A2/A1)
- G: κομμώδης υφή (H1×C, N).



Σχ. 4.6. Διάγραμμα ανάλυσης κατατομής υφής (TPA) (Steffe, 1996).

Εφόσον κατά τη συμπίεση με ταυτόχρονη μεταβολή ύψους και διατομής, για την παραμόρφωση (%), ε_E , την παραμόρφωση Hencky, ε και την τάση, σ_T , ισχύουν οι σχέσεις (Moresi & Bruno, 2007):

$$\varepsilon_E = \frac{H_0 - H(t)}{H_0} \quad \text{Εξίσωση 4.19}$$

$$\varepsilon = -\ln(1 - \varepsilon_E) \quad \text{Εξίσωση 4.20}$$

$$\sigma_T = \frac{F(t)}{A_0} (1 + \varepsilon_E) \quad \text{Εξίσωση 4.21}$$

όπου H_0 : το αρχικό ύψος του δοκιμίου (m)

$H(t)$: το στιγμιαίο ύψος του δοκιμίου (m)

$F(t)$: η στιγμιαία δύναμη (N)

A_0 : η αρχική διατομή του δοκιμίου (m²).

Μετά τη μετατροπή των δεδομένων ύψους-δύναμης σε δεδομένα παραμόρφωσης, ε_E -δύναμης, προσδιορίστηκε η παράμετρος σκληρότητα σε παραμόρφωση 25%, $H_{25\%}$ (N), η οποία αντιστοιχεί στη δύναμη (N) σε παραμόρφωση $\varepsilon_E = 25\%$.

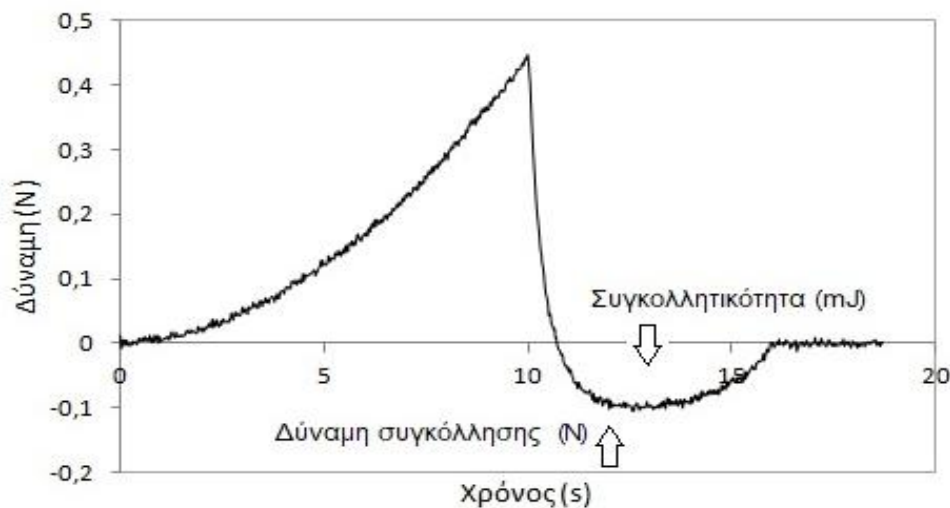
Μετά τη μετατροπή των δεδομένων ύψους-δύναμης σε δεδομένα παραμόρφωσης Hencky, ε , -πραγματικής τάσης, σ_T , προσδιορίστηκε το μέτρο ελαστικότητας, E (kPa), σε μικρές παραμορφώσεις Hencky ($\varepsilon < 0,04$) (Norton et al., 2011) και η παραμόρφωση κατά τη θραύση, ε_f (-), που είναι η παραμόρφωση Hencky κατά την οποία παρατηρείται ένα σημείο θραύσης (Moresi & Bruno, 2007).

4.2.3.4. Δοκιμή διείσδυσης

Τα δείγματα εξισορροπούνται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) επί 3 h πριν τις δοκιμές και μορφοποιούνται μέσα στα δοχεία αποθήκευσης (Κεφάλαιο 5.4) έτσι ώστε να έχουν επίπεδη επιφάνεια.

Κωνικό έμβολο διείσδυσης ανοξείδωτου χάλυβα (45°), εισάγεται στη μάζα των δειγμάτων με ταχύτητα παραμόρφωσης 1 mm/s, σε συνολική απόσταση 10 mm. Για το κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον εννέα (9) επαναληπτικές μετρήσεις.

Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν είναι η συγκολλητικότητα (mJ) και η δύναμη συγκόλλησης (N) (Strohmaier et al., 1992), οι οποίες αφορούν στο εμβαδόν και την ελάχιστη δύναμη της καμπύλης που προκύπτει κατά την επαναφορά του κώνου προς τα πάνω (Σχ. 4.7).



Σχ. 4.7. Διάγραμμα δοκιμής διείσδυσης (Strohmaier et al., 1992).

4.2.4. Οργανοληπτική αξιολόγηση

Μετά την εξισορρόπηση σε θερμοκρασία δωματίου ($23 \pm 2^\circ\text{C}$), τα δείγματα (Κεφάλαια 5.1 και 5.3) αξιολογήθηκαν μέσω περιγραφικής ανάλυσης και δοκιμής αποδοχής από δύο διαφορετικές ομάδες δοκιμαστών, αποτελούμενες από μέλη του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, σύμφωνα με το πρότυπο ISO 8586 (ISO, 2012). Οι οργανοληπτικές αξιολογήσεις πραγματοποιήθηκαν σε κλιματιζόμενο εργαστήριο οργανοληπτικού ελέγχου, εξοπλισμένο με ξεχωριστούς θαλάμους δοκιμών που έχουν ουδέτερους τοίχους και σύστημα φωτισμού που αποδίδει πρότυπη πηγής φωτός D_{65} (μεσημβρινό φως, ισοδύναμο με φως από θερμαντική πηγή θερμοκρασίας 65.000 K). Τα δείγματα παρουσιάστηκαν μεμονωμένα σε κυβικό σχήμα και επισημάνθηκαν με διαφορετικούς και τυχαιοποιημένους τριψήφιους κωδικούς. Κάθε δείγμα αξιολογήθηκε χρησιμοποιώντας κλίμακα εννέα (9) σημείων (Rousseau, 2004), σύμφωνα με ισορροπημένο τυχαιοποιημένο σχέδιο μπλοκ, το οποίο δημιουργήθηκε με τη βοήθεια του στατιστικού πακέτου Minitab 16.0 (Minitab Inc, PA, Η.Π.Α.) για εννέα (9) δείγματα με επαναλήψεις, ισορροπημένο για τη σειρά παρουσίασης και την επίδραση μεταφοράς (Kemp et al., 2009).

4.2.4.1. Περιγραφική οργανοληπτική αξιολόγηση

Μέσω της δοκιμής ποσοτικής περιγραφικής ανάλυσης, ομάδα δοκιμαστών (18 εξειδικευμένοι δοκιμαστές) αξιολόγησε την ένταση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών. Τα εξεταζόμενα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και οι διαβαθμίσεις των κλιμάκων περιγράφονται στον Πίνακα 4.2. Τα δείγματα αξιολογήθηκαν έξι (6) φορές για κάθε οργανοληπτικό χαρακτηριστικό.

4.2.4.2. Ηδονική οργανοληπτική αξιολόγηση

Ομάδα δοκιμαστών (72 δοκιμαστές, μέλη του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, που καταναλώνουν συχνά παρόμοια προϊόντα) αξιολόγησε τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων ως προς την αποδοχή (αρέσκεια), με τη χρήση ηδονικής δοκιμής βαθμολόγησης. Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν ήταν η γεύση-άρωμα, η υφή και η συνολική εικόνα. Οι διαβαθμίσεις της κλίμακας που χρησιμοποιήθηκε περιγράφονται στον Πίνακα 4.3. Τα δείγματα αξιολογήθηκαν εικοσιτέσσερις (24) φορές για κάθε οργανοληπτικό χαρακτηριστικό. Τα αποτελέσματα εκφράσθηκαν ως αποδοχή γεύσης-αρώματος, αποδοχή υφής και συνολική αποδοχή.

Πίνακας 4.2. Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και διαβαθμίσεις ποσοτικής περιγραφικής ανάλυσης.

Διαβαθμίσεις	Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά					
	Κίτρινο χρώμα	Λιπαρότητα	Κολλώδης υφή	Επαλειψιμότητα	Σκληρότητα	Λεία υφή
1	Άσπρο	Καθόλου λιπαρό	Καθόλου κολλώδες	Καθόλου επαλείψιμο	Υπερβολικά μαλακό	Υπερβολικά τραχύ
2	Μέτρια άσπρο	Ελάχιστα λιπαρό	Ελάχιστα κολλώδες	Ελάχιστα επαλείψιμο	Πολύ μαλακό	Πολύ τραχύ
3	Υπόλευκο	Ελαφρώς λιπαρό	Ελαφρώς κολλώδες	Ελαφρώς επαλείψιμο	Μέτρια μαλακό	Μέτρια τραχύ
4	Ελαφρώς άσπρο	Λίγο λιπαρό	Λίγο κολλώδες	Λίγο επαλείψιμο	Ελαφρώς μαλακό	Ελαφρώς τραχύ
5	Ούτε άσπρο-Ούτε κίτρινο	Μέτρια λιπαρό	Μέτρια κολλώδες	Μέτρια επαλείψιμο	Ούτε μαλακό-Ούτε σκληρό	Ούτε τραχύ-Ούτε λείο
6	Ελαφρώς κίτρινο	Αρκετά λιπαρό	Αρκετά κολλώδες	Αρκετά επαλείψιμο	Ελαφρώς σκληρό	Ελαφρώς λείο
7	Υποκίτρινο	Πολύ λιπαρό	Πολύ κολλώδες	Πολύ επαλείψιμο	Μέτρια σκληρό	Μέτρια λείο
8	Μέτρια κίτρινο	Πάρα πολύ λιπαρό	Πάρα πολύ κολλώδες	Πάρα πολύ επαλείψιμο	Πολύ σκληρό	Πολύ λείο
9	Κίτρινο	Υπερβολικά λιπαρό	Υπερβολικά κολλώδες	Υπερβολικά επαλείψιμο	Υπερβολικά σκληρό	Υπερβολικά λείο

Πίνακας 4.3. Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και διαβαθμίσεις αποδοχής (αρέσκειας).

Διαβαθμίσεις	Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά		
	Γεύση-άρωμα	Υφή	Συνολική εικόνα
1		Υπερβολικά μη αποδεκτό	
2		Αρκετά μη αποδεκτό	
3		Μέτρια μη αποδεκτό	
4		Ελαφρώς μη αποδεκτό	
5		Ούτε μη αποδεκτό - ούτε αποδεκτό	
6		Ελαφρώς αποδεκτό	
7		Μέτρια αποδεκτό	
8		Αρκετά αποδεκτό	
9		Υπερβολικά αποδεκτό	

4.2.5. Μικροβιολογικές αναλύσεις

4.2.5.1. Ολική μεσόφιλη χλωρίδα

Η πρότυπη μέθοδος των τρυβλίων χρησιμοποιείται για την αρίθμηση των βακτηρίων σε πολλά γαλακτοκομικά προϊόντα. Βασίζεται στην αρίθμηση των μονάδων σχηματισμού αποικιών των βακτηρίων που υπάρχουν στο δείγμα, αφού γίνουν οι κατάλληλες αραιώσεις, ενοφθαλμιστεί το κατάλληλο υπόστρωμα με ενσωμάτωση του δείγματος και επωασθούν τα τρυβλία στους $30 \pm 1^\circ\text{C}$ επί 72 ± 3 h. Η μέθοδος βασίζεται στο πρότυπο ISO 4833 (ISO, 2003).

1. Απαραίτητα υλικά:
 - Αραιωτικό υγρό: Buffered Peptone Water
 - Θρεπτικό υπόστρωμα: Plate Count Agar (PCA).
2. Τεχνική:

Οι αραιώσεις έγιναν βάσει του προτύπου ISO 6887-1 (ISO, 1999). Παραλαμβάνονται 25 g δείγματος και προστίθενται 225 ml αραιωτικό, οπότε αυτή είναι η πρώτη αραιώση (10^{-1}). Οι επόμενες αραιώσεις παρασκευάζονται με τη μεταφορά 1 ml από προηγούμενη αραιώση σε 9 ml αραιωτικού. Πριν από κάθε μεταφορά δείγματος από μια αραιώση σε επόμενη γίνεται καλή ανάμειξη του περιεχόμενου με ισχυρή ανακίνηση 20-25 φορές ή με τη βοήθεια κυκλομίκτη (vortex). Για τον ενοφθαλμισμό των τρυβλίων και την ενσωμάτωση με το υπόστρωμα PCA χρησιμοποιούνται δύο τρυβλία διαμέτρου 90 mm για κάθε αραιώση, στο κέντρο των οποίων τοποθετείται με στείρο σιφώνιο 1 ml από την αντίστοιχη αραιώση του δείγματος. Προστίθενται 15 ml ρευστού υποστρώματος PCA θερμοκρασίας $45 \pm 1^\circ\text{C}$ και γίνεται ανάμειξη δείγματος και υποστρώματος με ήπιες κυκλικές και παλινδρομικές κινήσεις. Μετά τη στερεοποίηση τα τρυβλία επωάζονται ανεστραμμένα στους 30°C επί 72 ± 3 h. Στη συνέχεια, επιλέγονται τα τρυβλία δύο διαδοχικών αραιώσεων που αριθμούν από 25 έως 250 αποικίες μικροοργανισμών. Θεωρώντας ότι η κάθε αποικία (colony) σχηματίζεται από έναν και μόνο μικροοργανισμό (unit), το τελικό αποτέλεσμα εκφράζεται ανά γραμμάριο προϊόντος, ως colony forming units (cfu/g).

4.2.5.2. Κολοβακτηρίδια - *E. coli*

Η αρίθμηση των αποικιών για τα κολοβακτηρίδια και για την *E. coli* γίνεται ταυτόχρονα στο ίδιο τρυβλίο με τη χρήση του Coli ID, που είναι εκλεκτικό και χρωμογόνο μέσο. Το Coli ID περιέχει δύο χρωμογόνα υποστρώματα (Πίνακας 4.4), το ένα είναι η β-D-γλουκουρονιδάση που παράγει ροζ αποικίες για την ανίχνευση και καταμέτρηση της *E. coli* και το άλλο η γαλακτοσιδάση για την ανίχνευση και καταμέτρηση των υπόλοιπων κολοβακτηριδίων.

Πίνακας 4.4. Αναγνώριση των μικροοργανισμών βάσει του χρωματισμού των αποικιών σε Coli ID.

	β-D-γλουκουρονιδάση θετικό στην <i>E. coli</i>	Άλλα κολοβακτηρίδια	Άλλα Gram αρνητικά
Χρώμα	Ροζ/μοβ	Μπλε/γκρι	Άχρωμο
Μέγεθος (mm)	0,5-2,0	0,5-2,0	0,1-1,0

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε είναι η Νο BIO-12/20-12/06 (AFNOR 12/20, 2006) για τα κολοβακτηρίδια και η AFNOR No BIO-12/19-12/06 (AFNOR 12/19, 2006) για την *E. coli*.

1. Απαραίτητα υλικά:
 - Αραιωτικό υγρό: Peptone Water
 - Θρεπτικό υπόστρωμα: Coli ID.

2. Τεχνική:

Η δειγματοληψία και οι αραιώσεις έγιναν όπως στην τεχνική της παρ. 4.2.5.1. Ο ενοφθαλμισμός γίνεται σε στείρα τρυβλία 90 mm και τοποθετείται σε διπλή σειρά 1 ml από την κάθε αραιώση. Ακολουθεί η προσθήκη 10-12 ml ρευστοποιημένου μέσου Coli ID. Γίνεται η ενσωμάτωση του δείγματος με κυκλικές, ευθύγραμμες παλινδρομικές κινήσεις στα τρυβλία. Μετά τη στερεοποίηση του υποστρώματος, τα τρυβλία επωάζονται ανεστραμμένα στους $37 \pm 1^\circ\text{C}$ επί 24 ± 2 h. Αριθμούνται οι αποικίες της *E. coli* με ροζ/μοβ χρώμα και των κολοβακτηριδίων με μπλε/γκρι χρώμα, στα τρυβλία που εμφανίζουν από 15 έως 150 αποικίες. Το αποτέλεσμα εκφράζεται ως cfu/g.

4.2.5.3. *Staphylococcus aureus*

Η μέθοδος στηρίζεται στην αρίθμηση των αποικιών που σχηματίζει ο *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) στο ειδικό εκλεκτικό υπόστρωμα Baird-Parker agar, το οποίο περιέχει rabbit plasma fibrinogen (RPF). Το RPF διαθέτει άριστη εξειδίκευση προς τη σταφυλοκοκκική πηκτάση, ενώ γρήγορα σχηματίζεται θρόμβος με την μορφή σταφυλοθρομβίνης από την προθρομβίνη. Η σταφυλοθρομβίνη κόβει τα A και B ινωδοπεπτίδια του ινωδογόνου ξεκινώντας τη διαδικασία πολυμερισμού που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία άλου γύρω από τις αποικίες. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε είναι η ISO 6888-2 (ISO, 1999):

1. Απαραίτητα υλικά:
 - Αραιωτικό υγρό: Buffered Peptone Water
 - Θρεπτικό υπόστρωμα: Baird-Parker agar, Rabbit Plasma Fibrinogen (RPF).

2. Τεχνική:

Οι αραιώσεις έγιναν όπως στην τεχνική της παρ. 4.2.5.1. Ο ενοφθαλμισμός γίνεται σε στείρα τρυβλία 90 mm και τοποθετείται σε διπλή σειρά 1 ml από την κάθε αραιώση. Κατά την παρασκευή του υποστρώματος προστίθεται στο Baird-Parker agar το ενυδατωμένο με 10 ml αποστειρωμένο νερό RPF. Ακολουθεί η προσθήκη 10-12 ml του ρευστοποιημένου υποστρώματος. Γίνεται η ενσωμάτωση του δείγματος με κυκλικές ευθύγραμμες παλινδρομικές κινήσεις. Μετά τη στερεοποίηση του υποστρώματος, τα τρυβλία επωάζονται ανεστραμμένα στους 37°C επί 24-48 h. Αριθμούνται οι αποικίες του *S. aureus* που εμφανίζονται μελανές και περιβάλλονται από θολερή ζώνη, η οποία υποδηλώνει δράση πηκτάσης. Αριθμούνται τα τρυβλία που εμφανίζουν έως 150 αποικίες. Το αποτέλεσμα εκφράζεται ως cfu/g.

4.2.5.4. Ζύμες - μύκητες

Η μέθοδος βασίζεται στο πρότυπο ISO 21527-1 (ISO, 2008).

1. Απαραίτητα υλικά:
 - Αραιωτικό υγρό: Peptone Water
 - Θρεπτικό υπόστρωμα: Gelose Dichloran Rose Bengale Chloramphenicol (DRBC).
2. Τεχνική:

Οι αραιώσεις έγιναν όπως στην τεχνική της παρ. 4.2.5.1. Γίνεται επιφανειακή εξάπλωση 15 ml ρευστού υποστρώματος DRBC θερμοκρασίας $45 \pm 1^{\circ}\text{C}$ στα τρυβλία. Για τον ενοφθαλμισμό των τρυβλίων και την ενσωμάτωση με DRBC χρησιμοποιούνται τρία (3) τρυβλία για κάθε αραιώση, στο κέντρο των οποίων τοποθετείται με στείρο σιφώνιο 1 ml από την αντίστοιχη αραιώση του δείγματος και γίνεται ανάμειξη δείγματος και υποστρώματος με ήπιες κυκλικές και παλινδρομικές κινήσεις. Μετά τη στερεοποίηση, τα τρυβλία επωάζονται ανεστραμμένα στους 25°C επί 96 h. Η αρίθμηση των αποικιών γίνεται μετά την ολοκλήρωση του χρόνου επώασης. Το αποτέλεσμα εκφράζεται ως cfu/g.

4.2.5.5. Θειοαναγωγικά κλωστρίδια

Η μέθοδος βασίζεται στο πρότυπο ISO 15213 (ISO, 2003).

1. Απαραίτητα υλικά:
 - Αραιωτικό υγρό: Buffered Peptone Water
 - Θρεπτικό υπόστρωμα: Gelose Sulfite de fer (ISA-F)
 - Βοηθητικός εξοπλισμός για αναερόβιες συνθήκες: Gen bag anaer, Anaer indicator.
2. Τεχνική:

Οι αραιώσεις έγιναν όπως στην τεχνική της παρ. 4.2.5.1. Για τον ενοφθαλμισμό των τρυβλίων και την ενσωμάτωση με ISA-F χρησιμοποιούνται δύο τρυβλία για κάθε αραιώση, στο κέντρο των οποίων τοποθετείται με στείρο σιφώνιο 1 ml από την αντίστοιχη αραιώση του δείγματος. Προστίθενται 15 ml ρευστού υποστρώματος ISA-F θερμοκρασίας $45 \pm 1^{\circ}\text{C}$ και γίνεται ανάμειξη δείγματος και υποστρώματος με ήπιες κυκλικές και παλινδρομικές κινήσεις. Μετά τη στερεοποίηση, τα τρυβλία εισέρχονται στη σακούλα Gen bag anaer και εισάγεται ο φάκελος που θα δημιουργήσει αναερόβιες συνθήκες. Στη συνέχεια τοποθετείται ο υγροποιημένος δείκτης Anaer indicator που φανερώνει αν επώαστηκαν τα τρυβλία σε αναερόβιες συνθήκες. Τα τρυβλία επωάζονται ανεστραμμένα στους 37°C επί 24-48 h. Οι αποικίες είναι μαύρες, χαρακτηριστικές και η αρίθμηση τους γίνεται μετά την ολοκλήρωση του χρόνου επώασης. Το αποτέλεσμα εκφράζεται ως cfu/g.

4.2.5.6. Ταχείες μικροβιολογικές μέθοδοι

Για την ανίχνευση *Listeria* spp., *Listeria monocytogenes* και *Salmonella* χρησιμοποιήθηκε η συσκευή mini VIDAS (Vitek Immuno Diagnostic Assay System) (bioMérieux, Γαλλία), που είναι ένας συνεπτυγμένος πολυπαραμετρικός αυτοματοποιημένος ανοσολογικός αναλυτής.

Η τεχνολογία της συσκευής συνδυάζει την ανοσοενζυμική μέθοδο (EIA) με μια τελική ανάγνωση φθορισμού, η οποία είναι γνωστή ως ELFA (Enzyme Linked Fluorescent Assay). Το ένζυμο που χρησιμοποιείται είναι η αλκαλική φωσφατάση. Το υπόστρωμα είναι η φωσφορική 4-μεθυλ-ουμπελιφερόνη (4-MUP) η οποία υδρολύεται σε 4-μεθυλ-ουμπελιφερόνη. Η ουμπελιφερόνη φθορίζει στα 450 nm μετά από διέγερση στα 370 nm. Η ένταση του φθορισμού εκφράζεται σε RFV (σχετική τιμή φθορισμού). Η τιμή της δοκιμής προκύπτει ως εξής:

$TV = RFV \text{ του δείγματος} / FV \text{ του προτύπου}$

- Όταν $TV < 0,05$ το αποτέλεσμα είναι αρνητικό.
- Όταν $TV \geq 0,05$ το αποτέλεσμα είναι θετικό. Τα θετικά αποτελέσματα ακολουθούνται από επιβεβαίωση.

4.2.5.6.1. *Listeria* spp. - *Listeria monocytogenes*

Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική ELFA για την ανίχνευση *Listeria* spp. και *Listeria monocytogenes*. Στην ίδια λωρίδα VIDAS γίνεται ταυτόχρονα η ανίχνευση των *Listeria* spp. και *Listeria monocytogenes*.

1. Απαραίτητα υλικά:

- Αραιωτικό υγρό: Buffered Peptone Water
- LX broth
- VIDAS LISTERIA (LDUO).

2. Τεχνική:

Η μέθοδος βασίζεται στο πρότυπο AFNOR No BIO-12/18-03/06 (AFNOR 12/18, 2006).

Ζυγίζονται 25 g δείγματος ασηπτικά σε αποστειρωμένη σακούλα stomacher. Προστίθενται 225 ml Buffered Peptone Water, το δείγμα ομογενοποιείται και ακολουθεί επώαση στους $30 \pm 1^\circ\text{C}$ επί 22-26 h. Μεταφέρονται 0,1 ml του αιωρήματος σε 10 ml LX broth και ακολουθεί επώαση στους $41,5 \pm 1^\circ\text{C}$ επί 22-26 h. Στη συνέχεια, μεταφέρονται 1-2 ml από το LX broth σε αποστειρωμένο σωλήνα, ο οποίος, αφού κλείσει, θερμαίνεται στους $95-100^\circ\text{C}$ επί 15 ± 1 min. Μόλις ψυχθεί ο σωλήνας αναδεύεται το περιεχόμενο και μεταφέρονται 0,5 ml στη λωρίδα του VIDAS.

3. Επιβεβαίωση: Όλα τα θετικά αποτελέσματα του VIDAS επιβεβαιώνονται. Κατά την επιβεβαίωση χρησιμοποιείται το διάλυμα του LX2 broth, μέσα σε 72 h μετά την επώαση. Αφού γίνει η επιφανειακή εξάπλωση σε αιματούχο άγαρ και επωαστούν τα τρυβλία στους $37 \pm 1^\circ\text{C}$ επί 24 h, ακολουθεί η απομόνωση του μικροοργανισμού σε Ottaviani Agosti χρωμογόνο μέσο ή Palcam ή Oxford άγαρ, όπου επωάζονται ξανά στους $37 \pm 1^\circ\text{C}$ επί 24 h. Από το αιματούχο απομονώνονται τόσες αποικίες ώστε το αιώρημα αυτό να χρησιμοποιηθεί για το API *Listeria* (Analytical Profile Index), όπου γίνονται αντιδράσεις καταλάσης, Gram χρώσεις, βιοχημική αναγνώριση. Το αποτέλεσμα εκφράζεται ως cfu/25 g.

4.2.5.6.2. *Salmonella*

Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική ELFA για την ανίχνευση *Salmonella*. Η *Salmonella* είναι αντιγονικά σύνθετος μικροοργανισμός με πάνω από 2400 οροποικιλίες, οι οποίες διαφοροποιούνται ανάλογα με τους λιποπολυσακχαρίτες σε σωματικά (O) και βλεφαριδικά (H) αντιγόνα πρωτεΐνης. Κατά το mini VIDAS, χρησιμοποιείται ο συνδυασμός πολύ ειδικών αντισωμάτων ενάντια και στα δυο αντιγόνα (O και H), όπου επιτρέπεται η ανίχνευση της κινητής και της μη κινητής *Salmonella*.

Το Δοχείο Στερεάς Φάσης (Solid Phase Receptacle, SPR) χρησιμοποιείται ως σιφώνιο. Το εσωτερικό του είναι επικαλυμμένο με προσροφημένα αντισώματα αντι-*Salmonella*. Κατά τη χρήση του mini VIDAS, τα αντιγόνα του δείγματος θα συνδεθούν με τα αντισώματα που βρίσκονται στο εσωτερικό του SPR. Τα αντισώματα που είναι συζευγμένα με την αλκαλική φωσφατάση εναλλάσσονται μέσα και έξω στο SPR και συνδέεται με οποιοδήποτε αντιγόνο της *Salmonella*, τα οποία με τη σειρά τους συνδέονται με τα προσροφημένα αντισώματα του SPR. Στη συνέχεια, ένα τελικό βήμα πλύσης απομακρύνει το αδέσμευτο σύζευγμα. Κατά το τελικό στάδιο ανίχνευσης, το υπόστρωμα (4-4-μεθυλ-ουμπελιφερυλο-φωσφατάση) εναλλάσσεται και αυτό μέσα και έξω από τα SPR. Το συζευγμένο ένζυμο καταλύει την υδρόλυση του υποστρώματος σε ένα φθορίζον προϊόν (4-μεθυλ-ουμπελιφερόνη). Ο φθορισμός μετράται στα 450 nm. Στο τέλος της δοκιμής, τα αποτελέσματα προκύπτουν αυτόματα, αναλύονται από το όργανο, το οποίο υπολογίζει μια τιμή δοκιμής για κάθε δείγμα. Η τιμή αυτή συγκρίνεται με τις εσωτερικές τιμές αναφοράς και κάθε αποτέλεσμα ερμηνεύεται ως θετικό ή αρνητικό.

1. Απαραίτητα υλικά:
 - Αραιωτικό υγρό: Buffered Peptone Water
 - SX2 broth
 - VIDAS SALMONELLA (SLM).

2. Τεχνική:

Η μέθοδος βασίζεται στο πρότυπο AFNOR No BIO-12/16-9/05 (AFNOR 12/16, 2005).

Ασηπτικά ζυγίζονται 25 g δείγματος σε αποστειρωμένο περιέκτη (σακούλα stomacher). Προστίθενται 225 ml Buffered Peptone Water, το δείγμα ομογενοποιείται και ακολουθεί επώαση στους $37 \pm 1^\circ\text{C}$ επί 16-22 h. Μεταφέρονται 0,1 ml του αιωρήματος σε 10 ml SX2 broth ακολουθεί επώαση στους $41,5 \pm 1^\circ\text{C}$ επί 22-26 h. Στη συνέχεια, μεταφέρονται 1-2 ml από το SX2 broth σε αποστειρωμένο σωλήνα, κλείνει ο σωλήνας και θερμαίνεται στους $95-100^\circ\text{C}$ επί 15 ± 1 min. Μόλις ψυχθεί ο σωλήνας, το περιεχόμενο αναδεύεται και μεταφέρονται 0,5 ml στη λωρίδα του VIDAS.

3. Επιβεβαίωση: Όλα τα θετικά αποτελέσματα του VIDAS επιβεβαιώνονται. Κατά την επιβεβαίωση χρησιμοποιείται το διάλυμα του SX2 broth, μέσα σε 72 h μετά την επώαση. Απομονώνονται σε επιλεκτικό υπόστρωμα SM ID 2 στους $37 \pm 1^\circ\text{C}$ επί 24 h, όπου διαφαίνονται ανοιχτές ροζ προς μοβ αποικίες και σε XLD στους $37 \pm 1^\circ\text{C}$ επί 24 h, όπου διαφαίνονται κόκκινες αποικίες με μαύρο κέντρο. Ακολουθεί εντοπισμός 1 έως 5 τυπικών αποικιών, όπου γίνονται συμβατικές δοκιμές (API), βιοχημική και ορολογική επιβεβαίωση. Το αποτέλεσμα εκφράζεται ως cfu/25 g.

4.2.6. Στατιστική επεξεργασία

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος στατιστικής επεξεργασίας δεδομένων Minitab 16.1.1 (Minitab Inc, PA, Η.Π.Α.). Οι μεταβολές των ιδιοτήτων των δειγμάτων εξετάστηκαν με την ανάλυση διακύμανσης ενός παράγοντα (one-way ANOVA) (Κεφάλαια 5.1-5.4). Στο κεφάλαιο 5.4, εφαρμόστηκε παραγοντική ανάλυση διακύμανσης, με ενσωμάτωση δύο παραγόντων (θερμοκρασία και χρόνος αποθήκευσης ή λιποπεριεκτικότητα και χρόνος αποθήκευσης) (2-way ANOVA), των κοινών επιπέδων στις δύο θερμοκρασίες, δηλαδή για τις πρώτες 12 εβδομάδες αποθήκευσης και για τις δύο κατηγορίες δειγμάτων, κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας. Η εκτίμηση της ομοιογένειας των διακυμάνσεων έγινε με τον έλεγχο του Levene, ενώ η κανονικότητα των στοιχείων εξετάστηκε με τον έλεγχο των Ryan-Joiner. Όταν προέκυψαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων όρων ($p < 0,05$), η σύγκρισή τους πραγματοποιήθηκε με χρήση του ελέγχου εύρους του Tukey.

Για τη διερεύνηση των σχέσεων μεταξύ των ιδιοτήτων των δειγμάτων υπολογίστηκαν οι συντελεστές συσχέτισης Pearson, r , για ζεύγη μεταβλητών. Στατιστικά σημαντικοί συντελεστές ($p < 0,05$) με $r > 0,7$ θεωρούνται ότι δείχνουν ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών (Πετρίδης, 2000).

Η διερεύνηση της απόδοσης της μεταβλητότητας των αποτελεσμάτων σε κάποιες από τις ιδιότητες (μεταβλητές) ή και σε συνδυασμό ιδιοτήτων (μεταβλητών) έγινε με τη βοήθεια των ελέγχων απλής γραμμικής παλινδρόμησης (Simple linear regression) και πολλαπλής παλινδρόμησης (Multiple regression), αντίστοιχα. Όταν οι τιμές του διορθωμένου συντελεστή προσδιορισμού (R^2_{adj}) πλησιάζουν το 100%, τότε υπάρχει ισχυρή γραμμική σχέση μεταξύ των μεταβλητών (Πετρίδης, 2000).

Όλες οι διαφορές που αναφέρονται στα αποτελέσματα ήταν σημαντικές σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 5% ($p < 0,05$).

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1. Επίδραση είδους σταθεροποιητή στις ιδιότητες ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος

Το πειραματικό σχέδιο εστιάστηκε στην παρασκευή εννέα (9) δειγμάτων επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος με διαφορετικούς σταθεροποιητές και μείγματα αυτών. Τα δείγματα είχαν σταθερά χημική σύσταση και τελικό pH. Στόχος ήταν η μελέτη της επίδρασης του είδους σταθεροποιητή στις φυσικοχημικές ιδιότητες (χρώμα, μέγεθος λιποσφαιρίων, απελευθέρωση λίπους), τις ρεολογικές ιδιότητες (λιπαινόμενη συμπίεστη ροή), την υφή (ανάλυση κατατομής υφής), καθώς και τις οργανοληπτικές ιδιότητες (περιγραφική και ηδονική οργανοληπτική αξιολόγηση) των δειγμάτων.

5.1.1. Παρασκευή δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος μεταβαλλόμενου σταθεροποιητή

Παρασκευάστηκαν συνολικά εννέα (9) δείγματα επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος (ομάδα PWC), τα οποία είχαν σταθερή χημική σύσταση και pH, ενώ διέφεραν στην προσθήκη του εκάστοτε σταθεροποιητή, είτε μεμονωμένα (ξανθάνη: X, κόμμι γκουάρ: G, κόμμι χαρουπιού: L, κ-καραγενάνη: C), είτε σε συνδυασμό με κάποιον άλλον, σε αναλογία 1:1 (ξανθάνη/κόμμι γκουάρ: X/G, ξανθάνη/κόμμι χαρουπιού: X/L, κ-καραγενάνη/ξανθάνη: C/X, κ-καραγενάνη/κόμμι γκουάρ: C/G, κ-καραγενάνη/κόμμι χαρουπιού: C/L).

Τα δείγματα PWC παρασκευάστηκαν με την ανάμειξη Μυζήθρας (60,4% υγρασία, 17,0% λίπος, 16,9% πρωτεΐνη, 1,2% τέφρα, pH 5,70) και κρέμας γάλακτος (47,7% υγρασία, 48,0% λίπος, 1,4% πρωτεΐνη, 1,1% τέφρα, pH 6,70) σε αναλογία 2:5 (w/w). Η διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων PWC περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 4.2.1.2.2.

Τα θερμά δείγματα PWC μεταφέρθηκαν άμεσα σε γυάλινους περιέκτες με μεταλλικά καπάκια, χωρίς διάκενο, οι οποίοι αναστράφηκαν και αποθηκεύτηκαν υπό ψύξη ($4 \pm 1^\circ\text{C}$) για τις φυσικοχημικές και οργανοληπτικές αναλύσεις. Για τις μετρήσεις ρεολογικών ιδιοτήτων και ιδιοτήτων υφής, μέρος των θερμών δειγμάτων μεταφέρθηκε σε επικαλυμμένα με παραφινέλαιο καλούπια, καλύφθηκαν με πλαστική μεμβράνη τροφίμων και αποθηκεύτηκαν υπό ψύξη επί 12 h ($4 \pm 1^\circ\text{C}$). Τα εννέα (9) δείγματα PWC παρασκευάστηκαν εις τριπλούν.

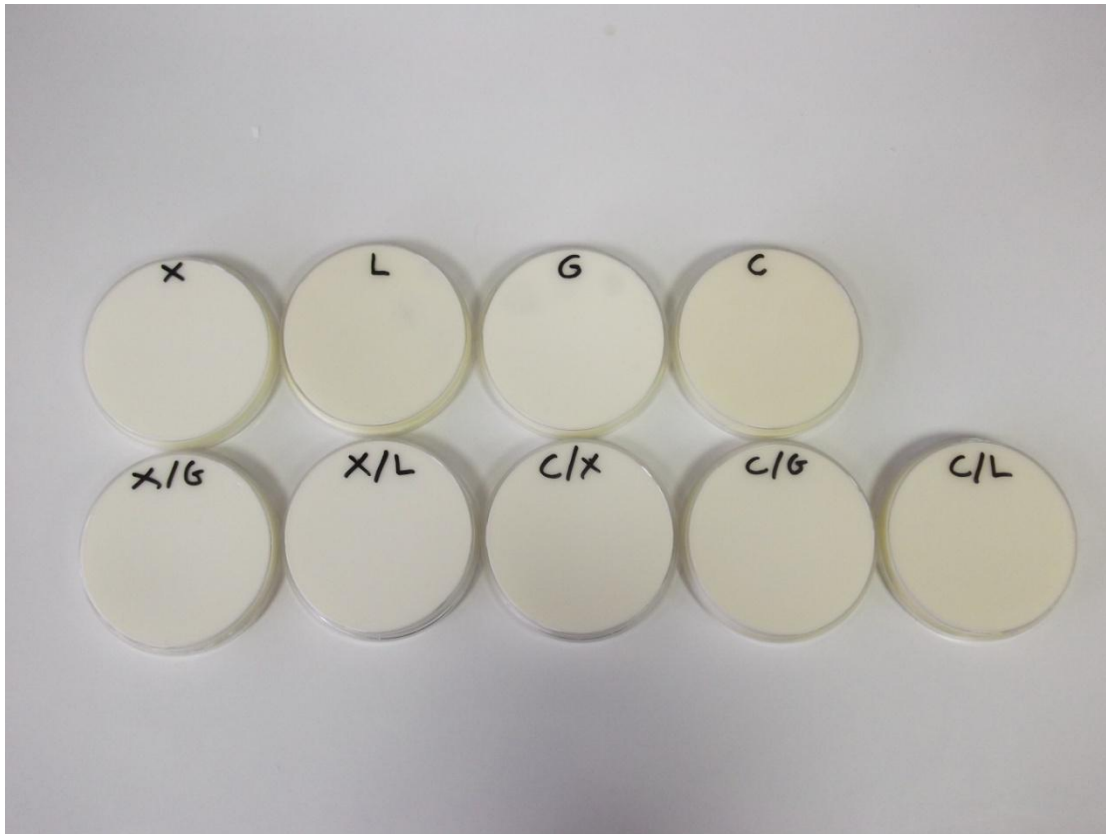
5.1.2. Χαρακτηρισμός δειγμάτων

Τα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος είναι μαλακά στερεά τρόφιμα που παρασκευάστηκαν με τη χρήση μείγματος πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών, γνωστές και ως πηκτές πολλαπλών συστατικών. Όπως προκύπτει από τη διαδικασία παρασκευής, τα δείγματα μπορούν να περιγραφούν ως θερμικά σταθεροποιημένες πηκτές γαλακτωμάτων, των οποίων οι ιδιότητες διέπονται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ πρωτεϊνών, σταθεροποιητών και λιποσφαιρίων.

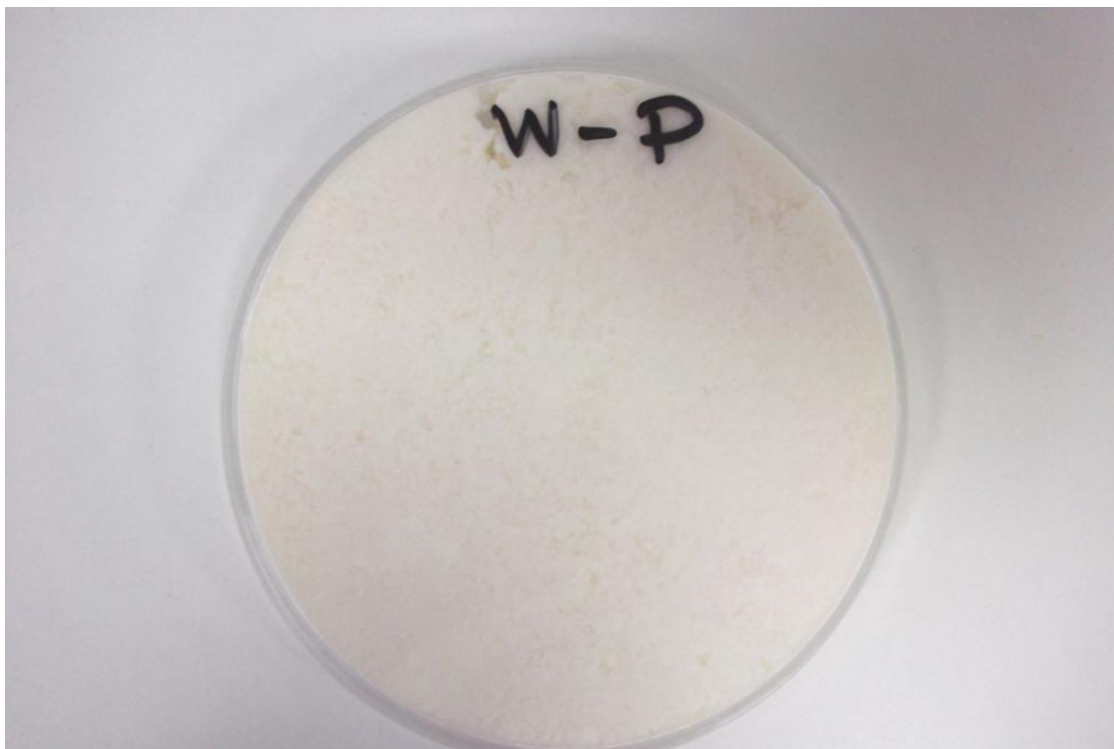
Συγκεκριμένα, κατά τη θέρμανση υπό διάτμηση των δειγμάτων, οι προ-συσσωματωμένες και μερικά υδρολυμένες πρωτεΐνες ορού, υποβοηθούμενες από τις καζεΐνες και τα συστατικά των μεμβρανών των λιποσφαιρίων γάλακτος που περιέχονταν στην κρέμα γάλακτος, γαλακτωματοποίησαν τα υγροποιημένα λιποσφαίρια (Guinee et al., 2004), υπό την επίδραση του είδους του προστιθέμενου σταθεροποιητή. Στα pH 5,0 και 5,2, δηλαδή στα pH κατά τη διάρκεια της γαλακτωματοποίησης και στα τελικά δείγματα, αντίστοιχα, οι πρωτεΐνες ορού θα συσσωματώθηκαν περαιτέρω μέσω υδρόφοβων, ομοιοπολικών ή ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων (Dickinson, 2012). Τα λιποσφαίρια θα έδρασαν ενισχυτικά στην περίπτωση που είναι κροκιδωμένα, μέσω πρωτεϊνικών διασυνδέσεων στα προσροφημένα υμένα που περιβάλλουν τα λιποσφαίρια, όχι μόνο μεταξύ των μετουσιωμένων πρωτεϊνών σε γειτονικά υμένα, αλλά και με τις πρωτεΐνες ορού στην υδατική φάση (Dickinson, 2012). Στο pH 5,2 και υπό συνθήκες που ευνοούν τη θερμοδυναμική ασυμβατότητα μεταξύ των πρωτεϊνών ορού και των πολυσακχαριτών, όπως θέρμανση και προσθήκη NaCl, οι μικτές πηκτές αναμένεται να έχουν μικροδομή σωματιδιακής πηκτής (Çakir et al., 2012, Çakir & Foegeding, 2011, Turgeon & Beaulieu, 2001).

Η συγκέντρωση των σταθεροποιητών επιλέχθηκε να είναι ίση με 0,8%, δεδομένου ότι η σύνθεση είχε ως στόχο να οδηγήσει σε αυτοστηριζόμενες πηκτές (self-supporting gels), δηλαδή πηκτές, των οποίων τα μορφοποιημένα δοκίμια διατηρούσαν το σχήμα τους, χωρίς τη βοήθεια κάποιου τοιχώματος (Σχ. 5.1). Η παρασκευή δείγματος χωρίς την προσθήκη σταθεροποιητών είχε ως αποτέλεσμα δείγμα με μακροσκοπικά διαχωρισμένες φάσεις, με ασθενή γαλακτωματοποίηση, αποβολή λίπους και νερού, καθώς και κοκκώδη υφή (Σχ. 5.2), το οποίο δεν μελετήθηκε περαιτέρω. Η σταθερότητα των πρωτεϊνών ορού έναντι της θέρμανσης, δηλαδή η παρεμπόδιση σχηματισμού πηκτής γαλακτώματος, οφείλεται στην κατάσταση των πρωτεϊνών οι οποίες είναι ήδη μετουσιωμένες και συσσωματωμένες, επομένως κατά τη θέρμανση δεν σχηματίζουν έντονους νέους δεσμούς. Ανάλογα συμπεράσματα έχουν προκύψει και σε άλλες έρευνες (Mustapha et al., 2012, Manoí & Rizvi, 2008).

Ως εκ τούτου, η παρουσία των προστιθέμενων πολυσακχαριτών είχε κρίσιμο ρόλο στο σχηματισμό αυτοστηριζόμενων πηκτών, καθώς οι σταθεροποιητές ακινητοποίησαν τα επικαλυμμένα από πρωτεΐνες λιποσφαίρια με δύο τρόπους: αφενός, τροποποίησαν τη δομή του πρωτεϊνικού πλέγματος λόγω των αλληλεπιδράσεων με τις πρωτεΐνες ορού (Renard et al., 2006) και αφετέρου, αύξησαν το ιξώδες της υδατικής φάσης ή ακόμη σχημάτισαν πηκτές (Bouyer et al., 2012), οπότε και απέτρεψαν την ελεύθερη κινητικότητα του νερού και εγκλώβισαν τα λιποσφαίρια. Η υφή των τελικών δειγμάτων είναι αποτέλεσμα των παράλληλων διεργασιών διαχωρισμού φάσεων και σχηματισμού πηκτής, που καθορίζονται από τους σταθεροποιητές που χρησιμοποιούνται στην εκάστοτε σύνθεση. Σε τέτοιου είδους συστήματα, όπου ένα ή περισσότερα από τα βιοπολυμερή έχουν αυξημένο ιξώδες ή σχηματίζουν πηκτή, επιβραδύνεται αρκετά ο ρυθμός, αλλά και η έκταση του διαχωρισμού φάσεων και συχνά αυτή δεν γίνεται διακριτή σε μακροσκοπικό επίπεδο (Bryant & McClements, 2000).



Σχ. 5.1. Δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος (ομάδα PWC) με προσθήκη διαφορετικών σταθεροποιητών ή μειγμάτων αυτών. X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη.



Σχ. 5.2. Δείγμα ανακατεργασμένου τυριού τυρογάλακτος χωρίς την προσθήκη σταθεροποιητών.

5.1.3. Χημική σύσταση δειγμάτων μεταβαλλόμενου σταθεροποιητή

Από την ανάλυση της διακύμανσης ενός παράγοντα δεν προέκυψαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p>0,05$) στις μέσες τιμές των παραμέτρων χημικής σύστασης. Η χημική σύσταση των εννέα (9) δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος φαίνεται στον Πίνακα 5.1. Όλα τα δείγματα είχαν όμοιο τελικό pH ($5,20 \pm 0,04$).

Πίνακας 5.1. Χημική σύσταση των δειγμάτων της ομάδας PWC (μέσες τιμές 18 επαναλήψεων $\pm$ τυπική απόκλιση).

	Περιεκτικότητα (%)
Υγρασία	$55,95 \pm 0,45$
Ξηρό υπόλειμμα	$44,05 \pm 0,45$
Υγρασία στα άνευ λίπους συστατικά	$75,11 \pm 0,60$
Πρωτεΐνες	$12,31 \pm 0,14$
Πρωτεΐνες επί ξηρού	$27,94 \pm 0,54$
Λίπος	$25,50 \pm 0,00$
Λίπος επί ξηρού	$57,90 \pm 0,59$
Τέφρα	$1,62 \pm 0,21$
NaCl	$1,05 \pm 0,09$
Οξύτητα (εκφρασμένη σε γαλακτικό οξύ)	$0,18 \pm 0,01$

5.1.4. Φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων μεταβαλλόμενου σταθεροποιητή

5.1.4.1. Χρώμα

Κατά το χαρακτηρισμό χρώματος, τα αποτελέσματα του οποίου φαίνονται στον Πίνακα 5.2, οι τιμές των συντεταγμένων L^* , a^* και b^* παρουσίασαν μικρή διαφοροποίηση ($p<0,05$) μεταξύ των δειγμάτων και παρατηρήθηκε ότι όλα τα δείγματα είχαν υπόλευκο χρώμα, με κιτρινωπή απόχρωση και ελαφρά πρασινωπή απόχρωση, οργανοληπτικά μη αντιληπτή. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι η φωτεινότητα L^* των δειγμάτων PWC αντιστοιχεί σε δείγματα με υπόλευκο χρώμα (90,1 έως 91,7). Όσον αφορά στα αποτελέσματα της διαβάθμισης χρώματος από κυανό σε κίτρινο (b^*), οι θετικές τιμές της συντεταγμένης b^* (6,2 έως 7,2) όλων των δειγμάτων φανερώνει την ύπαρξη κίτρινου χρώματος. Το κίτρινο χρώμα οφείλεται κυρίως στο β-καροτένιο του λίπους της προστιθέμενης κρέμας γάλακτος (Kneifel et al., 1992). Τέλος, το αρνητικό πρόσημο της συντεταγμένης a^* (-1,1 έως -1,7) όλων των δειγμάτων φανερώνει την ύπαρξη ελαφρού πράσινου χρώματος. Το πράσινο χρώμα, το οποίο είναι χαρακτηριστικό του χρώματος του ορού γάλακτος και οφείλεται στην περιεχόμενη ριβοφλαβίνη (Paul-Sadhu, 2016), έχει παρατηρηθεί προηγουμένως σε γαλακτώματα (McClements & Demetriades, 1998), καθώς και σε ανακατεργασμένα τυριά (Wendin et al., 2000).

Από την ανάλυση διακύμανσης ενός παράγοντα ($p<0,05$), προέκυψε ότι η όμοια χημική σύσταση των δειγμάτων δεν επηρεάζει αισθητά τις μετρήσεις φωτεινότητας, όπου μόνο μερικά δείγματα παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους.

Το δείγμα με κόμμι γκουάρ (G) και όλα τα μείγματα που περιείχαν ξανθάνη (X/G, X/L, C/X), παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές φωτεινότητας, ενώ το δείγμα με κ-καραγενάνη εμφάνισε τη χαμηλότερη φωτεινότητα. Σε οπτικά αδιαφανή δείγματα, το χρώμα καθορίζεται από τη διάθλαση φωτός από ή κοντά στην επιφάνεια των δειγμάτων (McClements, 2002). Επιπροσθέτως, η χαμηλότερη φωτεινότητα του δείγματος C δείχνει ότι το δείγμα είχε μικρή επιφανειακή αδιαφάνεια και μεγαλύτερη ανομοιογένεια (Dissanayake et al., 2010), που αποτελούν ένδειξη της περισσότερο ανοικτής (πορώδους) δομής του δείγματος C σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Σε θερμικά σταθεροποιημένες πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού που παρασκευάστηκαν με θέρμανση υπό διάτμηση (pH 5,0), η καραγενάνη (1% w/w) οδήγησε σε δείγματα που είχαν συσσωρευμένα διακριτά πρωτεϊνικά συσσωματώματα που περιβάλλονται από υδατική φάση που περιείχε τον πολυσακχαρίτη. Αυτές οι μικτές πηκτές παρουσίασαν διαχωρισμό μικροφάσεων, που δεν μεταβλήθηκε από την επίδραση της διάτμησης (Eleya et al., 2006). Το δείγμα με ξανθάνη (X) είχε ελαττωμένο πράσινο χρώμα, ενώ το δείγμα με κ-καραγενάνη μεμονωμένα ή σε μείγματα με τις γαλακτομαννάνες (C, C/G, C/L) είχαν αυξημένο κίτρινο χρώμα σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.

Παρόμοιες τιμές παραμέτρων χρώματος έχουν αναφερθεί για θερμικά σταθεροποιημένες πηκτές πρωτεϊνών ορού (Dissanayake et al., 2010), δείγματα κρέμας Ricotta (Fritzen-Freire et al., 2013) και προϊόντα ανακατεργασμένων τυριών (Cunha et al., 2010).

Πίνακας 5.2. Τιμές κλίμακας $L^*a^*b^*$ (C.I.E.) των δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών (μέσοι όροι εννέα επαναλήψεων $\pm$ τυπική απόκλιση).

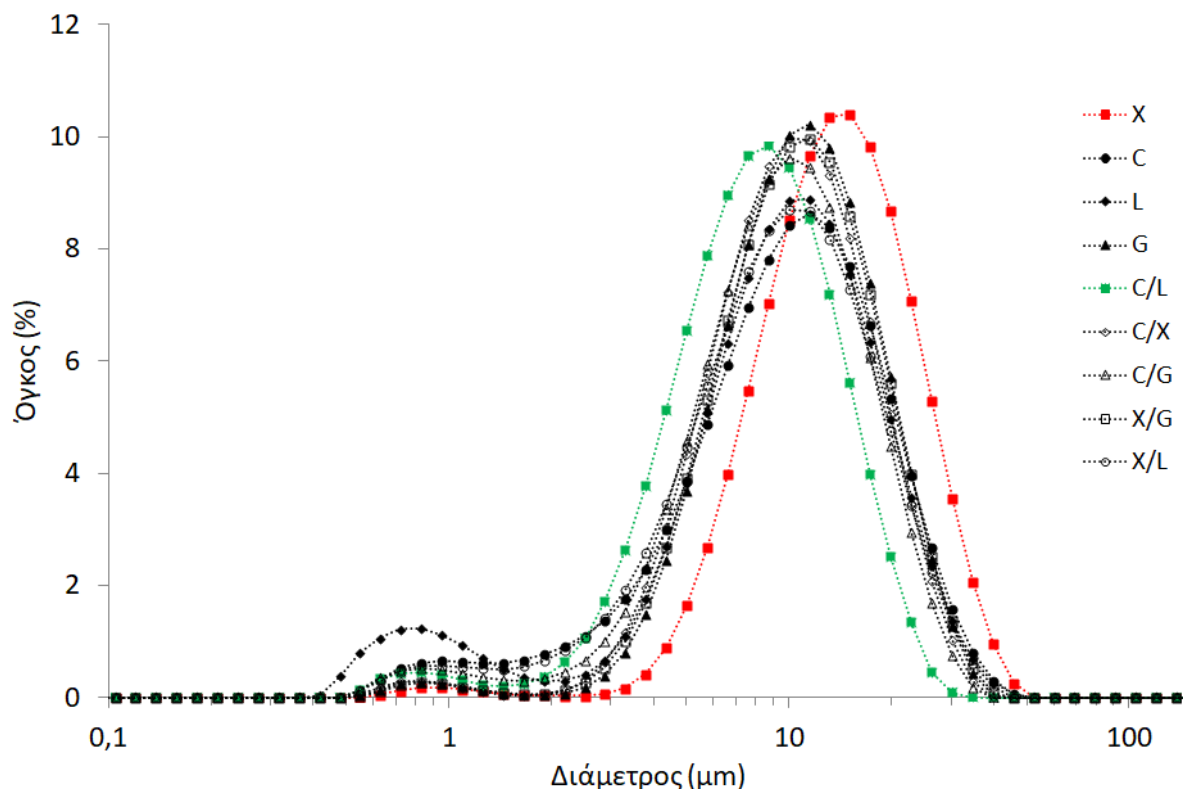
Δείγμα	L^*	a^*	b^*
X	$90,7 \pm 0,3^{b1}$	$-1,1 \pm 0,3^a$	$6,3 \pm 0,7^d$
G	$91,8 \pm 0,3^a$	$-1,3 \pm 0,2^{ab}$	$6,2 \pm 0,1^d$
L	$90,9 \pm 0,7^b$	$-1,6 \pm 0,3^{bc}$	$6,4 \pm 0,1^c$
C	$90,2 \pm 0,3^c$	$-1,5 \pm 0,2^{bc}$	$7,1 \pm 0,1^a$
X/G	$91,4 \pm 0,3^a$	$-1,6 \pm 0,3^{bc}$	$6,8 \pm 0,2^b$
X/L	$91,6 \pm 0,4^a$	$-1,7 \pm 0,3^c$	$6,8 \pm 0,2^b$
C/X	$91,6 \pm 0,3^a$	$-1,3 \pm 0,2^{ab}$	$6,7 \pm 0,2^c$
C/G	$90,9 \pm 0,4^b$	$-1,7 \pm 0,2^c$	$7,2 \pm 0,2^a$
C/L	$90,6 \pm 0,5^b$	$-1,6 \pm 0,3^{bc}$	$7,1 \pm 0,3^a$

X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη

¹Διαφορετικοί εκθέτες στις στήλες δείχνουν ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0,05$)

5.1.4.2. Μέγεθος λιποσφαιρίων

Στο Σχ. 5.3 παρουσιάζονται οι καμπύλες κατανομής μεγέθους λιποσφαιρίων των δειγμάτων PWC. Όλα τα δείγματα εμφάνισαν δίλοβες καμπύλες, καταδεικνύοντας δύο διακριτές ομάδες μεγεθών λιποσφαιρίων. Συγκεκριμένα, εμφάνισαν μία κύρια καμπύλη μεγέθους λιποσφαιρίων ($\approx 8-15 \mu\text{m}$), καθώς και μία διακριτή, μικρότερη καμπύλη σε μικρότερα μεγέθη ($\approx 1 \mu\text{m}$).

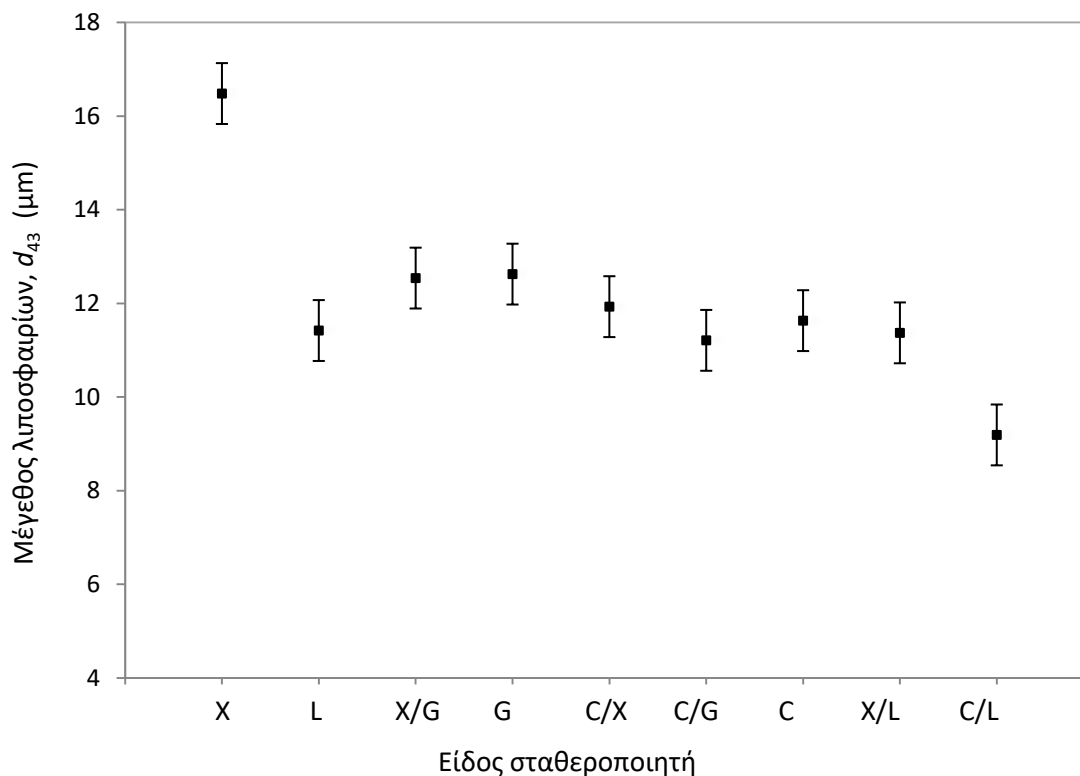


Σχ. 5.3. Καμπύλες κατανομής μεγέθους λιποσφαιρίων δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος (PWC). X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη.

Η κατανομή λιποσφαιρίων καθορίζεται από τους ρυθμούς με τους οποίους διαρρηγνύονται και κροκιδώνονται ή συγχωνεύονται κατά τη γαλακτωματοποίηση. Καθώς το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή δεν επηρέασε σε μεγάλο βαθμό την κατανομή λιποσφαιρίων, τα σχηματισθέντα λιποσφαίρια δημιουργήθηκαν σε παρόμοιες συνθήκες κατά τη θέρμανση υπό διάτμηση. Σχετικά με αυτό, η θερμοκρασία ή ο χρόνος σχηματισμού θερμικά σταθεροποιημένης μικτής πηκτής πρωτεϊνών ορού σε pH 5,0-5,5 δεν επηρεάζεται από τους προστιθέμενους σταθεροποιητές, όπως η ξανθάνη (Bertrand & Turgeon, 2007), το κόμμι χαρουπιού (Tavares & da Silva, 2003) ή η κ-καραγενάνη (Eleya & Turgeon, 2000) και λαμβάνει χώρα γύρω στους 80°C. Στα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος, η κατηγορία λιποσφαιρίων μικρού μεγέθους αντιστοιχεί σε μεμονωμένα λιποσφαίρια, ενώ η κατηγορία μεγαλύτερου μεγέθους αφορά είτε σε μερικώς συνενωμένα λιποσφαίρια, είτε σε κροκιδωμένα που σχηματίστηκαν μέσω πρωτεϊνών που είναι προσροφημένα σε διαφορετικά λιποσφαίρια (Sourd et al., 2003).

Το μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων, d_{43} (μm), των δειγμάτων της ομάδας PWC, φαίνεται στο Σχ. 5.4, ενώ οι παράμετροι $d_{0.1}$, $d_{0.5}$, $d_{0.9}$ και ο δείκτης διασποράς, $span$, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3. Η πλειονότητα των δειγμάτων είχε παρόμοιες τιμές διασποράς, από 1,38 έως 1,50, ενώ τα δείγματα L, C και X/L είχαν μεγαλύτερες και μη σημαντικές διαφορικές τιμές διασποράς, από 1,69 έως 1,75 ($p > 0,05$). Το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή είχε στατιστικά σημαντική επίδραση στο μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων d_{43} , όπου οι τιμές κυμάνθηκαν από 9,35 μm στο δείγμα C/L έως 16,48 μm στο δείγμα X ($p < 0,05$).

Τα υπόλοιπα δείγματα είχαν ενδιάμεσα και μη σημαντικά διαφορετικές τιμές $d_{0.5}$, $d_{0.9}$ και d_{43} ($p>0,05$), οπότε στην πλειονότητα των δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος υπήρχαν μεγάλα λιποσφαίρια παρόμοιου μεγέθους.



Σχ. 5.4. Μέγεθος λιποσφαιρίων, d_{43} (μm), των δειγμάτων PWC σε σχέση με το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή ή μειγμάτων αυτών (μέσοι όροι τριών επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασιζόμενα στην κοινή διακύμανση της ANOVA). X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη.

Πίνακας 5.3. Παράμετροι¹ κατανομής λιποσφαιρίων στα δείγματα PWC, σε σχέση με το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή.

Δείγμα	$d_{0.1}$ (μm)	$d_{0.5}$ (μm)	$d_{0.9}$ (μm)	Span (-)
X	$7,46 \pm 0,08^a$ ²	$14,08 \pm 0,14^a$	$27,95 \pm 0,42^a$	$1,38 \pm 0,01^b$
G	$5,58 \pm 0,42^b$	$11,42 \pm 0,30^b$	$21,49 \pm 0,61^b$	$1,39 \pm 0,03^b$
L	$3,22 \pm 0,42^d$	$10,29 \pm 0,85^b$	$20,55 \pm 1,51^b$	$1,69 \pm 0,09^a$
C	$3,64 \pm 0,15^d$	$10,30 \pm 0,46^b$	$21,63 \pm 0,79^b$	$1,75 \pm 0,03^a$
X/G	$5,46 \pm 0,15^b$	$11,18 \pm 0,20^b$	$21,53 \pm 0,47^b$	$1,44 \pm 0,01^b$
X/L	$3,74 \pm 0,14^d$	$10,54 \pm 0,66^b$	$21,60 \pm 0,62^b$	$1,70 \pm 0,06^a$
C/X	$5,39 \pm 0,16^b$	$10,55 \pm 0,38^b$	$20,73 \pm 0,51^b$	$1,45 \pm 0,04^b$
C/G	$4,66 \pm 0,24^c$	$10,13 \pm 0,47^b$	$19,57 \pm 1,24^b$	$1,47 \pm 0,08^b$
C/L	$3,83 \pm 0,16^d$	$8,34 \pm 0,34^c$	$16,35 \pm 0,33^c$	$1,50 \pm 0,04^b$

X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη

¹Μέσοι όροι τριών επαναλήψεων $\pm$ τυπική απόκλιση

²Διαφορετικοί εκθέτες στις στήλες δείχνουν ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ($p<0,05$)

Στο δείγμα Χ, που είχε τη μεγαλύτερη τιμή d_{43} , οι κατηγορίες και των μικρών αλλά και μεγαλύτερων λιποσφαιρίων μετατοπίστηκαν σε μεγαλύτερες διαμέτρους (όπως γίνεται φανερό από τιμές $d_{0.1}$ και $d_{0.9}$, αντίστοιχα), το οποίο δείχνει ότι τα λιποσφαίρια ήταν μεγαλύτερα από ότι στα υπόλοιπα δείγματα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι η ξανθάνη, ως μη προσροφητικός πολυσακχαρίτης (Bouyer et al., 2012) αναμένεται να μην παρουσιάσει επιφανειακή δραστηριότητα. Επιπροσθέτως, η ξανθάνη είναι γνωστό ότι προκαλεί εντονότερη κροκίδωση εκκένωσης, εξαιτίας του μεγάλου υδροδυναμικού της όγκου, οπότε και τείνει να αποκλειστεί από τα κενά μεταξύ λιποσφαιρίων (Euston et al., 2002) καθώς και της ραβδόμορφης δομής της, κάτι που πιθανώς επέτρεψε την κροκίδωση και συγχώνευση γειτονικών λιποσφαιρίων. Το παραπάνω φαινόμενο είναι πιθανόν να έλαβε χώρα, καθώς η προσρόφηση των πρωτεϊνών συμβαίνει ταχέως, αλλά η εκδίπλωση και αναδιάταξη στη διεπιφάνεια μπορεί να διαρκέσει κάποια λεπτά ή ώρες μέχρι να ολοκληρωθεί (Chen & Dickinson, 1993). Η μοριακή σύζευξη της ξανθάνης με άλλους πολυσακχαρίτες (δείγματα Χ/Γ, Χ/Λ) οδηγεί σε αυξημένη ευελιξία των συμπλεγμάτων (Higiro et al., 2006), άρα σε ελαττωμένη κροκίδωση εκκένωσης και μικρότερα λιποσφαίρια, όπως και παρατηρήθηκε.

Σχετικά με τα δείγματα με ενδιάμεσες τιμές λιποσφαιρίων ($d_{43}=11,05-13,54 \mu\text{m}$, Σχ. 5.4), τα κόμμεα γκουάρ και χαρουπιού δεν αλληλεπιδρούν με τις προσροφημένες πρωτεΐνες στη διεπιφάνεια, αλλά έχει αναφερθεί ότι επιδεικνύουν κάποια ασθενή και αναστρέψιμη επιφανειακή δραστηριότητα (Garti & Reichman, 1993, Dickinson, 2003) και σταθεροποιούν γαλακτώματα μέσω μηχανισμών στερεοχημικής σταθεροποίησης (Wu et al., 2009, Nor Hayati, 2009, Chung et al., 2013). Αντιθέτως, η ανιονική κ-καραγενάνη θεωρείται μη προσροφητική στη διεπιφάνεια (Bouyer et al., 2012), αλλά μπορεί να αλληλεπιδράσει άμεσα σε τις προσροφημένες πρωτεΐνες στην επιφάνεια των λιποσφαιρίων. Πιθανώς, κατά την εκδίπλωση που ακολουθεί την προσρόφηση των πρωτεϊνών ορού στην επιφάνεια των λιποσφαιρίων, εκτίθενται περισσότερες θετικά φορτισμένες περιοχές τους. Σε pH γύρω στο 5,0, έχει αναφερθεί ότι λαμβάνουν χώρα ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια μεταξύ της κ-καραγενάνης και των πρωτεϊνών γάλακτος (Stone & Nickerson, 2012, Cho et al., 2009, Dalglish, 2006, Gu et al., 2005) και αναμένεται να είναι πιο εκτεταμένες σε σχέση με αυτές μεταξύ ξανθάνης και πρωτεϊνών γάλακτος, καθώς η κ-καραγενάνη έχει υψηλότερη πυκνότητα φορτίου (de Jong & van de Velde, 2007). Αυτό πιθανώς οδήγησε σε αυξημένη άπωση μεταξύ των διεπιφανειακών υμενίων ή σε πυκνότερες σταθεροποιητικές στιβάδες γύρω από τα λιποσφαίρια (Stone & Nickerson, 2012) που προστάτευαν τα λιποσφαίρια από την κροκίδωση και συγχώνευση.

Στο δείγμα C/L, το οποίο είχε τη χαμηλότερη τιμή d_{43} , οι κατηγορίες και των μικρών αλλά και μεγαλύτερων λιποσφαιρίων μετατοπίστηκαν σε μικρότερες διαμέτρους και επιπλέον η κατανομή τους εμφάνισε μικρότερη διασπορά. Τα παραπάνω δείχνουν ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο σταθεροποιητών, αλλά και αυτών με τις προσροφημένες πρωτεΐνες, παρείχαν καλύτερη προστασία στα λιποσφαίρια έναντι της κροκίδωσης και συγχώνευσης. Εφόσον στα τελικά δείγματα, οι πολυσακχαρίτες σταθεροποιούν τις δομές μέσω της αύξησης του ιξώδους της υδατικής φάσης ή ακόμα και σχηματίζοντας πηκτή

(Bouyer et al., 2012), προκύπτει ότι στο δείγμα C/L, τα λιποσφαίρια ακινητοποιήθηκαν στη συνεργιστική πηκτή υψηλού ιξώδους που δημιουργήθηκε μεταξύ κ-καραγενάνης και κόμμεος χαρουπιού (Pinheiro et al., 2011), η οποία παρείχε τον πιο ικανό χωροταξικό διαχωρισμό των λιποσφαιρίων.

Σε συμφωνία με τα παραπάνω αποτελέσματα, ανάλογες δίλοβες κατανομές έχουν παρατηρηθεί σε γαλακτώματα (20% w/w) σταθεροποιημένα από προθερμασμένες (στους 80°C επί 30 min) πρωτεΐνες ορού (12% w/w) (Ruffin et al., 2014), σε γαλακτώματα (20% w/w) σταθεροποιημένα από συσσωματωμένες πρωτεΐνες γάλακτος (4% w/w) στους 55°C (Euston & Hirst, 1999) και σε θερμικά επεξεργασμένα (στους 90°C επί 30 min) γαλακτώματα (30% w/w) σταθεροποιημένα από πρωτεΐνες ορού (3% w/w) (Ye & Taylor, 2009). Επιπροσθέτως, δίλοβες κατανομές έχουν αναφερθεί και σε ανακατεργασμένα τυριά (Chen & Liu, 2012, Lee et al., 2004), σε παστεριωμένα γαλακτώματα (9% έλαιο) σταθεροποιημένα από WPI (3% w/w) (Sourdet et al., 2002) και σε θερμικά επεξεργασμένα (στους 121°C επί 16 min) γαλακτώματα (4% w/w) σταθεροποιημένα από υδρολυμένες πρωτεΐνες ορού (4%) με προστιθέμενους σταθεροποιητές (ξανθάνη και κόμμι γκουάρ, 0,8% w/w) (Ye & Singh, 2006). Σε μοντέλα ανακατεργασμένων τυριών με προσθήκη αμύλου, οι τιμές d_{43} κυμάνθηκαν από 1 έως 10 μm (Trivedi et al., 2008). Σε γαλακτώματα και σε πηκτές γαλακτώματος σταθεροποιημένες από θερμικά επεξεργασμένες πρωτεΐνες ορού, η μέση διάμετρος d_{43} βρέθηκε ίση με 20 και 9,5 μm , αντίστοιχα (Ruttarattanamongkol et al., 2015, Ruffin et al., 2014).

5.1.4.3. Απελευθέρωση λίπους

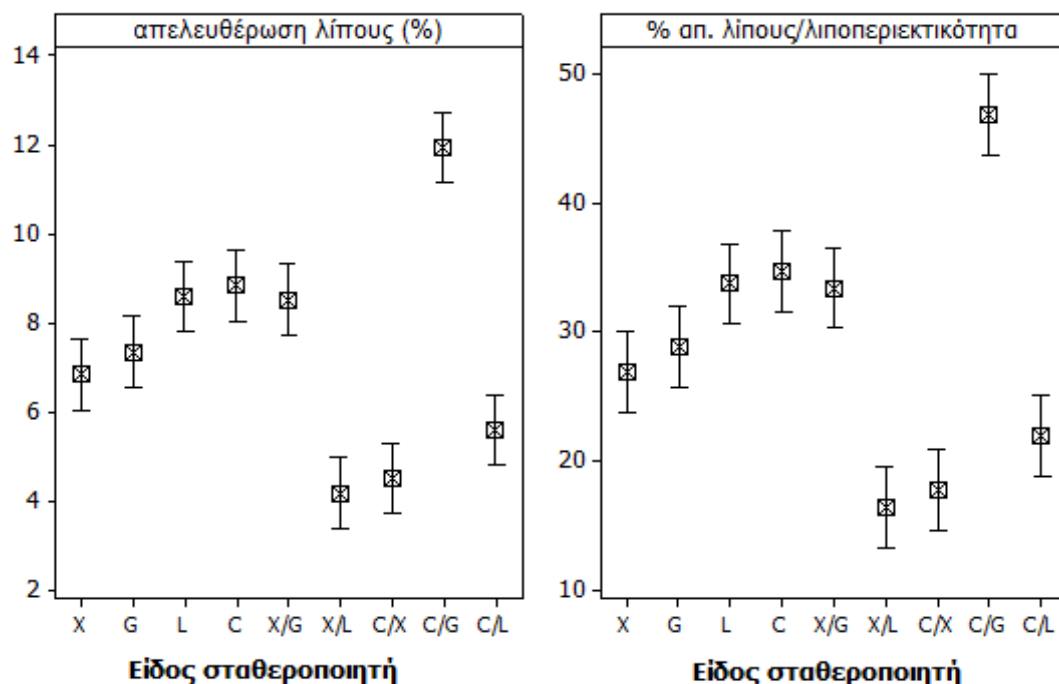
Η απελευθέρωση λίπους είναι η τάση διαχωρισμού υγρού λίπους από δείγμα τηγμένου τυριού και η συσώρευσή του ως θυλάκων λίπους. Το λίπος αυτό απελευθερώνεται κατά τις συνθήκες αυξημένης καταπόνησης (pH 2, θέρμανση και φυγοκέντρηση) των δειγμάτων και έχει θεωρηθεί πως αποτελεί μέτρο του βαθμού γαλακτωματοποίησης του λίπους (Kinstedt & Fox, 1991). Η εκτεταμένη συγχώνευση και ρήξη των λιποσφαιρίων συμβάλλει στο σχηματισμό ελεύθερου λίπους και ο προσδιορισμός αυτής της ιδιότητας μπορεί να αποτελέσει ένδειξη της σταθερότητας των γαλακτωμάτων κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Ωστόσο, έχει αναφερθεί ότι αυτή η ποσοτική μέθοδος για τον προσδιορισμό του ελεύθερου λίπους, καθώς αντανακλά ιδιότητες που σχετίζονται με τη θέρμανση, δεν μπορεί να εξαγάγει το λίπος που είναι σε γαλακτωματοποιημένη από τις πρωτεΐνες μορφή στο τυρί (Rowney et al., 1999). Δεδομένου ότι πρόκειται για μια επιταχυνόμενη δοκιμή συγχώνευσης λιποσφαιρίων, δεν συσχετίζεται άμεσα με τη διάρκεια ζωής γαλακτωμάτων σε συνθήκες περιβάλλοντος (Dickinson, 1989). Εντούτοις, μπορεί να θεωρηθεί ως μέτρο σταθερότητας γαλακτωμάτων κάτω από έντονες συνθήκες καταπόνησης (θέρμανση, φυγοκέντρηση).

Οι διαφορετικοί πολυσακχαρίτες που προστέθηκαν στα δείγματα PWC αναμένεται να συμπεριφερθούν ως σταθεροποιητές γαλακτώματος, σχηματίζοντας ιξώδη πλέγματα ή πηκτές στην υδατική φάση (Dickinson, 2012), που είναι θερμικά αναστρέψιμα (Pinheiro et al., 2011). Ο ρυθμός συγχώνευσης των σταγονιδίων λίπους είναι γενικά ελαττωμένος σε

πηκτές γαλακτωμάτων (Ye et al., 2004). Ωστόσο, είναι επιθυμητή μια μικρή ποσότητα ελεύθερου λίπους από διεπιφάνειες που εν μέρει διαρρηγνύονται με την πάροδο του χρόνου, καθώς μπορεί να υποβοηθήσει την επαλειψιμότητα ή την ικανότητα τήξης των ανακατεργασμένων τυριών (Everett & Auty 2008). Ο σχηματισμός ελεύθερου λίπους αναμένεται να υποβοηθείται από την τήξη της δομής των τελικών δειγμάτων.

Η μακροσκοπική εξέταση των δειγμάτων PWC έδειξε ότι τα δείγματα X, G, L, X/G και C/X ήταν ομοιογενή, σταθερά, όσον αφορά στο διαχωρισμό λίπους και κανένα δεν παρουσίασε συναίρεση, αποβολή λίπους ή άλλα εμφανή ελαττώματα. Ωστόσο, τα δείγματα C, C/G, C/L και X/L ήταν λιγότερο ομοιογενή και είχαν μερικό διαχωρισμό λίπους και νερού, τα οποία ήταν εμφανή ως ξεχωριστά σταγονίδια στην επιφάνεια και στη μάζα των δειγμάτων.

Στο Σχ. 5.5 φαίνονται τα αποτελέσματα της απελευθέρωσης λίπους, εκφρασμένα ως ποσοστό των δειγμάτων (w/w) και ως ποσοστό της λιποπεριεκτικότητας των δειγμάτων (w/w). Προέκυψε ότι η απελευθέρωση λίπους επηρεάστηκε από το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή ή μειγμάτων αυτών ($p < 0,05$).



Σχ. 5.5. Αποτελέσματα απελευθέρωσης λίπους (%) και απελευθέρωσης λίπους/ λιποπεριεκτικότητα (%) των δειγμάτων PWC, σε σχέση με το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή ή μειγμάτων αυτών (μέσοι όροι τριών επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασισμένα στην κοινή διακύμανση της ANOVA). X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη.

Και οι τέσσερις σταθεροποιητές που χρησιμοποιήθηκαν μεμονωμένα έδωσαν παρόμοιες ενδιάμεσες τιμές απελευθέρωσης λίπους (6,88-8,83%). Ελαφρώς χαμηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν στο δείγμα X σε σύγκριση με τους άλλους μεμονωμένους σταθεροποιητές, επειδή το κόμμι ξανθάνης έχει αποδειχθεί ότι σταθεροποιεί τις δομές γαλακτώματος που περιέχουν πρωτεΐνες γάλακτος, λόγω του σχηματισμού ενός πλέγματος συσσωματωμένων σταγονιδίων που προσομοιάζει με πηκτή (Sun et al., 2007, Dickinson, 2003). Επιπλέον, η

ξανθάνη έχει την ικανότητα να διατηρεί το ιξώδες της κατά τη διάρκεια μεταβολών θερμοκρασίας σε αντίθεση με άλλους σταθεροποιητές (Habibi & Khosravi-Darani, 2017). Συγκεκριμένα, οι υδατικές πηκτές κόμμεος ξανθάνης (1% w/w) έχουν βρεθεί ότι είναι ανθεκτικές στη θέρμανση (τήξη περίπου στους 65°C) (Pinheiro et al., 2011), γεγονός που θα εμπόδιζε το σχηματισμό ελεύθερου λίπους στα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος. Επιπροσθέτως, έχει αναφερθεί ότι η ξανθάνη παραμένει σταθερή σε τιμές pH 1 έως 13, δηλαδή τόσο σε όξινο όσο και σε αλκαλικό περιβάλλον (Katzbauer, 1998). Σε γαλακτώματα σταθεροποιημένα από πρωτεΐνες ορού που περιείχαν ξανθάνη βρέθηκε ότι τα μεγαλύτερα λιποσφαίρια δεν οδήγησαν σε ταχύτερο διαχωρισμό φάσεων, εξαιτίας της ακινητοποίησης των διασπαρμένων σταγονιδίων ελαίου σε αδύναμο πλέγμα που προσομοιάζε πηκτή (Sun et al., 2007).

Αποκλίσεις παρατηρήθηκαν στα δείγματα με μείγματα σταθεροποιητών, όπου λαμβάνουν χώρα περισσότερες αλληλεπιδράσεις. Τα δείγματα X/L, C/L και C/X είχαν τις χαμηλότερες τιμές απελευθέρωσης λίπους (4,17-5,58%). Τα δείγματα που περιείχαν αυτά τα μείγματα σταθεροποιητών φαίνεται ότι παρείχαν το ισχυρότερο μακρομοριακό φράγμα στη διεπιφάνεια (Dickinson, 2003), που προέκυψε από την ενισχυμένη γαλακτωματοποίηση και τη σταθεροποίηση σε πυκνή φάση. Σε σχέση με τα δείγματα με τους αντίστοιχους σταθεροποιητές που προστίθενται μεμονωμένα, οι παρατηρούμενες χαμηλότερες τιμές στο δείγμα X/L μπορούν να αποδοθούν στη διαμοριακή αλληλεπίδραση μεταξύ της ξανθάνης και των μη υποκατεστημένων τμημάτων του σκελετού μαννάνης του κόμμεος χαρουπιού, οδηγώντας στο σχηματισμό συνεργιστικής πηκτής κατά την ψύξη (Khouryieh et al., 2015, Renou et al., 2013, Pinheiro et al., 2011). Οι πηκτές αυτές έχουν βρεθεί ότι είναι πιο σταθερές κατά τη θέρμανση από τις πηκτές των αντίστοιχων πολυσακχαριτών όταν προστίθενται μεμονωμένα (Coretti et al., 1997). Ομοίως, στο δείγμα C/L, ο συνδυασμός της αλληλεπίδρασης των διπλών ελίκων της κ-καραγενάνης με τις μη υποκατεστημένες με γαλακτόζη περιοχές της μαννάνης (κύριας αλυσίδας) του κόμμεος χαρουπιού (Dea et al., 1972) και της πιθανής ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης της κ-καραγενάνης με τις πρωτεΐνες ορού στη διεπιφάνεια (Stone & Nickerson, 2012, Gu et al., 2005), ενίσχυσε τη σταθερότητα των λιποσφαιρίων έναντι τη διάρρηξης κατά τη φυγοκέντρηση. Στο δείγμα C/X, η μειωμένη ικανότητα σχηματισμού ελεύθερου λίπους μπορεί να αποδοθεί στις αλληλεπιδράσεις διαχωρισμού μεταξύ των πολυσακχαριτών και στις ανεξάρτητες αλληλεπιδράσεις τους με τις πρωτεΐνες ορού. Εφόσον η ξανθάνη και η κ-καραγενάνη είναι αμφότεροι ανιονικοί πολυσακχαρίτες και κ-καραγενάνη αλληλεπιδρά με τις πρωτεΐνες γάλακτος πιο έντονα από ότι η ξανθάνη (Dickinson, 2003), η τελευταία πιθανώς εκροφάται κατά προτίμηση στον κύριο υδατικό όγκο (Benichou et al., 2007). Αυτό επιτρέπει τον αυξημένο αποτελεσματικό όγκο της κ-καραγενάνης να συσσωματωθεί ή ακόμη και να συνδεθεί μερικώς με τα σταθεροποιημένα από τις πρωτεΐνες ορού λιποσφαίρια και να σχηματίσει αρνητικά φορτισμένα συσσωματώματα (Gu et al., 2005), αυξάνοντας έτσι την ακαμψία του υμενίου γύρω από τα λιποσφαίρια (Benichou et al., 2007). Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι το μείγμα ξανθάνης/καραγενάνης οδήγησε σε δείγματα απομίμησης τυριού

τύπου Mozzarella με μεγαλύτερους χρόνους προς τήξη από ότι τα μείγματα του κόμμεος χαρουπιού με ξανθάνη ή καραγενάνη (Jana et al., 2010).

Στο δείγμα Χ/Γ παρατηρήθηκαν υψηλότερες τιμές απελευθέρωσης λίπους από ότι στο δείγμα Χ, ίσες με αυτές του δείγματος Γ. Η συνέργεια μεταξύ της ξανθάνης και του κόμμεος γκουάρ, μέσω ενδομοριακών συνδέσεων της ξανθάνης και των μη ή ελαφρά υποκατεστημένων με γαλακτόζη περιοχών της μαννάνης (Morris et al., 1980) αναμένεται να οδηγήσει σε πιο ιξώδη δείγματα. Κάτι τέτοιο θα παρείχε ενίσχυση της στερεοχημικής σταθεροποίησης των λιποσφαιρίων (Khouryieh et al., 2015), αλλά δεν παρατηρήθηκε. Αρχικά, δεν μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα να έχουν παρεμποδιστεί οι έντονες ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις των πολυσακχαριτών από τη συγκέντρωση άλατος (Khouryieh et al., 2007) στα δείγματα (ίση με 1%). Επιπροσθέτως, τα δείγματα που περιέχουν τέτοια μείγματα μπορεί να έχουν βελτιωμένη ικανότητα τήξης. Έχει αναφερθεί ότι τα υδατικά μείγματα ξανθάνης/κόμμεος γκουάρ (ολική συγκέντρωση 1% w/w) είναι λιγότερο ανθεκτικά στη θέρμανση (τήξη στους 32,5°C) σε σύγκριση με πηκτές καθαρής ξανθάνης σε αντίστοιχη συγκέντρωση (τήξη στους 65,0°C) (Pinheiro et al., 2011). Η παραπάνω διαφορές ανάγονται στη μεγαλύτερη ευκαμψία της ξανθάνης που προκαλείται από τη μοριακή δέσμευσή της με το κόμμι γκουάρ (Khouryieh et al., 2007), οπότε αυτή έχει μειωμένη ικανότητα δομικής σταθεροποίησης.

Οι υψηλότερες τιμές απελευθέρωσης λίπους παρατηρήθηκαν στο δείγμα C/G, πιθανώς λόγω του συνδυασμού της μειωμένης ακαμψίας της μεμβράνης γύρω από τα λιποσφαίρια και της περισσότερο ανοικτής (πορώδους) δομής. Έχει αναφερθεί ότι τα μείγματα κ-καραγενάνης με κόμμι γκουάρ παρουσιάζουν μικρότερη συνέργεια από αυτά με κόμμι χαρουπιού (Pinheiro et al., 2011, Murayama et al., 1995), κάτι που παρατηρήθηκε και στα δείγματα της παρούσας έρευνας (παρ. 5.1.5). Σε μικτές πηκτές κ-καραγενάνης/γαλακτομαννανών, οι πηκτές με κόμμι γκουάρ βρέθηκαν να έχουν μεγαλύτερο μέγεθος πόρων και ήταν ασθενέστερες με περισσότερο τραχιά δομή, σε σύγκριση με αυτές με κόμμι χαρουπιού. Επιπροσθέτως, έχει βρεθεί ότι τα υδατικά μείγματα κ-καραγενάνης/κόμμεος γκουάρ (1% w/w) τήκονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (35°C) από ότι τα μείγματα κ-καραγενάνης/κόμμεος χαρουπιού (45°C) (Pinheiro et al., 2011) και γίνονται εξαιρετικά μαλακές στους 40°C (Murayama et al., 1995). Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και σε άλλες έρευνες (Fernandes et al., 1992). Η μοριακή σύζευξη της κ-καραγενάνης με το κόμμι γκουάρ πιθανώς αύξησε τη μοριακή ευελιξία της κ-καραγενάνης, κάτι το οποίο θα είχε ως συνέπεια τη μεταπήδησή της στη διαμόρφωση έλικας σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Σε σχετική έρευνα για τη σταθερότητα γαλακτωμάτων με καραγενάνη έχει αναφερθεί ότι η διαμόρφωση της καραγενάνης σε έλικα καθορίζει το αν θα υπάρξουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με τις πρωτεΐνες ορού στη διεπιφάνεια και προσδίδει σταθερότητα στο γαλάκτωμα (Gu et al., 2005). Τέλος, το κόμμι γκουάρ και η καραγενάνη είναι ασταθή σε υψηλές θερμοκρασίες και pH<3,5 ή 4,3, λόγω αποπολυμερισμού και αυτοϋδρόλυσης, αντίστοιχα (Phillips & Williams, 2009). Τα παραπάνω εξηγούν το παρατηρούμενο στο δείγμα C/G ασθενέστερο μακρομοριακό

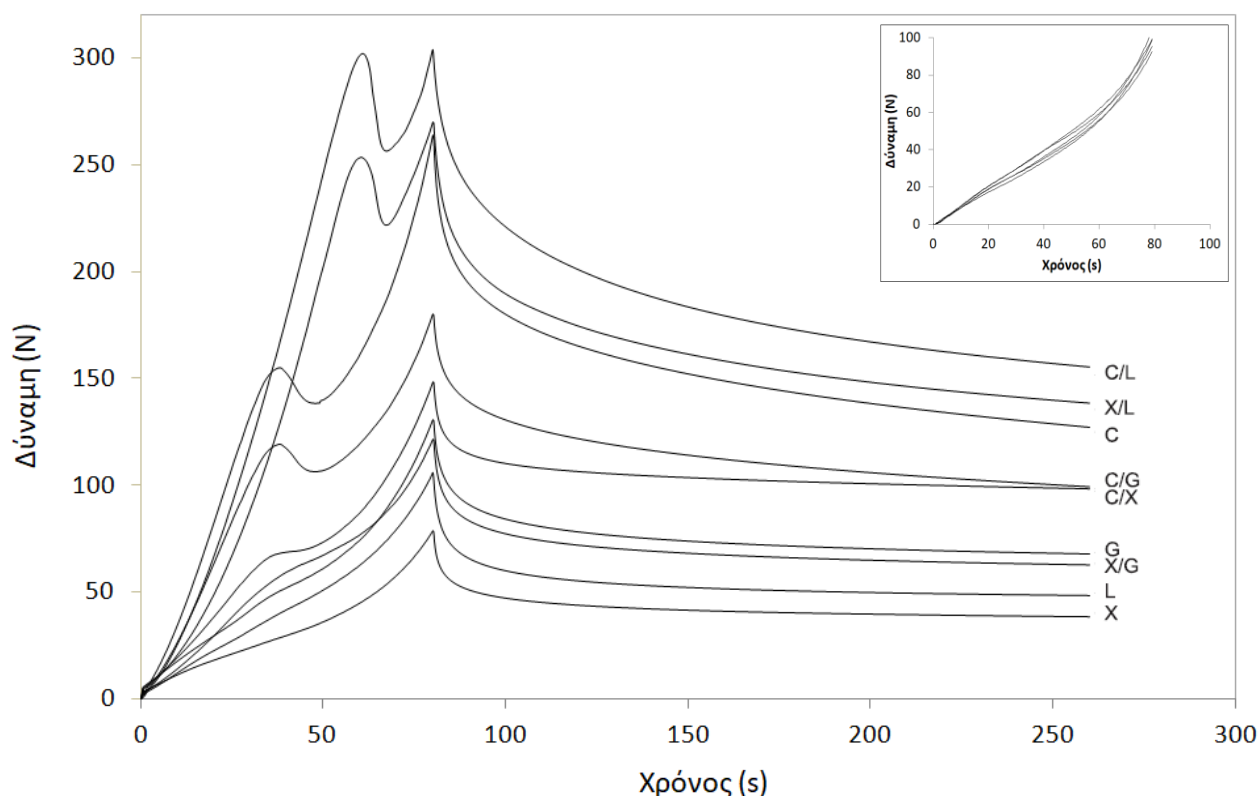
φράγμα στη διεπιφάνεια (Dickinson, 2003), όπου τα λιποσφαίρια διαρρηγνύονται ή συσσωματώνονται ευκολότερα κατά τη διάρκεια της τήξης και της φυγοκέντρωσης.

Ωστόσο, το δείγμα C/G δεν είχε τις υψηλότερες τιμές μεγέθους λιποσφαιρίων (d_{32}) (παρ. 5.1.4.2), διότι, όπως προσδιορίστηκε με τεχνικές σκέδασης φωτός λέιζερ σε παρόμοια μικτά γαλακτώματα, η κροκίδωση που προκαλείται από το κόμμι γκουάρ είναι ασθενής και σε μεγάλο βαθμό αναστρέψιμη (Neirynck et al., 2007). Επομένως, φαίνεται ότι τα κροκιδωμένα λιποσφαίρια του δείγματος C/G εύκολα διαχωρίστηκαν υπό διάτμηση κατά τη διάρκεια των μετρήσεων μεγέθους λιποσφαιρίων.

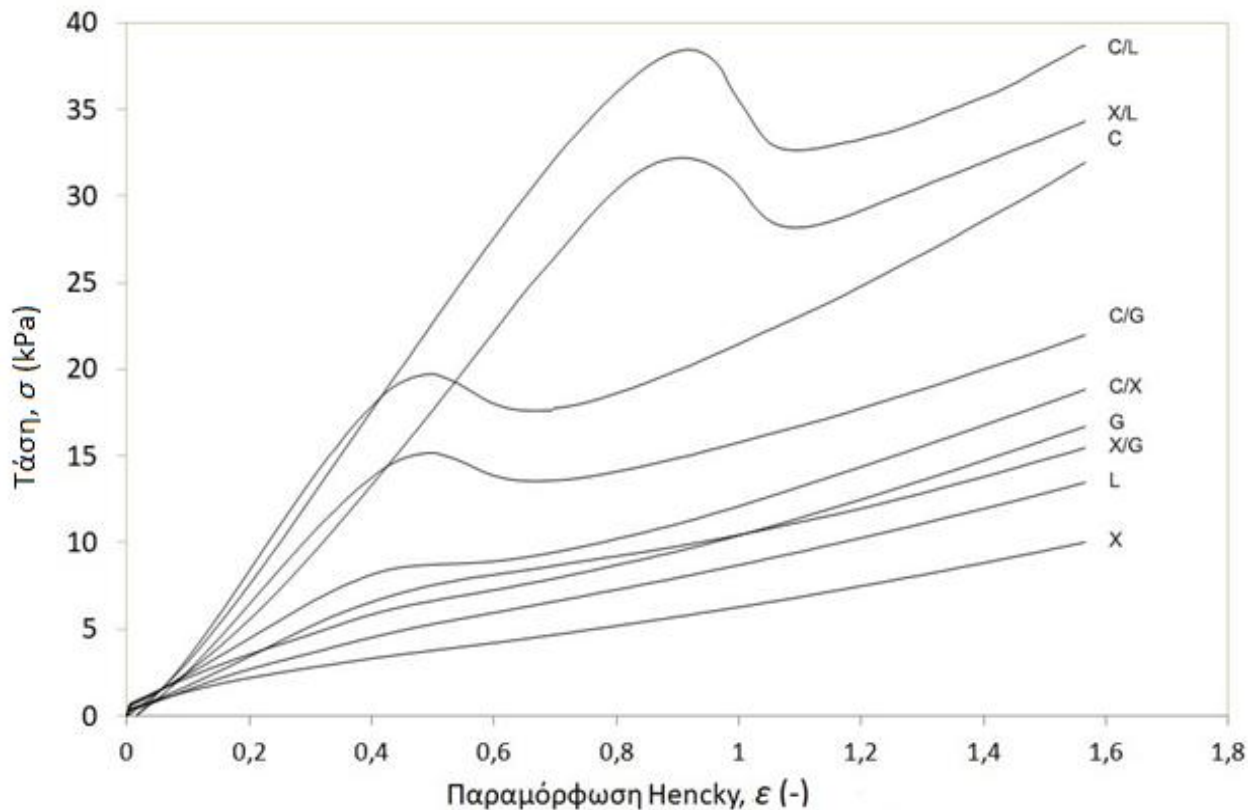
5.1.5. Ρεολογικές ιδιότητες και ιδιότητες υφής δειγμάτων μεταβαλλόμενου σταθεροποιητή

5.1.5.1. Ρεολογικές ιδιότητες

Κατά τη δοκιμή λιπαινόμενης συμπιεστής ροής, τα δείγματα PWC συμπίεστηκαν κατά 80% και ακολούθησε χαλάρωση τάσης επί 3 min. Οι καμπύλες δύναμης-χρόνου και τάσης-παραμόρφωσης Hencky των δειγμάτων φαίνονται στο Σχ. 5.6 και στο Σχ. 5.7, αντίστοιχα. Τα δείγματα παρουσίασαν διαφορετική συμπεριφορά κατά τη συμπίεση σε παραμόρφωση 80%, καθώς οι καμπύλες διαφοροποιούνται σαφώς από τη μορφή τους.



Σχ. 5.6. Καμπύλες δύναμης-χρόνου των δειγμάτων PWC σε σχέση με το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή ή μειγμάτων αυτών, κατά τη διάρκεια της δοκιμής λιπαινόμενης συμπιεστής ροής (συμπίεση μέχρι παραμόρφωση 80% με ταχύτητα συμπίεσης 6 mm/min και επακόλουθη χαλάρωση τάσης επί 3 min). Οι τιμές των καμπυλών αποτελούν τους μέσους όρους έξι (6) επαναλήψεων. Χ: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη. Το ενσωματωμένο γράφημα δείχνει τις επαναλήψεις του ίδιου δείγματος (L), για να δοθεί η εκτίμηση της επαναληψιμότητας.



Σχ. 5.7. Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης Hencky των δειγμάτων PWC σε σχέση με το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή ή μειγμάτων αυτών, κατά τη διάρκεια της δοκιμής λιπαινόμενης συμπίεσης ροής (συμπίεση μέχρι παραμόρφωση 80% με ταχύτητα 6 mm/min). Οι τιμές των καμπυλών αποτελούν τους μέσους όρους έξι (6) επαναλήψεων. X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη.

Από το αρχικό τμήμα συμπίεσης των καμπυλών του Σχ. 5.6 προσδιορίστηκε η σκληρότητα σε παραμόρφωση 25%, $H_{25\%}$, ενώ από το αντίστοιχο τμήμα των καμπυλών του Σχ. 5.7 προσδιορίστηκαν οι ρεολογικές παράμετροι E , σ_f , ε_f , $\sigma_{app@2mm}$. Η παράμετρος $\sigma_{app@3min}$ προσδιορίστηκε από το επακόλουθο τμήμα χαλάρωσης. Οι παραπάνω ρεολογικές παράμετροι συνοψίζονται στον Πίνακα 5.4, όπου φαίνεται ότι όλες οι ρεολογικές παράμετροι είχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους ($p < 0,05$).

Όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας, E , το οποίο αποτελεί μέτρο της ακαμψίας ή της ύπαρξης δομικού δικτύου (Corradini & Peleg, 2000), οι τιμές του προσδιορίστηκαν σε χαμηλές παραμορφώσεις (<5%) που αντιστοιχούν στο αρχικό τμήμα των καμπυλών τάσης-παραμόρφωσης (Σχ. 5.7). Σε αυτήν τη γραμμική ελαστική περιοχή, στην οποία οι δεσμοί μεταξύ των δομικών στοιχείων διασπώνται κατά τη διάρκεια της συμπίεσης και επανασχηματίζονται πλήρως κατά την αποσυμπίεση, τα δείγματα είχαν τιμές E που κυμάνθηκαν από 11,0 έως 21,26 kPa.

Πίνακας 5.4. Ρεολογικές παράμετροι¹ των δειγμάτων PWC με προσθήκη διαφορετικών σταθεροποιητών ή μειγμάτων αυτών κατά τη λιπαινώμενη συμπίεσή ροή (ταχύτητα συμπίεσης 6 mm/min).

Δείγ- μα	<i>E</i> (kPa)	<i>H</i> _{25%} (N)	σ_f (kPa)	ε_f (-)	$\sigma_{app@2mm}$ (kPa)	$\sigma_{app@3min}$ (kPa)
X	11,00 ± 0,50 ^{e 2}	18,68 ± 0,86 ^f	-	-	9,84 ± 0,23 ^g	4,78 ± 0,16 ^g
G	16,13 ± 2,31 ^{bcd}	29,98 ± 3,53 ^{de}	-	-	16,54 ± 1,34 ^e	8,33 ± 0,72 ^e
L	13,17 ± 1,45 ^{de}	24,10 ± 2,04 ^{ef}	-	-	13,34 ± 0,47 ^f	6,02 ± 0,31 ^f
C	20,95 ± 1,95 ^a	94,85 ± 4,82 ^a	20,40 ± 0,65 ^c	0,49 ± 0,02 ^c	34,72 ± 1,45 ^b	17,16 ± 1,67 ^c
X/G	12,46 ± 1,30 ^e	34,05 ± 2,28 ^d	-	-	15,39 ± 0,88 ^{ef}	7,96 ± 0,27 ^e
X/L	13,80 ± 1,48 ^{cde}	57,78 ± 2,56 ^c	34,47 ± 1,22 ^b	0,97 ± 0,03 ^a	36,10 ± 1,22 ^b	18,95 ± 1,01 ^b
C/X	16,31 ± 2,15 ^{bc}	51,03 ± 9,74 ^c	-	-	19,45 ± 1,34 ^d	12,74 ± 0,53 ^d
C/G	18,88 ± 1,33 ^{ab}	75,37 ± 3,19 ^b	15,07 ± 0,17 ^d	0,50 ± 0,01 ^c	23,46 ± 1,11 ^c	12,53 ± 0,36 ^d
C/L	21,26 ± 1,48 ^a	87,18 ± 4,32 ^a	37,62 ± 0,72 ^a	0,93 ± 0,04 ^b	39,10 ± 0,68 ^a	20,45 ± 0,71 ^a

X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη

E: Μέτρο ελαστικότητας (Cavallieri & Cunha, 2009), *H*_{25%}: Σκληρότητα σε παραμόρφωση 25%, σ_f : Τάση θραύσης, ε_f : Παραμόρφωση κατά τη θραύση (Cavallieri & Cunha, 2009), $\sigma_{app@2mm}$: Φαινομενική τάση στο τέλος της συμπίεσης (στα 2 mm), $\sigma_{app@3min}$: Φαινομενική τάση στο τέλος της χαλάρωσης, έπειτα από 3 min (Corradini & Peleg, 2005)

¹Μέσοι όροι έξι επαναλήψεων ± τυπική απόκλιση

²Διαφορετικοί εκθέτες στις στήλες δείχνουν ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0,05$)

Γενικά, τα δείγματα μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: δείγματα χωρίς κ-καραγενάνη (X, G, L, X/G, X/L) που παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές *E* (11,00-16,13 kPa) και εκείνα με κ-καραγενάνη (C, C/X, C/G, C/L) που είχαν υψηλότερες τιμές *E* (16,31-21,26 kPa). Η ξανθάνη, μεμονωμένη καθώς και σε μείγματα με κόμμι γκουάρ έδωσε τα περισσότερα εύκαμπτα δείγματα (X, X/G) ($p < 0,05$). Το ανωτέρω γεγονός μπορεί να οφείλεται στο ότι η ξανθάνη, όταν περιέχεται σε αυξημένες συγκεντρώσεις, ελαττώνει την ικανότητα των πρωτεϊνών ορού να αλληλεπιδράσουν και να δημιουργήσουν άκαμπτο πλέγμα σε pH κοντά στο 5,5 (Bertrand & Turgeon, 2007, Sanchez et al., 1997). Αυτό έχει αποδοθεί στη στερεοχημική αναστολή των συγκρούσεων μεταξύ των πρωτεϊνικών σωματιδίων κατά το σχηματισμό πηκτής υπό διάτμηση (Walkenström et al., 1999). Τα ανωτέρω υποστηρίζονται από το γεγονός ότι, απουσία πρόσθετων πρωτεϊνών ορού, η ξανθάνη σχημάτισε αιωρήματα και γαλακτώματα με υψηλότερο συντελεστή συνεκτικότητας, *k*, από εκείνα που παρήχθησαν από τα κόμμεα γκουάρ και χαρουπιού (Chatziantoniou et al., 2013) (παρ. 5.2.3.1).

Όσον αφορά στο δείγμα X/G, η χαμηλή τιμή του E υποδεικνύει ότι οποιαδήποτε συνέργεια μεταξύ της ξανθάνης και του κόμμεος γκουάρ δεν ήταν εμφανής σε χαμηλές παραμορφώσεις. Επίσης, καμία έντονη αλληλεπίδραση δεν παρατηρήθηκε μεταξύ κ-καραγενάνης και κόμμεος γκουάρ στο δείγμα C/G. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι για τη συμπεριφορά των μικτών πηκτών ξανθάνης/γαλακτομαννάνης στη γραμμική περιοχή, κυρίως υπεύθυνη έχει αποδειχθεί ότι είναι η ξανθάνη (van Vliet, 1996), ενώ αντίστοιχα για τις μικτές πηκτές κ-καραγενάνης/κόμμεος γκουάρ κυρίως υπεύθυνη είναι η κ-καραγενάνη (Fernandez, Gonçaves & Doublier, 1991). Ανταγωνισμός παρατηρείται μεταξύ της κ-καραγενάνης και της ξανθάνης στο δείγμα C/X, που οφείλεται σε διαχωριστικές αλληλεπιδράσεις των δύο ανιονικών πολυσακχαριτών και την ανταγωνιστική ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση αυτών με τις πρωτεΐνες γάλακτος (Stone & Nickerson, 2012, Le & Turgeon, 2015). Η κ-καραγενάνη μεμονωμένα και σε μείγματα με κόμμι χαρουπιού σχημάτισε τα περισσότερα άκαμπτα δείγματα (C και C/L) ($p < 0,05$), γεγονός που μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην ικανότητα της κ-καραγενάνης να ενισχύει το σχηματισμό πηκτής από τις πρωτεΐνες ορού σε $pH \approx 5,0$ (Gustaw & Mleko, 2003, Eleya & Turgeon, 2000). Επίσης, οφείλεται στην ικανότητά της να σχηματίζει ισχυρές πηκτές κατά την ψύξη (Bouyer et al., 2012, Saha & Bhattacharya, 2010, Arda et al., 2009) μέσω αυτοοργάνωσης δια του σχηματισμού διπλών ελίκων μεταξύ των περιοχών σπειρών δύο γειτονικών μορίων του πολυσακχαρίτη. Οι διπλές έλικες στη συνέχεια συναθροίζονται για να σχηματίσουν ένα τρισδιάστατο πλέγμα (Arda et al., 2009). Επιπροσθέτως, το υψηλό μέτρο ελαστικότητας οφείλεται και στην ικανότητα της να σχηματίζει σύμπλοκα με τις πρωτεΐνες ορού (Stone & Nickerson, 2012). Στα δείγματα X/L και C/L ήταν εμφανής η συνέργεια μεταξύ του κόμμεος χαρουπιού και της ξανθάνης ή της κ-καραγενάνης, αντίστοιχα (Renou et al., 2013, Dea et al., 1972), δεδομένου ότι οι τιμές E ήταν υψηλότερες από τις αναμενόμενες, δηλαδή υψηλότερες από τις μέσες τιμές E που προκύπτουν από τις τιμές E των δειγμάτων με τους αντίστοιχους σταθεροποιητές μεμονωμένα.

Η σκληρότητα $H_{25\%}$ παρουσίασε παρόμοια συμπεριφορά με το μέτρο ελαστικότητας E . Σε παραμόρφωση 25%, δηλαδή πριν από ενδεχόμενη θραύση των δειγμάτων, η ξανθάνη προσέδωσε τη χαμηλότερη σκληρότητα (18,7 N), ενώ τα δείγματα C και C/L έδειξαν τις υψηλότερες τιμές σκληρότητας, στατιστικά ίσες μεταξύ τους (95 και 87 N, αντίστοιχα). Σε παραμόρφωση 25%, συνέργεια εμφανίζεται μεταξύ και των δύο γαλακτομαννάνων με τους ανιονικούς πολυσακχαρίτες, η οποία είναι ισχυρότερη στη περίπτωση του κόμμεος χαρουπιού. Ανταγωνισμός παρατηρείται μεταξύ των ανιονικών πολυσακχαριτών στο δείγμα C/X.

Τα δείγματα X, G, L, X/G και C/X δεν υπέστησαν εμφανή θραύση κατά τη συμπίεση (Σχ. 5.7), αφού οι καμπύλες συμπίεσής τους είχαν ομαλά προφίλ (X, G, L) ή σχεδόν ομαλά προφίλ (X/G, C/X) χωρίς σαφή σημεία θραύσης. Δεδομένου ότι αυτά τα δείγματα εμφάνισαν επίσης χαμηλότερες τιμές τάσης, φαίνεται ότι δεν έχουν πυκνά δομικά πλέγματα και μπορούν να περιγραφούν ως αδύναμες πηκτές. Δηλαδή, σε όλη τη μη γραμμική παραμόρφωση (έως 80%), οι δεσμοί μεταξύ των δομικών στοιχείων μπορούσαν να διασπαστούν εύκολα και σταδιακά και το υλικό να ρέει. Στα παραπάνω δείγματα, τα

συσσωματώματα πρωτεϊνών ορού πιθανώς σχημάτισαν δομή που αποτελείται από περίπου σφαιρικά σωματίδια με μειωμένη συνδεσιμότητα, τα οποία κατά τη συμπίεση διασκορπίζονται και προσανατολίζονται προς την κατεύθυνση της ροής (Moakes et al., 2015). Οι σταθεροποιητές που χρησιμοποιήθηκαν στα παραπάνω δείγματα φαίνεται ότι υποστηρίζουν το πρωτεϊνικό πλέγμα χωρίς να σχηματίζουν ισχυρό πλέγμα πολυσακχαρίτη. Στην περίπτωση των γαλακτομαννανών, οι διαχωριστικές αλληλεπιδράσεις τους με τις πρωτεΐνες ορού οδηγούν σε διαχωρισμό μικροφάσεων, ωστόσο προκαλούν ενίσχυση των επιμέρους μακρομοριακών φάσεων λόγω της χωροταξικής τους συμπύκνωσης (Fitzsimons et al., 2008, Tavares & da Silva, 2003, Turgeon & Beaulieu, 2002), καθώς η προσθήκη τους οδηγεί στο σχηματισμό αυτοστηριζόμενων πηκτών. Ομοίως, έχει βρεθεί ότι το πρωτεϊνικό πλέγμα μαλακών παστεριωμένων τυροκομικών προϊόντων αποτελείται κυρίως από μεμονωμένα σωματίδια, χωρίς να αποκλείεται η παρουσία πρωτεϊνικών νηματίων (protein strands) (Guinee et al., 2004). Έχει αναφερθεί ότι σε θερμικά σταθεροποιημένες πηκτές πολλαπλών συστατικών, ο διαχωρισμός μικροφάσεων μεταξύ πρωτεϊνών ορού και ξανθάνης ή γαλακτομαννανών οδηγεί σε πρωτεϊνική φάση που είναι διασπαρμένη και συμπιεσμένη σε σφαίρες (Rocha et al., 2009, Bertrand & Turgeon, 2007, Monteiro et al., 2005, Tavares et al., 2005). Παρόμοια προφίλ καμπυλών συμπίεσης έχουν ληφθεί κατά τη διάρκεια συμπίεσης θερμικά σταθεροποιημένων πηκτών WPI (14% w/w) σε pH 5,0-5,5 (Sanchez et al., 1997), επαλειφόμενων προϊόντων πολύ χαμηλής λιποπεριεκτικότητας που περιείχαν σωματιδιακές πρωτεΐνες ορού (Chronakis & Kasapis, 1995) και μικτές πηκτές WPI (15%)/ξανθάνης ($\geq 0,5\%$) (Li et al., 2006).

Αντιθέτως, τα δείγματα C, C/G, C/L και X/L είχαν υψηλότερες τιμές τάσης και διακριτά σημεία θραύσης κατά τη διάρκεια της συμπίεσης (Σχ. 5.7). Τα προφίλ συμπίεσης των ανωτέρω δειγμάτων είναι χαρακτηριστικά ισχυρότερων και θραύσιμων πηκτών, όπου η υψηλή καταπόνηση προκάλεσε απότομη και μαζική διάσπαση των δεσμών μεταξύ των δομικών στοιχείων, με αποτέλεσμα το υλικό να παρουσιάσει θραύση. Η επακόλουθη αύξηση της παραμόρφωσης οδήγησε σε περιοχή αυξανόμενης τάσης, όπου ήταν φανερό η συμπίεστη ροή. Στα προαναφερθέντα δείγματα, προσδιορίστηκαν οι παράμετροι τάση θραύσης, σ_f και παραμόρφωση κατά τη θραύση, ε_f (Πίνακας 5.4). Τα δείγματα C και C/G, τα οποία είχαν μικρότερες τιμές σ_f (20,40 και 15,07 kPa, αντίστοιχα) και ε_f ($\approx 0,50$), μπορούν να χαρακτηριστούν ως εύθραυστα. Το πλέγμα της κ-καραγενάνης είναι εύθραυστο λόγω των άκαμπτων διαμοριακών αλυσίδων (Stading & Hermansson, 1993). Το δείγμα C/G διατήρησε τη συμπεριφορά παραμόρφωσης κατά τη θραύση του δείγματος C, αλλά είχε χαμηλότερη σ_f από το δείγμα C. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στον υψηλό βαθμό υποκατάστασης από γαλακτόζη στα μόρια του κόμμεος γκουάρ (Murayama et al., 1995) που παρουσίασε μειωμένη ικανότητα αυτοοργάνωσης και σύζευξης με τα μόρια κ-καραγενάνης (Fernandes et al., 1992). Οι ιδιότητες θραύσης πηκτών επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία μικροσκοπικών ρωγμών, μεγάλων πόρων ή γενικά από αδύναμα σημεία, που δημιουργούνται από τοπικές ανομοιογένειες (van Vliet, 1996). Επειδή η εκκίνηση της θραύσης των πηκτών γαλακτώματος πολλαπλών συστατικών γίνεται σε εγγενείς ασθενέστερες περιοχές, τα δείγματα που περιέχουν κ-καραγενάνη μεμονωμένα

ή σε μείγματα με κόμμι γκουάρ φαίνεται πως έχουν περισσότερο ανοικτές δομές σε σύγκριση με τα άλλα δείγματα που υπέστησαν θραύση κατά τη συμπίεση. Τα δείγματα C/L και X/L που εμφάνισαν υψηλές τιμές σ_f (37,62 και 34,47 kPa, αντίστοιχα) και ε_f ($\approx 0,95$), μπορούν να χαρακτηριστούν ως ανθεκτικά. Στο δείγμα C/L, το μείγμα πολυσακχαριτών σχημάτισε πυκνότερο δίκτυο που οδήγησε σε πιο ανθεκτική και λιγότερο εύθραυστη υφή από το δείγμα με κ-καραγενάνη μεμονωμένα (C). Σε συμφωνία με τα ανωτέρω αποτελέσματα, έχει παρατηρηθεί ότι η αντικατάσταση της κ-καραγενάνης με κόμμι χαρουπιού οδηγεί σε λιγότερο εύθραυστες μικτές πηκτές (Fernandes et al., 1992, Dunstan et al., 2001). Οι Dunstan et al. (2001) αναφέρουν ότι σε μικτές πηκτές πολυσακχαριτών (συγκέντρωση 1%), η μερική αντικατάσταση της κ-καραγενάνης με κόμμι χαρουπιού (αναλογία 1:1) επίσης προκάλεσε αύξηση στην τάση θραύσης και την παραμόρφωση κατά τη θραύση (από ≈ 25 έως 45 kPa και ≈ 47 έως 75%, αντίστοιχα). Οι μικτές πηκτές κ-καραγενάνης/κόμμεος χαρουπιού βρέθηκε ότι είχαν αυξημένη συνδεσιμότητα (connectivity) και ήταν περισσότερο ομοιογενή δείγματα από ότι με κ-καραγενάνη μεμονωμένα (Lundin & Hermansson, 1997). Επίσης, στο δείγμα X/L, το μείγμα πολυσακχαριτών παρήγαγε ένα πυκνό δομικό πλέγμα, το οποίο παρουσίασε θραύση κατά τη συμπίεση. Δείγματα μικτών πηκτών συσσωματωμάτων πρωτεϊνών ορού με μείγμα ξανθάνης/κόμμεος χαρουπιού (1,2% w/w) έχουν επίσης βρεθεί να παρουσιάζουν σημείο θραύσης (Purwanti et al., 2013).

Η απουσία ενός σαφούς σημείου θραύσης στο δείγμα C/X, το οποίο ήταν το μοναδικό δείγμα που περιείχε κ-καραγενάνη που επέδειξε αυτήν τη συμπεριφορά, δείχνει ότι η προκύπτουσα δομή περιελάμβανε ένα πλέγμα όπου η ενέργεια παραμόρφωσης δεν διαχύθηκε εύκολα με θραύση. Επιπλέον, ασθενής ανταγωνισμός παρατηρήθηκε και από τις τιμές E και $H_{25\%}$. Τα ανωτέρω πρέπει να οφείλονται στη θερμοδυναμική ασυμβατότητα μεταξύ κ-καραγενάνης και ξανθάνης με αποτέλεσμα το διαχωρισμό φάσεων, λόγω των ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των δύο ανιονικών πολυσακχαριτών. Επίσης, υπεύθυνες για την προκύπτουσα δομή πιθανώς είναι οι συσχετιστικές αλληλεπιδράσεις των πολυσακχαριτών με τις πρωτεΐνες ορού μέσω της ανταγωνιστικής προσρόφησης, λόγω της διαφοράς τους σε αρνητικό φορτίο, καθώς η κ-καραγενάνη έχει διπλάσια πυκνότητα φορτίου (charge density) από ότι η ξανθάνη (de Jong & van de Velde, 2007). Επομένως, το πλέγμα του δείγματος C/X θα πρέπει να περιλαμβάνει δύο ανεξάρτητα πλέγματα πολυσακχαριτών, που παράγονται με αυτοοργάνωση, με ταυτόχρονο σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των πολυσακχαριτών και των πρωτεϊνών ορού. Εντούτοις, η συμπλοκοποίηση των πρωτεϊνών ορού με ξανθάνη ή κ-καραγενάνη αναμένεται να είναι περιορισμένη στα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος, λόγω της συσσωματωμένης κατάστασης των πρωτεϊνών ορού, καθώς και των επιδράσεων του pH, του NaCl (Stone & Nickerson, 2012, Benichou et al., 2007, Bertrand & Turgeon, 2007). Ένα τέτοιο σύστημα θα μπορούσε να συμπιεστεί χωρίς θραύση. Ομοίως, σε μείγματα γάλακτος/πολυσακχαριτών έχει βρεθεί ότι η συνεισφορά της κ-καραγενάνης στη μηχανική συμπεριφορά της ξανθάνης ήταν ασήμαντη, καθώς η ξανθάνη επέδειξε ανεξάρτητη συμπεριφορά (Thaiudom & Goff, 2003).

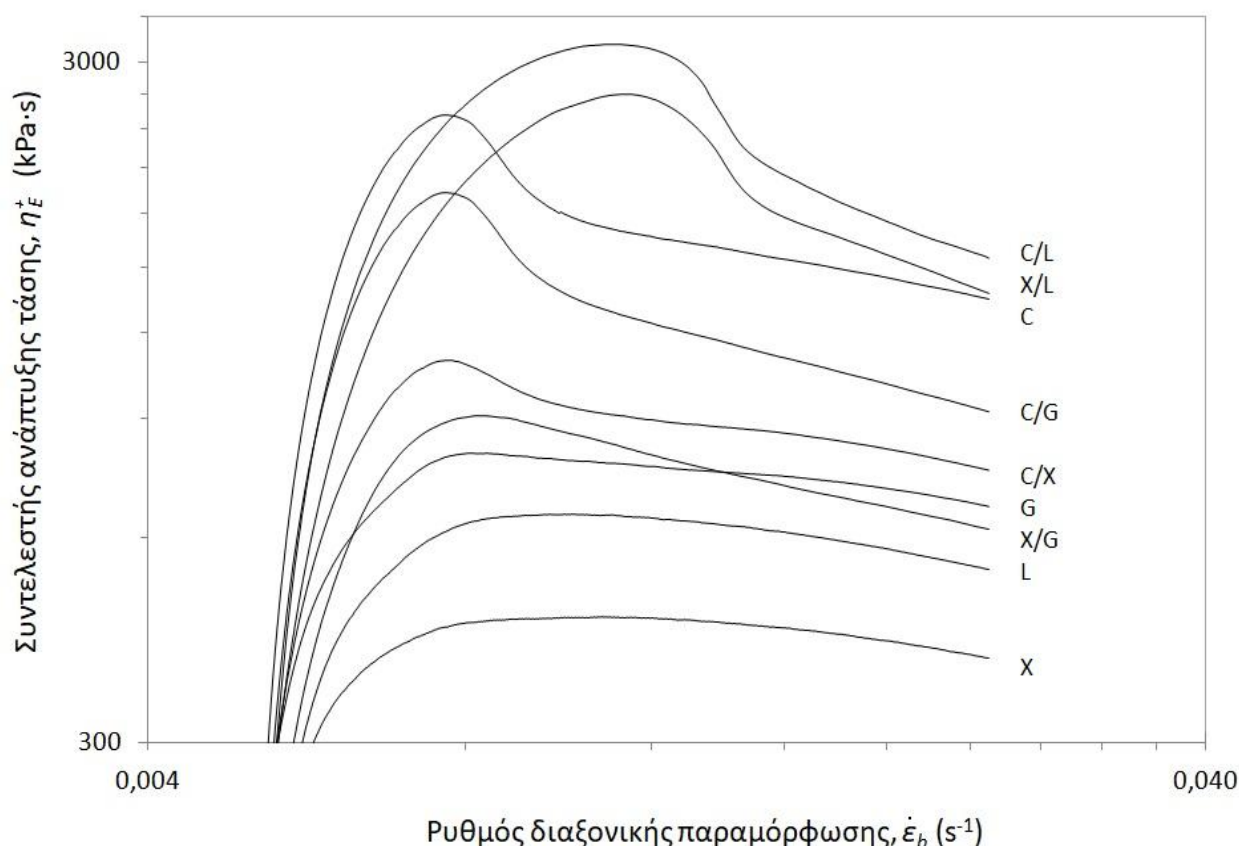
Παρόμοια προφίλ καμπυλών συμπίεσης με τα δείγματα που παρουσίασαν θραύση έχουν επίσης δειχθεί κατά τη διάρκεια της συμπιεστής ροής πηκτών γαλακτωμάτων WPI (13% w/w) με υψηλή αναλογία υγρού λίπους (30% w/w), όπου τα δείγματα παρουσίασαν θραύση υπό συμπίεση πριν την παραμόρφωση κατά 80% (Mor-Rosenberg et al., 2004). Μελέτη σχετικά με ανακατεργασμένα τυριά (τυριού Edam), χωρίς γαλακτωματοποιητικά άλατα, που περιείχαν κ-καραγενάνη αναφέρει, επίσης, ότι τα δείγματα ήταν πιο σκληρά και πιο εύθραυστα σε σύγκριση με δείγματα με κόμμι χαρουπιού (Černíková et al., 2010).

Κατ' αναλογία με τα ανωτέρω αποτελέσματα, οι τιμές του $\sigma_{app@2mm}$, το οποίο είναι ένα μέτρο της συνεκτικότητας (consistency) των δειγμάτων (Corradini & Peleg, 2005) κυμάνθηκαν από 9,84 για το δείγμα Χ έως 39,10 kPa για το δείγμα C/L (Πίνακας 5.4). Κατ' αναλογία, επίσης, οι τιμές του $\sigma_{app@3min}$, που εκφράζει το "στερεό χαρακτήρα" των δειγμάτων και πιθανότατα σχετίζεται με τη φαινομενική τάση διαρροής (apparent yield stress) (Corradini & Peleg, 2000), κυμάνθηκαν από 4,78 για το δείγμα Χ έως 20,45 kPa για το δείγμα C/L (Πίνακας 5.4). Δηλαδή, σε μεγάλες παραμορφώσεις (80%), η ξανθάνη έδωσε το λιγότερο συνεκτικό και στερεό δείγμα, ενώ το μείγμα κ-καραγενάνης και κόμμεος χαρουπιού παρήγαγε το πιο συνεκτικό και στερεό δείγμα. Το δείγμα G ήταν πιο συνεκτικό και στερεό από το δείγμα L, πιθανότατα επειδή το κόμμι γκουάρ αύξησε το ιξώδες της συνεχούς φάσης περισσότερο από το κόμμι χαρουπιού, λόγω του υψηλότερου μοριακού του βάρους και της πυκνότητας των υδρόφιλων ομάδων του (Kök, et al., 1999), που οδήγησε σε καλύτερη δέσμευση νερού. Η ανάμειξη ξανθάνης και κόμμεος γκουάρ οδήγησε σε οριακή συνέργεια σε παραμόρφωση 80%, κάτι που εκδηλώθηκε και στο 25%, αλλά δεν εκδηλώθηκε στη γραμμική ελαστική περιοχή. Συγκεκριμένα, οι τιμές φαινομενικών τάσεων του δείγματος Χ/G ήταν υψηλότερες από εκείνες που προβλέπονται από το νόμο της προσθετικότητας, δηλ. υψηλότερες από τις τιμές που υπολογίζονται από τις αντίστοιχες τιμές των δειγμάτων Χ και G. Η ανάμειξη της κ-καραγενάνης με ξανθάνη και κόμμι γκουάρ παρήγαγε λιγότερο συνεκτικά και στερεά δείγματα (C/X και C/G, αντίστοιχα) από το δείγμα C. Τέλος, οι συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις του κόμμεος χαρουπιού με την ξανθάνη, καθώς και την κ-καραγενάνη εκδηλώθηκαν σαφώς σε παραμόρφωση 80% (Χ/L και C/L, αντίστοιχα), όπου, ειδικότερα, το δείγμα Χ/L έδωσε περισσότερο από τρεις φορές υψηλότερες τιμές $\sigma_{app@2mm}$ και $\sigma_{app@3min}$ από το μέσο όρο που προκύπτει από τις αντίστοιχες τιμές των δειγμάτων Χ και L.

Σε συμφωνία με τα ανωτέρω πειραματικά αποτελέσματα, σε πηκτές γαλακτώματος πρωτεϊνών ορού έχουν αναφερθεί τιμές $\sigma_{app@2mm} \approx 40$ kPa, που προσδιορίστηκαν από δοκιμές συμπιεστής ροής (Boutin et al., 2007). Έχει επίσης αναφερθεί ότι η προσθήκη κόμμεος γκουάρ παράγει ισχυρότερες πηκτές WPI από την προσθήκη ξανθάνης, σε pH 5,2 (Cavallieri & Cunha, 2009). Ομοίως, μελέτη σχετικά με τα επαλειφόμενα ανακατεργασμένα τυριά με πρόσθετους σταθεροποιητές, ανέφερε ότι η προσθήκη κόμμεος γκουάρ οδήγησε σε μαλακότερα και πιο επαλείψιμα προϊόντα, από εκείνα με καραγενάνη (Swenson et al., 2000). Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας συμφωνούν και με εκείνα άλλων μελετών, στις οποίες έχει παρατηρηθεί ισχυρότερη συνέργεια μεταξύ κόμμεος χαρουπιού και

ξανθάνης ή κ-καραγενάνης, σε σύγκριση με το κόμμι γκουάρ (Pinheiro et al., 2011, Murayama et al., 1995, Morris et al., 1980).

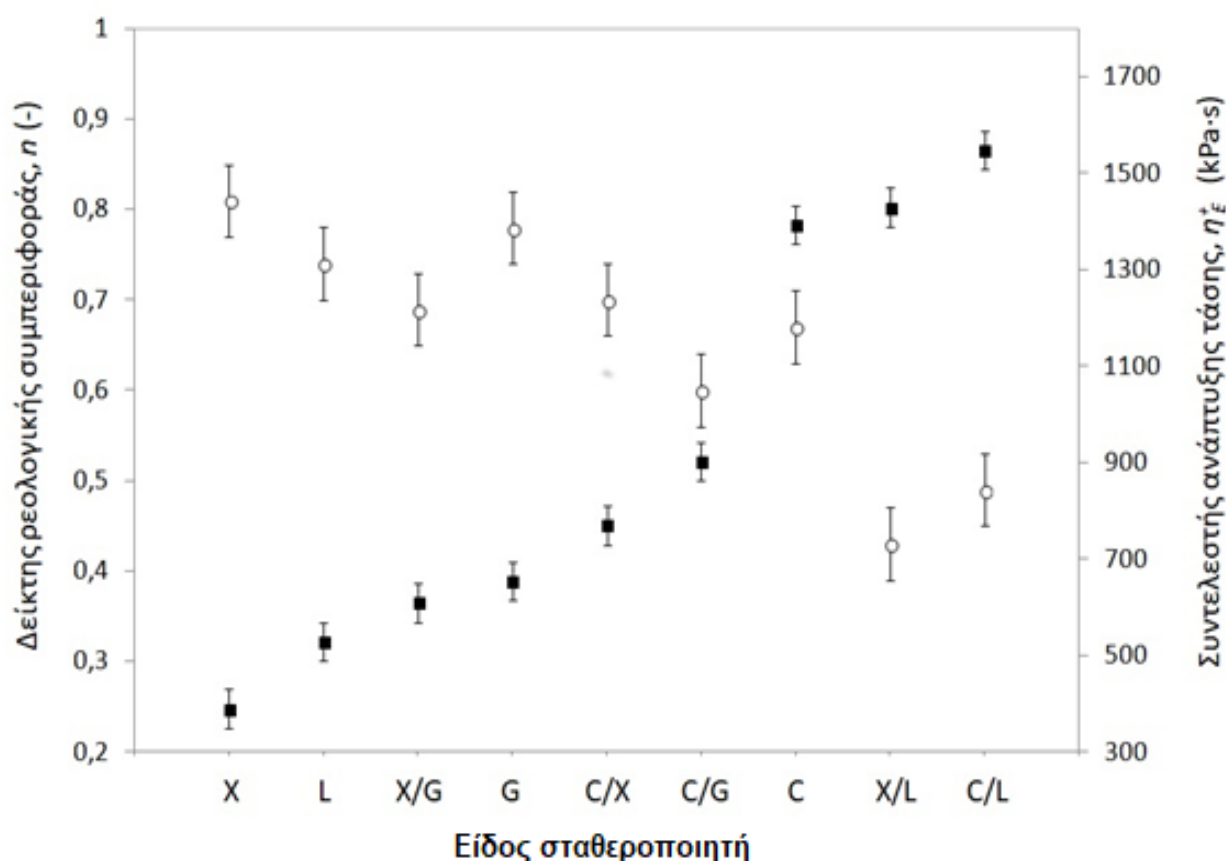
Στο Σχ. 5.8 φαίνεται η μεταβολή, έως παραμόρφωση κατά 80%, του συντελεστή ανάπτυξης τάσης, η_E^+ , με το ρυθμό διαξονικής παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}_b$, σε λογαριθμικούς άξονες, σε σχέση με το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή ή μειγμάτων αυτών.



Σχ. 5.8. Μεταβολή του συντελεστή ανάπτυξης τάσης, η_E^+ , των δειγμάτων σε σχέση με το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή ή μειγμάτων αυτών, κατά τη λιπαινόμενη συμπίεσή ροή (συμπύεση μέχρι παραμόρφωση 80% με ταχύτητα 6 mm/min), σε σχέση με το ρυθμό διαξονικής παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}_b$. Οι τιμές των καμπυλών αποτελούν τους μέσους όρους έξι (6) επαναλήψεων. X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη.

Σε όλες τις καμπύλες, ήταν εμφανής μια αρχική απότομη αύξηση του η_E^+ , που αντιστοιχεί στην περιοχή μεταβατικής ροής. Όλες οι καμπύλες τελειώνουν με ένα γραμμικό τμήμα με ελαφρά ή εντονότερη κλίση, που αποκαλύπτει μέτρια ή σημαντική ψευδοπλαστικότητα, αντίστοιχα. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στην ιξώδη κατανάλωση ενέργειας που εξαρτάται από το ρυθμό παραμόρφωσης. Το ανωτέρω γραμμικό τμήμα αντιστοιχεί στην περιοχή συμπίεσής ροής, ενώ η κλίση του είναι ίση με $n-1$, όπου n είναι ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς (Campanella & Peleg, 2002). Η κλίση υπολογίστηκε με απλή γραμμική παλινδρόμηση των τελικών τμημάτων των καμπυλών σε λογαριθμική κλίμακα.

Όλα τα δείγματα είχαν τιμές n χαμηλότερες της μονάδας (0,43-0,81) (Σχ. 5.9), επομένως χαρακτηρίζονται ως ψευδοπλαστικά. Η ψευδοπλαστικότητα, δηλαδή η διατμητική λέπτυνση (shear thinning) των δειγμάτων, αντιπροσωπεύει τη δομική διάσπαση που μπορεί να συμβεί ως αποτέλεσμα της χωροταξικής ανακατανομής των σωματιδίων κατά το πεδίο διάτμησης, ευθυγράμμιση τους με το πεδίο ροής ή παραμόρφωση και διάσπαση των κροκιδωμένων λιποσφαιρίων (McClements, 2005) ή των πρωτεϊνικών συσσωματωμάτων (Moakes et al., 2015).



Σχ. 5.9. Δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς, n και συντελεστής ανάπτυξης τάσης, η'_E , σε ρυθμό διαξονικής παραμόρφωσης $0,025 \text{ s}^{-1}$, των δειγμάτων, σε σχέση με το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή (X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη). Τα σημεία αποτελούν τους μέσους όρους έξι (6) επαναλήψεων, ενώ οι κάθετες γραμμές δείχνουν τα 95% όρια εμπιστοσύνης, βασιζόμενα στην κοινή διακύμανση της ANOVA.

Τα δείγματα χωρίς εμφανή θραύση (X, G, L, X/G και C/X) είχαν τιμές n μεγαλύτερες από 0,69. Τα δείγματα C/L, X/L, C και C/G, που σαφώς υπέστησαν θραύση, είχαν τη χαρακτηριστική συμπεριφορά πηκτών που υπόκεινται σε μεγάλες καταπονήσεις, εφόσον μετά την αρχική απότομη αύξηση τάσης εμφάνισαν αυξανόμενη κατάρρευση της δομής. Για αυτήν την ομάδα δειγμάτων, οι τιμές n κυμάνθηκαν από 0,43 έως 0,67.

Μετά την ξεκάθαρη περιοχή θραύσης των δειγμάτων C/L και X/L, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διατμητική λέπτυνση σε υψηλότερες παραμορφώσεις (Σχ. 5.8), όπου η ενέργεια παραμόρφωσης διαχεόταν πιο εύκολα από τα νημάτια πηκτής (Sanchez et al., 1997) σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Ο ψευδοπλαστικός χαρακτήρας παρουσίασε αύξηση στα δείγματα όπου οι γαλακτομαννάνες είχαν εν μέρει υποκατασταθεί από την ξανθάνη και την κ-καραγενάνη (X/G, X/L και C/G, C/L, αντίστοιχα). Ομοίως, μια μελέτη σχετικά με τα επαλειφόμενα ανακατεργασμένα τυριά που περιείχαν πρωτεΐνες ορού (20% των συνολικών πρωτεϊνών), αναφέρει ότι όλα τα δείγματα ήταν ψευδοπλαστικά, όπου οι τιμές n κυμαίνονταν από 0,15 έως 0,68 (Lee & Anema, 2009).

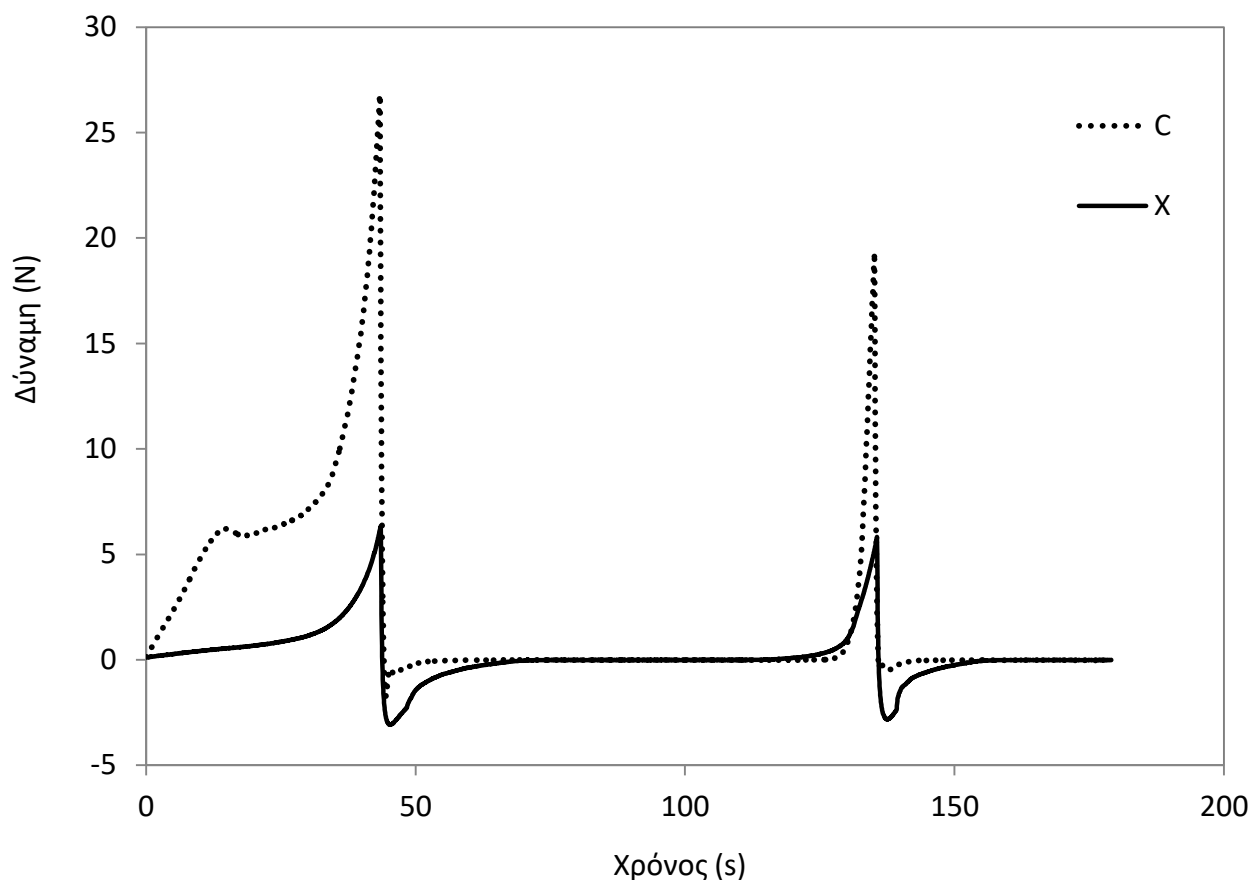
Για τη σύγκριση των δειγμάτων, επιλέχθηκαν τιμές του η_E^+ από το τέλος της συμπίεσης, σε $\dot{\epsilon}_b = 0,025 \text{ s}^{-1}$, οι οποίες κυμαίνονταν από 390 έως 1549 kPa·s (Σχ. 5.9). Εφόσον ο η_E^+ εκφράζει το διαξονικό εκτατό ιξώδες, τα δείγματα X/L, C και C/L εμφανίστηκαν ως περισσότερο ιξώδη από τα υπόλοιπα δείγματα.

Παρόμοια προφίλ διακύμανσης του η_E^+ με $\dot{\epsilon}_b$ αναφέρθηκαν για επαλειφόμενα ανακατεργασμένα τυριά (Casiraghi, et al., 1985) και για δείγματα κεφίρ (Yvanoudi et al., 2013). Οι Raphaelides & Gioldasi (2005) ανέφεραν τιμές η_E^+ από 50 έως 250 kPa·s ($\dot{\epsilon}_b = 0,0065 \text{ s}^{-1}$) σε δείγματα γιαουρτιού που περιείχαν καζεϊνικά άλατα, σκόνη αποβουτυρωμένου γάλακτος ή καραγενάνη σε διάφορα επίπεδα, που προσδιορίστηκαν κατά τη διάρκεια λιπαινόμενης συμπίεστης ροής.

Προέκυψαν συσχετίσεις μεταξύ των ρεολογικών παραμέτρων της δοκιμής λιπαινόμενης συμπίεστης ροής. Συγκεκριμένα, ισχυρή θετική συσχέτιση είχε το E με την $H_{25\%}$ ($r = 0,885$), καθώς και η σ_f με την ε_f , την $\sigma_{app@2mm}$, το η_E^+ και την $\sigma_{app@3min}$ ($r = 0,959, 0,825, 0,821$ και $0,870$, αντίστοιχα). Αντίστοιχη ισχυρή συσχέτιση είχε η $H_{25\%}$ με την $\sigma_{app@2mm}$, το η_E^+ και την $\sigma_{app@3min}$ ($r = 0,867, 0,865$ και $0,858$, αντίστοιχα) και η $\sigma_{app@2mm}$ με την ($r = 0,867$) και με την $\sigma_{app@3min}$ ($r = 0,976$). Οι παραπάνω συσχετίσεις δείχνουν ότι τα δείγματα τα οποία είχαν αυξημένη συνοχή είχαν περισσότερο συμπαγή χαρακτήρα και αυξημένη αντοχή και παραμόρφωση κατά τη θραύση. Αντίθετα, ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς, n , είχε ισχυρή αρνητική συσχέτιση με τις παραμέτρους η_E^+ , σ_f και ε_f ($r = -0,785, -0,754$ και $-0,875$, αντίστοιχα), καθώς και με την $\sigma_{app@2mm}$ και $\sigma_{app@3min}$ ($r = -0,788$ και $-0,801$, αντίστοιχα). Τα ανωτέρω υποδηλώνουν ότι, ανεξάρτητα από το είδος του σταθεροποιητή, η αύξηση του ιξώδους των δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος (Σχ. 5.9) συνοδεύεται από αύξηση της συνεκτικότητας, της ψευδοπλαστικότητας και της παραμέτρου που σχετίζεται με το στερεό χαρακτήρα τους. Επιπρόσθετα, τα περισσότερο συνεκτικά και ανθεκτικά δείγματα, εκείνων που εμφάνισαν σημείο θραύσης, είχαν επίσης πιο έντονη ψευδοπλαστική συμπεριφορά.

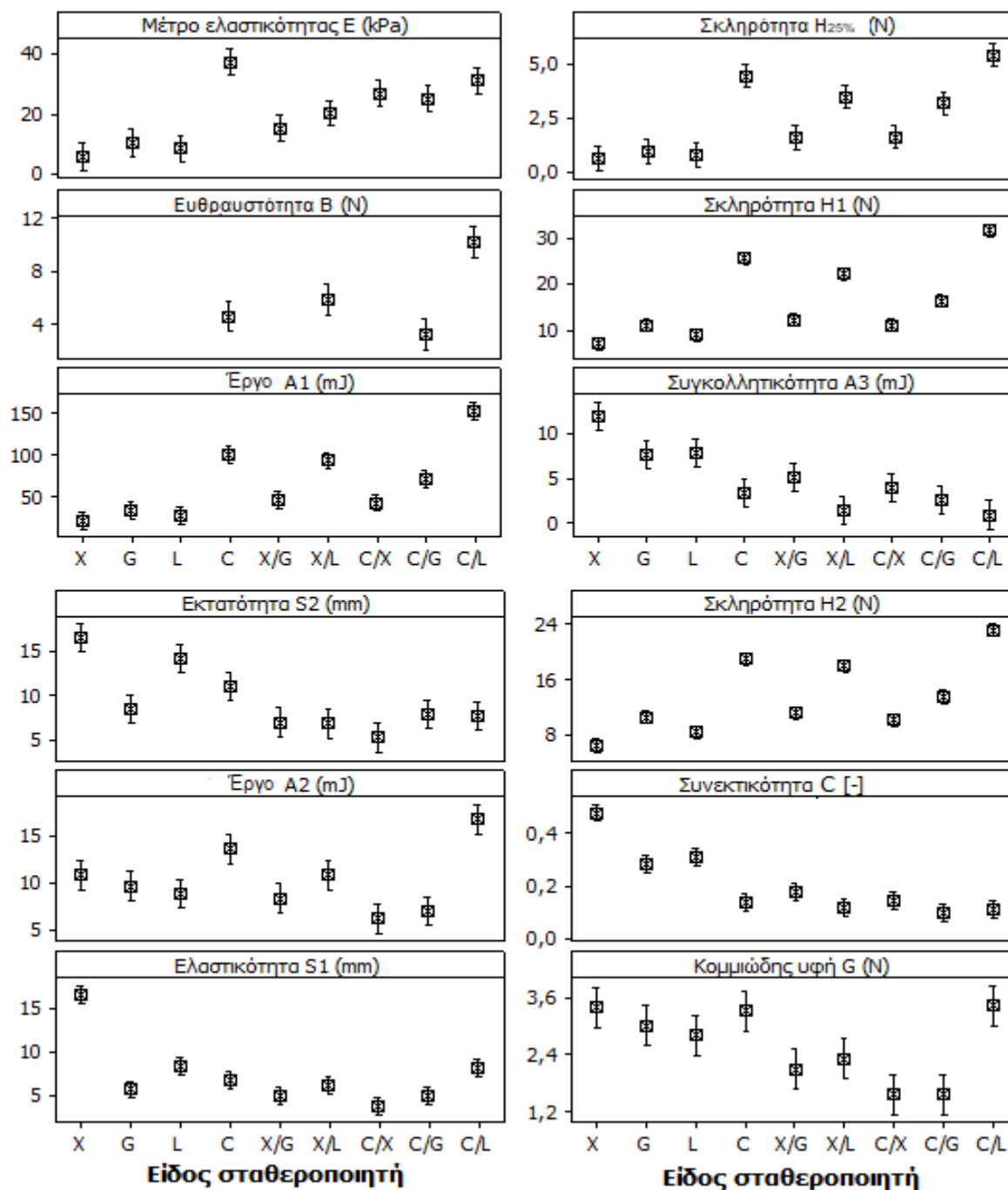
5.1.5.2. Ιδιότητες υφής

Στο Σχ. 5.10 παρουσιάζονται τυπικές καμπύλες δύναμης-χρόνου των δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος X και C κατά τη διάρκεια ανάλυσης κατατομής υφής (TPA).



Σχ. 5.10. Τυπικές καμπύλες ανάλυσης κατατομής υφής (TPA) των δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος Χ (ξανθάνη) και C (κ-καραγενάνη) (παραμόρφωση 80%, ταχύτητα συμπίεσης 20 mm/min). Εμφανίζονται οι δύο διαδοχικοί κύκλοι συμπίεσης – αποσυμπίεσης.

Οι παράμετροι υφής, όπως το μέτρο ελαστικότητας, E , η ευθραυστότητα, B , η σκληρότητα σε παραμόρφωση 25%, $H_{25\%}$, η σκληρότητα 1, $H1$, η σκληρότητα 2, $H2$, το έργο (εμβαδόν) 1^{ης} συμπίεσης, $A1$, το έργο (εμβαδόν) 2^{ης} συμπίεσης, $A2$, η συνεκτικότητα, C , η συγκολλητικότητα, $A3$, η ελαστικότητα, $S1$, η εκτατότητα, $S2$ και η κομμιώδης υφή, G , που ελήφθησαν κατά την TPA φαίνονται συγκεντρωτικά στο Σχ. 5.11. Προέκυψαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) μεταξύ των δειγμάτων όσον αφορά όλες τις μετρούμενες παραμέτρους υφής. Η ευθραυστότητα, η οποία είναι η δύναμη που αντιστοιχεί στο σημείο θραύσης, παρουσιάστηκε στα ίδια τέσσερα δείγματα (C, C/G, C/L και Χ/L) που υπέστησαν θραύση κατά τη διάρκεια της δοκιμής λιπαινόμενης συμπιεστής ροής. Προέκυψε ότι υψηλότερες τιμές ευθραυστότητας είχε το δείγμα C/L, ακολουθούμενο από τα Χ/L, C και C/G.



Σχ. 5.11. Αποτελέσματα κατά τη δοκιμή TPA σε σχέση με το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή ή μειγμάτων αυτών στα δείγματα PWC (μέσοι όροι έξι επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασισμένα στην κοινή διακύμανση της ANOVA). X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη.

Τα δείγματα C και C/L είχαν τις υψηλότερες τιμές μέτρου ελαστικότητας, E , ενώ ελαφρώς χαμηλότερες και ίσες τιμές είχαν τα δείγματα C/G και C/X, μεγαλύτερες από τα υπόλοιπα. Τα δείγματα X, G, L και X/G είχαν ίσες και χαμηλότερες τιμές E . Τα δείγματα C, C/L και X/L είχαν υψηλές τιμές σκληρότητας ($H_{25\%}$, $H1$, $H2$) και έργων (εμβαδών) συμπίεσης ($A1$, $A2$), ενώ είχαν χαμηλές τιμές συνεκτικότητας και συγκολλητικότητας. Αντίθετα, τα δείγματα X, G και L είχαν χαμηλές τιμές σκληρότητας ($H_{25\%}$, $H1$, $H2$) και έργων συμπίεσης ($A1$, $A2$), ενώ

είχαν υψηλές τιμές συνεκτικότητας και συγκολλητικότητας. Σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα, το δείγμα Χ ήταν το λιγότερο σκληρό, αλλά το πιο συνεκτικό, ελαστικό, εκτατό, κολλώδες και κομμιώδες. Έχει αναφερθεί ότι η κροκίδωση ή μερική συγχώνευση σταγονιδίων λίπους μπορεί να προκαλέσει μειωμένη σκληρότητα, αλλά αυξημένη συνεκτικότητα και ελαστικότητα (Dickinson, 2012), κάτι που διαπιστώθηκε για το δείγμα Χ που βρέθηκε να έχει το μεγαλύτερο μέγεθος λιποσφαιρίων (παρ. 5.1.4.2). Όπως παρατηρήθηκε και στα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος, όταν η καραγενάνη χρησιμοποιήθηκε σε δείγματα απομίμησης τυριού, τα προϊόντα ήταν πιο σκληρά από ότι αυτά με ξανθάνη ή κόμμι χαρουπιού (Jana et al., 2010, Gustaw & Mleko, 2007). Έχει επίσης αναφερθεί ότι δείγματα απομίμησης τυριού τύπου Mozzarella με ξανθάνη ήταν πιο μαλακά και εκτατά από εκείνα που περιείχαν καραγενάνη ή κόμμι χαρουπιού. Επίσης, ο συνδυασμός καραγενάνης/ξανθάνης οδήγησε σε δείγματα με ελαττωμένη σκληρότητα και εκτατότητα από ότι αυτά με καραγενάνη μεμονωμένα (Jana et al., 2010). Αντίστοιχα, σε μικτές πηκτές βόειας αλβουμίνης ορού (BSA, 20% w/w)/σταθεροποιητών (0,5% w/w), τα δείγματα με ξανθάνη είχαν μεγαλύτερη συγκολλητικότητα από αυτά με κ-καραγενάνη (Totousaus et al., 2005).

Σε σύγκριση με τα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος με μεμονωμένα προστιθέμενους σταθεροποιητές, ο ανταγωνισμός μεταξύ της κ-καραγενάνης και της ξανθάνης έγινε εμφανής στο δείγμα C/X, όπου όλες οι παράμετροι υφής ήταν μικρότερες από αυτές που προβλέπονται από το νόμο της προσθετικότητας. Η ανάμειξη κ-καραγενάνης με κόμμι γκουάρ (δείγμα C/G) στα δείγματα PWC οδήγησε σε συνεργιστική αύξηση της σκληρότητας σε παραμόρφωση 25% και του έργου 1^{ης} συμπίεσης, αλλά σε ελαττωμένη σκληρότητα ($H1$ και $H2$) και ελαττωμένη συνεκτικότητα και κομμιώδη υφή. Η ανάμειξη ξανθάνης και κόμμιος γκουάρ (δείγμα X/G) οδήγησε σε συνεργιστική αύξηση της σκληρότητας ($H_{25\%}$, $H1$ και $H2$) και του έργου 1^{ης} συμπίεσης. Αντιθέτως, ελάττωσε το έργο 2^{ης} συμπίεσης, τη συνεκτικότητα, τη συγκολλητικότητα και την κομμιώδη υφή, αλλά οι υπόλοιποι παράμετροι υφής ήταν συγκρίσιμες με εκείνες του δείγματος με κόμμι γκουάρ. Τα δείγματα C/L και X/L επέδειξαν σαφώς τη συνέργεια μεταξύ του κόμμιος χαρουπιού και της κ-καραγενάνης και της ξανθάνης, αντίστοιχα, στις υψηλότερες από τις προβλεπόμενες τιμές στη σκληρότητα και τα έργα συμπίεσης. Ωστόσο, τα δείγματα C/L και X/L είχαν ελαττωμένη συνεκτικότητα, συγκολλητικότητα και εκτατότητα. Παρατηρήθηκε ότι όταν χρησιμοποιήθηκαν μείγματα σταθεροποιητών, μειώθηκε γενικά η συνεκτικότητα καθώς και η συγκολλητικότητα. Τα δείγματα X/L και C/L ήταν τα λιγότερο κολλώδη δείγματα.

Αντίστοιχα αποτελέσματα, όσον αφορά στη συγκολλητικότητα, αναφέρθηκαν από τους Gustaw & Mleko (2007) για ανάλογα προϊόντα απομίμησης τυριού που περιείχαν πρωτεΐνες ορού (0,1% w/w) και 1:1 μείγματα κόμμιος χαρουπιού με ξανθάνη ή κ-καραγενάνη (συνολική συγκέντρωση 0,21% w/w) σε pH 6,2. Σε αυτά τα μικτά συστήματα, γενικά προέκυψαν μικρές διαφορές στην υφή και έτσι προτάθηκε ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ του κόμμιος χαρουπιού και της ξανθάνης ή της κ-καραγενάνης ήταν πιθανώς ισχυρότερη από αυτήν μεταξύ των πολυσακχαριτών και των πρωτεϊνών γάλακτος, κάτι που επέτρεψε στους πολυσακχαρίτες να δημιουργήσουν ένα ξεχωριστό πλέγμα πηκτής.

Τα ανωτέρω συμφωνούν με τα αποτελέσματα των δοκιμών λιπαινόμενης συμπιεστής ροής σε παραμόρφωση 25%, όπου εμφανίστηκε ανταγωνισμός μεταξύ της κ-καραγενάνης και της ξανθάνης, καθώς και συνέργεια μεταξύ των γαλακτομαννανών και των δύο ανιονικών πολυσακχαριτών. Ο ελαφρός ανταγωνισμός της κ-καραγενάνης με το κόμμι γκουάρ σε μεγάλες παραμορφώσεις (μετά το σημείο θραύσης) που εμφανίστηκε κατά τη λιπαινόμενη συμπιεστή ροή, προέκυψε και στη δοκιμή TPA, στις τιμές $H1$ και $H2$. Ωστόσο, φαίνεται ότι, για τις χαμηλές τιμές ιδιοτήτων υφής των δειγμάτων C και C/G σε μεγάλες παραμορφώσεις, υπεύθυνη είναι η προηγηθείσα θραύση της δομής τους.

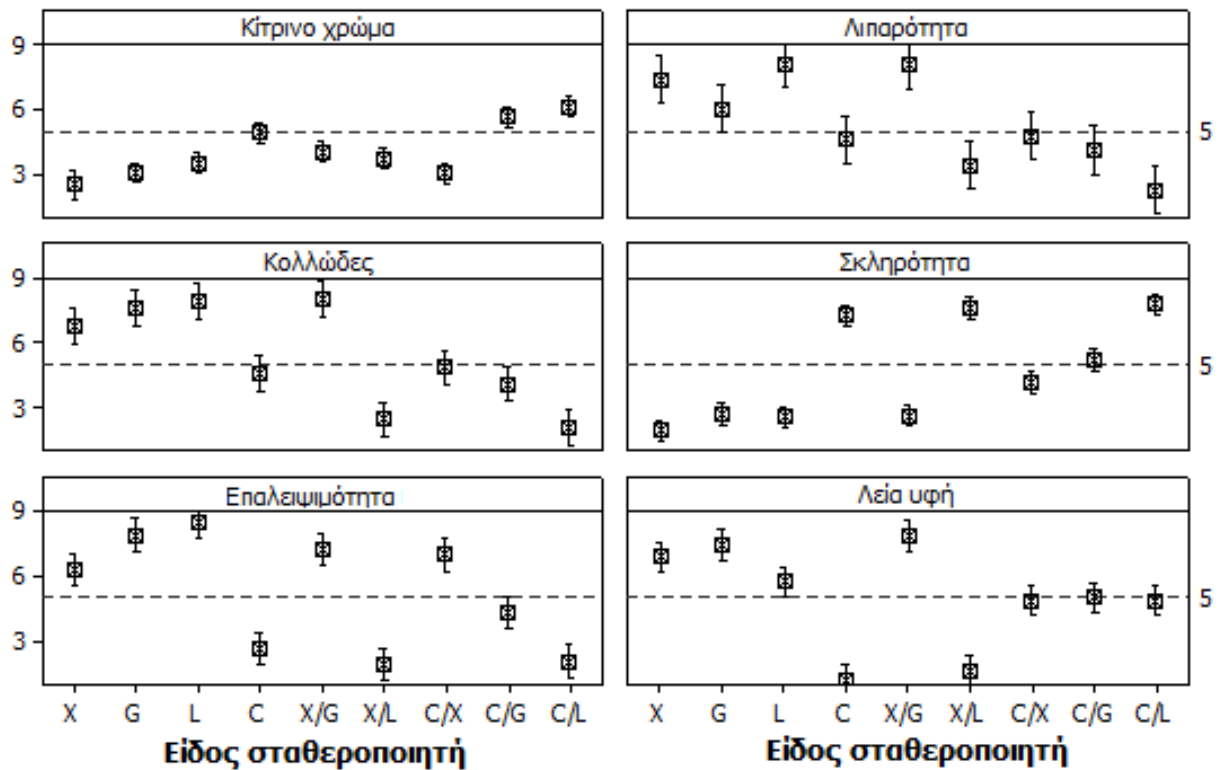
Συγκρίσιμα αποτελέσματα TPA έχουν αναφερθεί για δείγματα απομίμησης τυριού (Gustaw & Mleko, 2007) και τυριού κρέμα (Bourne & Comstock, 1981). Επιπλέον, αποτελέσματα της δοκιμής TPA έδειξαν ότι η σκληρότητα εμπορικών δειγμάτων παστεριωμένων προϊόντων ανακατεργασμένων τυριών με προσθήκη πρωτεϊνών ορού κυμάνθηκε περίπου στα 30-40 N (Lu et al., 2007). Οι Karoor & Metzger (2004) ανέφεραν ότι η ενσωμάτωση του ορού γάλακτος (μέχρι 9,5%) ως συστατικού στα ανακατεργασμένα τυριά δεν επηρέασε δυσμενώς την ποιότητα των προϊόντων, παράγοντας δείγματα με σκληρότητα, προσδιοριζόμενη με δοκιμές TPA, που κυμάνθηκε από 12 N για τα παστεριωμένα επαλειφόμενα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών, έως 126 N για τα παστεριωμένα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών.

Τα αποτελέσματα TPA βρέθηκαν να συσχετίζονται σε μεγάλο βαθμό μεταξύ τους ($p < 0,05$). Συγκεκριμένα, η $H1$ παρουσίασε ισχυρή θετική συσχέτιση με την $H2$ ($r = 0,993$), με το $A1$ ($r = 0,970$) και με το $A2$ ($r = 0,731$). Η $H2$ επίσης έδειξε ισχυρή θετική συσχέτιση με το $A1$ ($r = 0,958$), ενώ είχε ισχυρή αρνητική συσχέτιση με την $A3$ ($r = -0,704$). Προέκυψαν ισχυρές θετικές συσχετίσεις μεταξύ $A2$ και G ($r = 0,827$), μεταξύ $A3$ και C ($r = 0,909$), μεταξύ C και $S1$ και $S2$ ($r = 0,744$ και $0,739$, αντίστοιχα) και μεταξύ $S1$ και $S2$ ($r = 0,814$). Τα ανωτέρω δείχνουν ότι τα δείγματα που μετρήθηκαν ως σκληρά ήταν λιγότερο συγκολλητικά και επιπλέον, τα δείγματα που ήταν πιο συνεκτικά ήταν επίσης πιο συγκολλητικά, ελαστικά και εκτατά. Η συγκολλητικότητα έχει βρεθεί να είναι ανάλογη με τη συνεκτικότητά σε δείγματα τυριών (Lu et al., 2007, Bryant et al., 1995).

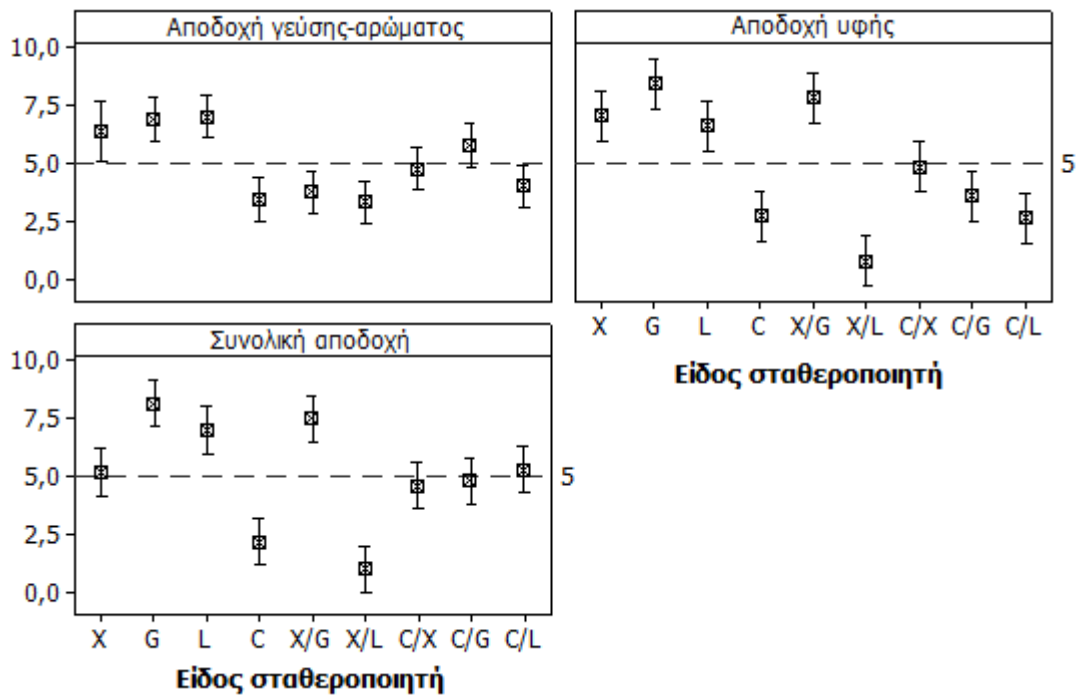
5.1.6. Οργανοληπτική αξιολόγηση δειγμάτων μεταβαλλόμενου σταθεροποιητή

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της περιγραφικής και της ηδονικής οργανοληπτικής αξιολόγησης φαίνονται στο Σχ. 5.12. Προέκυψαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων όρων όλων των οργανοληπτικών ιδιοτήτων ($p < 0,05$). Από την περιγραφική οργανοληπτική αξιολόγηση, τα δείγματα C/G και C/L είχαν εντονότερο κίτρινο χρώμα σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, ενώ τα δείγματα L και X/G αξιολογήθηκαν υψηλότερα ως προς τη λιπαρότητα. Τα πιο σκληρά και λιγότερο επαλείψιμα βρέθηκαν να είναι τα δείγματα C, C/L και X/L, ενώ τα μαλακότερα και πιο επαλείψιμα δείγματα ήταν τα G και L. Τα δείγματα C και X/L αξιολογήθηκαν ως αυτά με τη λιγότερο λεία υφή, ενώ τα δείγματα X, G και X/G βαθμολογήθηκαν ως πολύ λεία και κολλώδη. Η μερική υποκατάσταση της κ-καραγενάνης με ξανθάνη ή κόμμι γκουάρ βρέθηκε ότι παράγει δείγματα με μειωμένη σκληρότητα, αλλά αυξημένη επαλειψιμότητα και λεία υφή.

α) Περιγραφική οργανοληπτική αξιολόγηση



β) Ηδονική οργανοληπτική αξιολόγηση



Σχ. 5.12. Αποτελέσματα α) περιγραφικής και β) ηδονικής οργανοληπτικής αξιολόγησης σε σχέση με το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή ή μειγμάτων αυτών στα δείγματα PWC (μέσοι όροι έξι ή εικοσιτεσσάρων επαναλήψεων, αντίστοιχα, και 95% όρια εμπιστοσύνης βασιζόμενα στην κοινή διακύμανση της ANOVA). Χ: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη.

Από την ηδονική οργανοληπτική αξιολόγηση, τα δείγματα G και L βαθμολογήθηκαν υψηλότερα ως προς τη γεύση-άρωμα. Ως προς την αποδοχή της υφής και τη συνολική αποδοχή, υψηλότερες βαθμολογίες έλαβαν τα δείγματα G, L και X/G. Ως προς τη συνολική αποδοχή, τα δείγματα G, L και X/G βαθμολογήθηκαν υψηλότερα από το δείγμα που περιείχε ξανθάνη (X). Από την άλλη πλευρά, τα δείγματα C και X/L, που κρίθηκαν από τα πιο σκληρά από τους δοκιμαστές, έλαβαν πολύ χαμηλές βαθμολογίες ως προς την αποδοχή υφής και τη συνολική αποδοχή.

Τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών παρουσίασαν ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ τους ($p < 0,05$). Η σκληρότητα είχε ισχυρή αρνητική συσχέτιση με τη λιπαρότητα ($r = -0,752$), την κολλώδη και λεία υφή ($r = -0,827$ και $r = -0,782$, αντίστοιχα), την επαλειψιμότητα ($r = -0,858$) και την αποδοχή υφής ($r = -0,814$). Τα παραπάνω δείχνουν ότι η αντίληψη της σκληρότητας των δειγμάτων επηρέασε αρνητικά τους δοκιμαστές ως προς τη λιπαρότητα και βαθμολόγησαν τα σκληρότερα δείγματα ως λιγότερο λιπαρά, παρόλο που είχαν την ίδια λιποπεριεκτικότητα. Επιπλέον, οι δοκιμαστές αξιολόγησαν ως πιο αποδεκτά στην υφή τα δείγματα που αντιλήφθηκαν ως μαλακότερα και πιο επαλείψιμα. Σε έρευνα σχετική με τις οργανοληπτικές ιδιότητες και ιδιότητες θραύσης πηκτών πρωτεϊνών ορού με διάφορους πολυσακχαρίτες, η επαλειψιμότητα, ως ιδιότητα σχετιζόμενη με την αποδόμηση των πηκτών μετά τη θραύση, επίσης βρέθηκε να συσχετίζεται ισχυρά αρνητικά με τη σκληρότητα (van den Berg et al., 2007).

Ισχυρά θετικές συσχετίσεις προέκυψαν μεταξύ της λιπαρότητας και της κολλώδους υφής ($r = 0,885$), της επαλειψιμότητας ($r = 0,704$) και της αποδοχής υφής ($r = 0,716$), καθώς και μεταξύ της κολλώδους υφής και επαλειψιμότητας ($r = 0,802$) και αποδοχής υφής ($r = 0,823$). Η λεία υφή είχε ισχυρά θετική συσχέτιση με την αποδοχή υφής και τη συνολική αποδοχή ($r = 0,745$ και $0,810$, αντίστοιχα), κάτι που παρουσίασε και η επαλειψιμότητα ($r = 0,823$ και $0,712$, αντίστοιχα). Τέλος, η αποδοχή υφής είχε ισχυρά θετική συσχέτιση με τη συνολική αποδοχή ($r = 0,826$), το οποίο δείχνει τη σημασία της υφής στην αποδοχή των δειγμάτων επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος από τους δοκιμαστές. Τα αποτελέσματα περιγραφικής ανάλυσης μπορούν να οδηγήσουν στον καθορισμό των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών που είναι σχετικά με την αποδοχή. Γενικά, τα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος που θεωρήθηκαν περισσότερο μαλακά, λιπαρά, επαλείψιμα, κολλώδη και λεία βαθμολογήθηκαν υψηλά ως προς την αποδοχή υφής.

Η ανάλυση πολλαπλής παλινδρόμησης έδειξε ότι η μεταβλητότητα της αποδοχής υφής επηρεάζεται από την κολλώδη υφή, τη λεία υφή και την επαλειψιμότητα ($p < 0,05$). Η εξίσωση πρόβλεψης είναι:

$$\text{Αποδοχή υφής} = -1,1 + 0,5 \cdot \text{Κολλώδης υφή} + 0,3 \cdot \text{Λεία υφή} + 0,3 \cdot \text{Επαλειψιμότητα}$$

$$(R_{\text{adj}}^2 = 78,2\%) \text{ Εξίσωση 5.1}$$

Η συνολική αποδοχή των δειγμάτων βρέθηκε να επηρεάζεται από τη λεία υφή και την επαλειψιμότητα ($p < 0,05$). Η εξίσωση πρόβλεψης είναι:

$$\text{Συνολική αποδοχή} = 0,4 + 0,6 \cdot \text{Λεία υφή} + 0,3 \cdot \text{Επαλειψιμότητα} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 69,1\%) \text{ Εξίσωση 5.2}$$

Κατ' αναλογία με τα ανωτέρω αποτελέσματα, καλή επαλειψιμότητα και ελαττωμένη σκληρότητα έχουν αναφερθεί σε επαλειφόμενα ανακατεργασμένα τυριά με κόμμι γκουάρ (1,7% w/w) (Brummel & Lee, 1990). Επίσης, σε έρευνα σχετική με επαλειφόμενα άπαχα ανακατεργασμένα τυριά με προστιθέμενους σταθεροποιητές, βρέθηκε ότι το κόμμι γκουάρ οδήγησε σε πιο μαλακά και επαλείψιμα δείγματα από αυτά με καραγενάνη (Swenson et al., 2000). Επιπροσθέτως, σε δείγματα επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών χωρίς γαλακτωματοποιητικά άλατα, η προσθήκη κ-καραγενάνης (0,8% w/w) οδήγησε δείγματα που αξιολογήθηκαν ως πολύ σκληρά (Černíková et al., 2010).

Για τους ανωτέρω λόγους, επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί το κόμμι γκουάρ ως αποκλειστικός σταθεροποιητής στα ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος επόμενων σταδίων της έρευνας.

5.1.7. Συσχετίσεις μεταξύ των διαφόρων ιδιοτήτων που εξετάστηκαν

Προέκυψαν ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ των ρεολογικών παραμέτρων (λιπαινόμενη συμπίεστη ροή) και των παραμέτρων υφής (TPA), που δείχνει ότι τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων ήταν σε συμφωνία (Πίνακας 5.5).

Οι ισχυρά αρνητικές συσχετίσεις μεταξύ των ρεολογικών παραμέτρων $\sigma_{app@2mm}$, $\sigma_{app@3min}$, η_E^+ με τις παραμέτρους υφής $A3$ και C , αλλά η ισχυρά θετική συσχέτιση με το δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς, n , δείχνουν ότι πιο συμπαγή, ιξώδη και ψευδοπλαστικά δείγματα είχαν ελαττωμένη συγκολλητικότητα και συνεκτικότητα. Καθώς μόνο τέσσερα από τα εννέα δείγματα παρουσίασαν σημείο θραύσης, η απευθείας σύγκριση μπορεί να έχει οδηγήσει σε λανθασμένα συμπεράσματα (Peleg, 2019). Φαίνεται ότι η αρνητική συσχέτιση μεταξύ της συνεκτικότητας και του συντελεστή ανάπτυξης τάσης, η_E^+ , υπάρχει και στην περίπτωση που εξετάζονται μόνο τα δείγματα που δεν παρουσιάζουν σημείο θραύσης (X , G , L , X/G , C/X) ($r = -0,813$), αλλά δεν εμφανίζεται όταν εξετάζονται μόνο τα δείγματα που παρουσιάζουν σημείο θραύσης (C , C/G , C/L , X/L). Αυτό δείχνει ότι τα δείγματα με λιγότερο ιξώδη χαρακτήρα ανακτούν με μεγαλύτερη ευκολία το πλέγμα μετά την 1^η συμπίεση, που δείχνει ότι υπόκεινται σε μη αναστρέψιμη διάσπαση δεσμών σε μικρότερο βαθμό. Όσον αφορά στη συγκολλητικότητα, αυτή φαίνεται ότι επηρεάζεται από την ποσότητα δείγματος που παραμένει προσκολλημένο στην άνω πλάκα (Peleg, 2019, Ponz & Fiszman, 1996) και είναι αυξημένη στα δείγματα που είναι πιο μαλακά και δεν παρουσιάζουν σημείο θραύσης.

Πίνακας 5.5. Στατιστικά σημαντικοί ($p < 0,05$) συντελεστές συσχέτισης, r , των ρεολογικών παραμέτρων (λιπαινόμενης συμπίεστης ροής) και των παραμέτρων υφής (TPA) των δειγμάτων μεταβαλλόμενου σταθεροποιητή.

Παράμετροι ανάλυσης κατατομής υφής (TPA)	Παράμετροι λιπαινόμενης συμπίεστης ροής							
	$E_{(sf)}$ (kPa)	$H_{25\%(sf)}$ (N)	σ_f	ε_f (-)	$\sigma_{app@2mm}$ (kPa)	n (-)	η_E^+ (kPa·s)	$\sigma_{app@3min}$ (kPa)
$E_{(TPA)}$ (kPa)	0,911	0,845			0,721	-0,435	0,723	0,709
$H_{25\%(TPA)}$ (N)	0,679	0,884			0,895	-0,703	0,889	0,885
B (N)			0,798	0,668	0,688	-0,447	0,672	0,785
$H1$ (N)	0,553	0,858	0,679	0,465	0,949	-0,720	0,948	0,910
$H2$ (N)	0,548	0,845	0,753	0,558	0,953	-0,745	0,954	0,920
$A1$ (mJ)	0,546	0,831	0,677	0,513	0,907	-0,735	0,904	0,880
$A2$ (mJ)		0,430	0,608		0,581	-0,314	0,581	0,492
$A3$ (mJ)	-0,543	-0,714	-0,452	-0,465	-0,752	0,747	-0,755	-0,781
C (-)	-0,623	-0,748			-0,707	0,683	-0,702	-0,739
$S1$ (mm)	-0,407	-0,346	0,527		-0,288		-0,287	-0,350
$S2$ (mm)	-0,353	-0,359		-0,459	-0,389	0,434	-0,387	-0,460
G (N)			0,470					

Λιπαινόμενη συμπίεστη ροή

$E_{(sf)}$: Μέτρο ελαστικότητας (Cavallieri & Cunha, 2009), $H_{25\%(sf)}$: Δύναμη σε παραμόρφωση 25%, σ_f : Τάση θραύσης, ε_f : Παραμόρφωση κατά τη θραύση (Cavallieri & Cunha, 2009), $\sigma_{app@2mm}$: Φαινομενική τάση στο τέλος της συμπίεσης (στα 2 mm), $\sigma_{app@3min}$: Φαινομενική τάση στο τέλος της χαλάρωσης, έπειτα από 3 min (Corradini & Peleg, 2005), n : Δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς (Campanella & Peleg, 2002)

Ανάλυση κατατομής υφής (TPA)

$E_{(TPA)}$: Μέτρο ελαστικότητας, $H_{25\%(TPA)}$: Δύναμη σε παραμόρφωση 25%, B : Ευθραυστότητα, $H1$: Σκληρότητα 1, $H2$: Σκληρότητα 2, $A1$: Έργο πρώτης συμπίεσης, $A2$: Έργο δεύτερης συμπίεσης, $A3$: Συγκολλητικότητα, C : Συνεκτικότητα ($A2/A1$), $S1$: Ελαστικότητα, $S2$: Εκτατότητα, G : Κομμώδης υφή ($H1 \times C$) (Bourne, 2002)

Οι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των οργανοληπτικών παραμέτρων υφής και των ρεολογικών παραμέτρων (λιπαινόμενης συμπίεστης ροής) και των παραμέτρων υφής (TPA), φαίνονται στον Πίνακα 5.6. Προκύπτει ότι η κολλώδης υφή είχε ισχυρή αρνητική συσχέτιση με τις ιδιότητες θραύσης κατά τη λιπαινόμενη συμπίεστη ροή, τις σκληρότητες $H_{25\%}$, $H1$ και $H2$, και το έργο 1^{ης} συμπίεσης κατά την TPA, το οποίο δείχνει ότι τα πιο σκληρά δείγματα ανακατεργασμένων τυριών ήταν λιγότερο κολλώδη. Θετική συσχέτιση προέκυψε μεταξύ της κολλώδους υφής και της συγκολλητικότητας, $A3$. Η λεία υφή είχε ισχυρή αρνητική συσχέτιση με τις φαινομενικές τάσεις και το συντελεστή ανάπτυξης τάσης κατά τη λιπαινόμενη συμπίεστη ροή. Επομένως, τα πιο συμπαγή, στερεά και ιξώδη δείγματα αξιολογήθηκαν ως λιγότερο λεία. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί σε μικτές πηκτές WPI/κ-καραγενάνης, όπου κοκκώδη υφή είχαν τα δείγματα με αυξημένες ιδιότητες υφής σε μεγάλη παραμόρφωση (Melito et al., 2013).

Πίνακας 5.6. Στατιστικά σημαντικοί ($p < 0,05$) συντελεστές συσχέτισης, r , των οργανοληπτικών ιδιοτήτων υφής και των παραμέτρων ανάλυσης κατατομής υφής και λιπαινόμενης συμπιεστής ροής των δειγμάτων μεταβαλλόμενου σταθεροποιητή.

Παράμετροι λιπαινόμενης συμπιεστής ροής	Οργανοληπτικές ιδιότητες υφής					
	Σκληρότητα	Επαλειψιμότητα	Λεία υφή	Κολλώδης υφή	Αποδοχή υφής	Συνολική αποδοχή
$E_{(sf)}$ (N)	0,566	-0,450	-0,358	-0,520	-0,534	-0,303
$H_{25\%(sf)}$ (N)	0,843	-0,770	-0,659	-0,732	-0,728	-0,539
σ_f (kPa)	0,716	-0,611		-0,706		
ε_f (-)	0,604	-0,529		-0,709	-0,434	
$\sigma_{app@2mm}$ (kPa)	0,963	-0,862	-0,729	-0,806	-0,807	-0,611
n	-0,771	0,734	0,500	0,761	0,734	0,474
η_E^+	0,961	-0,861	-0,734	-0,803	-0,802	-0,616
$\sigma_{app@3min}$ (kPa)	0,949	-0,826	-0,707	-0,828	-0,823	-0,629
Παράμετροι ανάλυσης κατατομής υφής (TPA)						
$E_{(TPA)}$ (kPa)	0,706	-0,585	-0,543	-0,497	-0,520	-0,371
$H_{25\%(TPA)}$ (N)	0,870	-0,804	-0,576	-0,741	-0,695	-0,497
B (N)	0,518			-0,602	-0,689	-0,445
$H1$ (N)	0,889	-0,824	-0,594	-0,743	-0,682	-0,437
$H2$ (N)	0,885	-0,811	-0,589	-0,738	-0,666	-0,395
$A1$ (mJ)	0,863	-0,793	-0,521	-0,747	-0,319	
$A2$ (mJ)	0,491	-0,538		-0,393	0,602	0,429
$A3$ (mJ)	-0,745	0,601	0,498	0,638	0,567	0,348
C (-)	-0,710	0,524	0,483	0,568		
$S1$ (mm)						
$S2$ (mm)	-0,377			0,329		
G (N)						

Λιπαινόμενη συμπιεστή ροή

$E_{(sf)}$: Μέτρο ελαστικότητας (Cavallieri & Cunha, 2009), $H_{25\%(sf)}$: Δύναμη σε παραμόρφωση 25%, σ_f : Τάση θραύσης, ε_f : Παραμόρφωση κατά τη θραύση (Cavallieri & Cunha, 2009), $\sigma_{app@2mm}$: Φαινομενική τάση στο τέλος της συμπίεσης (στα 2 mm), $\sigma_{app@3min}$: Φαινομενική τάση στο τέλος της χαλάρωσης, έπειτα από 3 min (Corradini & Peleg, 2005), n : Δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς (Campanella & Peleg, 2002).

Ανάλυση κατατομής υφής (TPA)

$E_{(TPA)}$: Μέτρο ελαστικότητας, $H_{25\%(TPA)}$: Δύναμη σε παραμόρφωση 25%, B : Ευθραυστότητα, $H1$: Σκληρότητα 1, $H2$: Σκληρότητα 2, $A1$: Έργο πρώτης συμπίεσης, $A2$: Έργο δεύτερης συμπίεσης, $A3$: Συγκολλητικότητα, C : Συνεκτικότητα ($A2/A1$), $S1$: Ελαστικότητα, $S2$: Εκτατότητα, G : Κομμώδης υφή ($H1 \times C$) (Bourne, 2002)

Η οργανοληπτικά προσδιοριζόμενη σκληρότητα είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την τάση θραύσης και τις παραμέτρους που είναι σχετικές με την ακαμψία, το ιξώδες και τη σκληρότητα των δειγμάτων, αλλά είχε ισχυρά αρνητική συσχέτιση με το δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς, τη συγκολλητικότητα και τη συνεκτικότητα. Τα ανωτέρω δείχνουν ότι τα δείγματα που βαθμολογήθηκαν από τους δοκιμαστές ως πιο σκληρά ήταν αυτά που προσδιορίστηκαν με ενόργανες μεθόδους ως πιο ιξώδη και παρουσίασαν σημείο θραύσης. Η οργανοληπτικά προσδιοριζόμενη σκληρότητα έχει προηγουμένως αποδειχθεί ότι συσχετίζεται με την τάση θραύσης σε πηκτές γαλακτώματος με πολυσακχαρίτες (Devezeaux de Lavergne et al., 2016) και μικτές πηκτές πρωτεϊνών ορού με πολυσακχαρίτες (van den Berg et al., 2007). Η επαλειψιμότητα είχε ισχυρή αρνητική συσχέτιση με τις σχετικές με τη σκληρότητα παραμέτρους, το έργο 1^{ης} συμπίεσης, τις φαινομενικές τάσεις και το συντελεστή ανάπτυξης τάσης, ενώ είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με το δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς. Επομένως, τα λιγότερο σκληρά, ιξώδη δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος και αυτά με ασθενέστερη ψευδοπλαστική συμπεριφορά βαθμολογήθηκαν ως περισσότερο επαλείψιμα. Η επαλειψιμότητα είχε τις υψηλότερες συσχετίσεις με τις ιδιότητες υφής σε μεγάλες παραμορφώσεις. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο, καθώς η ιδιότητα αυτή σχετίζεται με την κατάρρευση των πηκτών, δηλαδή τα φαινόμενα που ακολουθούν το σημείο θραύσης (van den Berg et al., 2007).

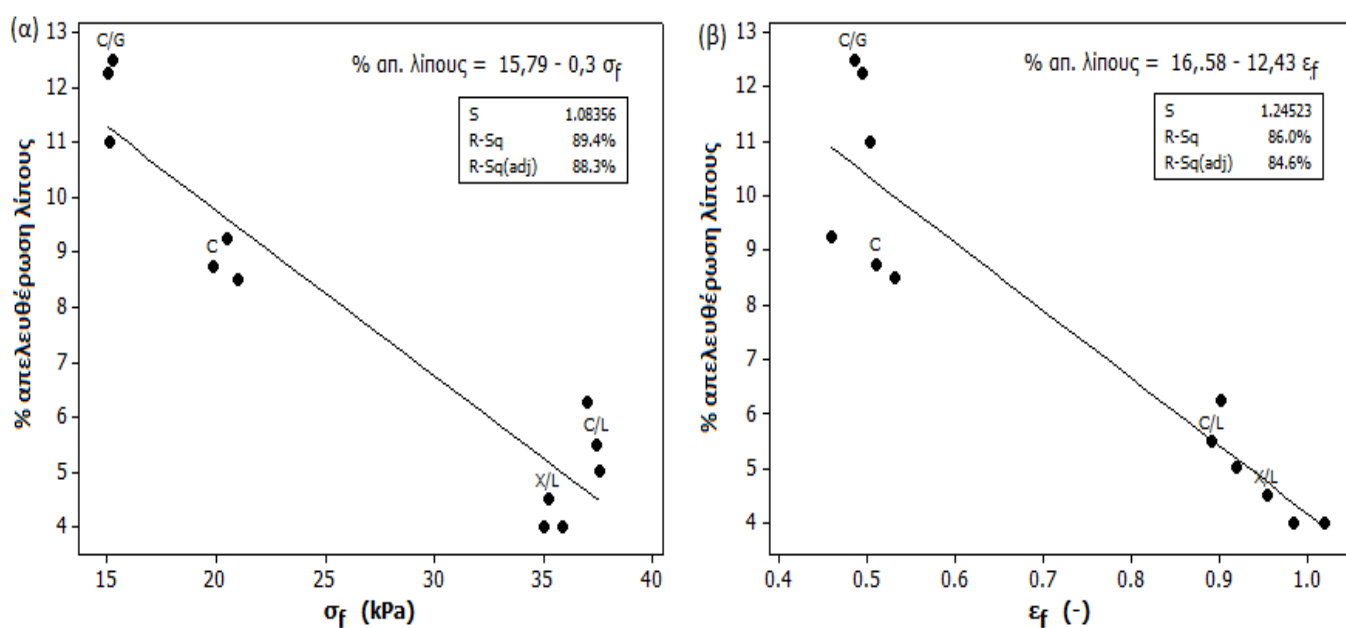
Η αποδοχή υφής, είχε επίσης ισχυρά αρνητική συσχέτιση με τη σκληρότητα σε παραμόρφωση 25%, τις φαινομενικές τάσεις, το συντελεστή ανάπτυξης τάσης και θετική συσχέτιση με το δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς, που δείχνουν ότι όσο αυξάνονταν η ψευδοπλαστικότητα και ο ιξώδης χαρακτήρας των δειγμάτων, τα δείγματα γίνονταν λιγότερο αποδεκτά ως προς την υφή από τους δοκιμαστές. Η συνολική αποδοχή δεν παρουσίασε ισχυρή συσχέτιση με καμία μηχανική ιδιότητα, γεγονός που δείχνει ότι δεν επηρεάζεται μόνο από μία ιδιότητα, αλλά από σύνολο ιδιοτήτων.

Σχετικά με τις άλλες φυσικοχημικές παραμέτρους, το κίτρινο χρώμα των δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών αναγνωρίστηκε σε ικανό βαθμό από τους δοκιμαστές, καθώς προέκυψε ότι η παράμετρος b^* είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με το οργανοληπτικό προσδιοριζόμενο κίτρινο χρώμα ($r = 0,769$).

Ακόμη, προέκυψε ισχυρή αρνητική συσχέτιση του μέσου μεγέθους λιποσφαιρίων d_{43} με την ευθραυστότητα ($r = -0,734$). Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί σε πηκτές γαλακτώματος πρωτεϊνών ορού (Guo et al., 2014, McClements et al., 1993). Αντιθέτως, παρατηρήθηκε ισχυρά θετική συσχέτιση με τη συγκολλητικότητα ($r = 0,816$) και τη συνεκτικότητα ($r = 0,807$). Δηλαδή, όσο αυξανόταν το μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων αυξανόταν η συγκολλητικότητα και η συνεκτικότητα των δειγμάτων. Η υψηλή συγκολλητικότητα θα μπορούσε να αποδοθεί στο λιγότερο ισχυρό πρωτεϊνικό πλέγμα που προκύπτει (Bryant et al., 1995). Επίσης, η αυξημένη συνεκτικότητα έχει αναφερθεί ότι μπορεί να εμφανίζεται λόγω της κροκίδωσης ή μερικής συνένωσης σταγονιδίων λίπους (Dickinson, 2012). Επιπροσθέτως, θετική συσχέτιση παρατηρήθηκε μεταξύ του d_{43} και του δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς ($r = 0,675$), που δείχνει ότι όσο ελαττωνόταν το μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων τόσο αυξανόταν η ψευδοπλαστικότητα των δειγμάτων. Το ίδιο έχει

παρατηρηθεί σε γαλακτώματα σταθεροποιημένα από θερμικά επεξεργασμένες πρωτεΐνες ορού (85°C επί 30 min) (Boutin et al., 2007) και αποδόθηκε στο φαινόμενο της κροκίδωσης εκκένωσης.

Η απελευθέρωση λίπους είχε ισχυρά αρνητικές συσχετίσεις με την ευθραυστότητα ($r = -0,700$), την τάση θραύσης ($r = -0,945$) και την παραμόρφωση κατά τη θραύση ($r = -0,927$). Δηλαδή, όσο ευκολότερα απελευθερωνόταν το λίπος, τόσο ελαττώνονταν οι ιδιότητες που σχετίζονται με το σημείο θραύσης. Στο Σχ. 5.13 παρουσιάζονται τα γραφήματα απλής γραμμικής παλινδρόμησης και οι εξισώσεις πρόβλεψης της απελευθέρωσης λίπους από τις ιδιότητες θραύσης που προσδιορίστηκαν κατά τη λιπαινώμενη συμπίεστη ροή. Μεγαλύτερα ή ελλειπώς γαλακτωματοποιημένα λιποσφαίρια μπορούν να δράσουν ως σημεία συγκέντρωσης τάσης (Rudan et al., 1998) και να διατελέσουν το ρόλο κενών ή ρωγμών, κάτι που θα οδηγούσε σε θραύση σε μικρότερη παραμόρφωση και μικρότερη τάση θραύσης (McClements et al., 2003). Η περισσότερη ανοικτή δομή των δειγμάτων C και C/G οδήγησε σε ευκολότερη απελευθέρωση λίπους, όπου τα λιποσφαίρια πιθανώς συγχωνεύτηκαν ευκολότερα σε πόρους που ήταν μεγαλύτεροι και αποτέλεσαν σημεία συγκέντρωσης τάσης.



Σχ. 5.13. Γραφήματα απλής γραμμικής παλινδρόμησης μεταξύ της απελευθέρωσης λίπους και (α) της τάσης θραύσης, σ_f και (β) της παραμόρφωσης κατά τη θραύση, ϵ_f , των δειγμάτων PWC, που προσδιορίστηκαν κατά τη λιπαινώμενη συμπίεστη ροή.

5.2. Επίδραση είδους σταθεροποιητή στις ιδιότητες συστημάτων διασποράς

Στον Πίνακα 5.7 φαίνεται η χημική σύσταση των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων των συστημάτων διασποράς, και συγκεκριμένα, του πρωτεϊνικού συμπυκνώματος ορού γάλακτος και της κρέμας γάλακτος.

Καθώς η παρασκευή των δειγμάτων των τεσσάρων (4) ομάδων συστημάτων διασποράς έγινε εις τριπλούν, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη συνέχεια ανταποκρίνονται στους μέσους όρους των ξεχωριστών παρασκευών.

Πίνακας 5.7. Χημική σύσταση πρώτων υλών για την παρασκευή των δειγμάτων των συστημάτων διασποράς.

	Πρωτεϊνικό συμπύκνωμα ορού γάλακτος	Κρέμα γάλακτος
Υγρασία (%)	5,00 ± 0,26	46,85 ± 0,19
Πρωτεΐνη (%)	80,38 ± 1,90	1,55 ± 0,04
Λίπος (%)	3,80 ± 0,20	49,00 ± 0,00
Τέφρα (%)	0,53 ± 0,10	1,10 ± 1,03
NaCl (%)	0,25 ± 0,04	0,00 ± 0,00

5.2.1. Χημική σύσταση δειγμάτων

Η χημική σύσταση των δειγμάτων των ομάδων S (αιωρήματα/πηκτές), SW (πηκτές πρωτεϊνών ορού), SC (γαλακτώματα/πηκτές γαλακτωμάτων) και SWC (πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού) περιγράφεται στον Πίνακα 5.8.

Πίνακας 5.8. Χημική σύσταση και pH δειγμάτων ομάδων S, SW, SC και SWC (μέσες τιμές τριών επαναλήψεων ± τυπική απόκλιση).

	Ομάδα δειγμάτων					
	S	SW	Μάρτυρας SW	SC	SWC	Μάρτυρας SWC
Σταθεροποιητές (%)	0,8	0,8	-	0,8	0,8	-
Υγρασία (%)	98,02 ± 0,33	83,97 ± 0,90	84,33 ± 0,55	70,50 ± 1,61	57,95 ± 0,77	58,77 ± 0,97
Πρωτεΐνη (%)	-	12,25 ± 0,36	12,19 ± 0,33	1,03 ± 0,21	12,31 ± 0,28	12,27 ± 0,32
Λίπος (%)	-	0,67 ± 0,29	0,50 ± 0,00	26,00 ± 0,50	26,17 ± 0,29	26,33 ± 0,29
Τέφρα (%)	1,06 ± 0,07	0,58 ± 0,03	0,58 ± 0,02	0,98 ± 0,05	0,98 ± 0,07	0,99 ± 0,02
NaCl (%)	1,06 ± 0,07	0,98 ± 0,03	1,02 ± 0,04	1,00 ± 0,05	1,11 ± 0,17	1,02 ± 0,04
pH	5,22 ± 0,04	5,20 ± 0,02	5,22 ± 0,02	5,21 ± 0,03	5,23 ± 0,02	5,22 ± 0,01

S: Αιωρήματα/πηκτές, SW: Πηκτές πρωτεϊνών ορού, SC: Γαλακτώματα/πηκτές γαλακτωμάτων, SWC: Πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού

Η ανάλυση της διακύμανσης ενός παράγοντα έδειξε ότι δεν υπήρχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις μέσες τιμές των παραμέτρων χημικής σύστασης μεταξύ των εννέα (9) δειγμάτων της κάθε ομάδας ($p > 0,05$). Όλα τα δείγματα είχαν όμοιο τελικό pH ($5,21 \pm 0,05$) και ίση περιεκτικότητα σε NaCl ($1,03\% \pm 0,04$).

Όσον αφορά στην ομάδα S, τα δείγματα με ξανθάνη (X), κόμμι γκουάρ (G) και κόμμι χαρουπιού (L) και με μείγμα ξανθάνη/κόμμι γκουάρ (X/G) ήταν ρευστά (αιωρήματα), ενώ όλα τα υπόλοιπα δείγματα ήταν πηκτές. Όσον αφορά στην ομάδα SC, τα δείγματα με ξανθάνη (X), κόμμι γκουάρ (G) και κόμμι χαρουπιού (L) ήταν ρευστά (γαλακτώματα), το δείγμα με ξανθάνη/κόμμι γκουάρ (X/G) ήταν ημίρρευστο (παχύρρευστο γαλακτώμα) και όλα τα υπόλοιπα δείγματα ήταν πηκτές (πηκτές γαλακτωμάτων). Όλα τα δείγματα των ομάδων SW και SWC, καθώς και οι μάρτυρες (χωρίς σταθεροποιητές) ήταν πηκτές.

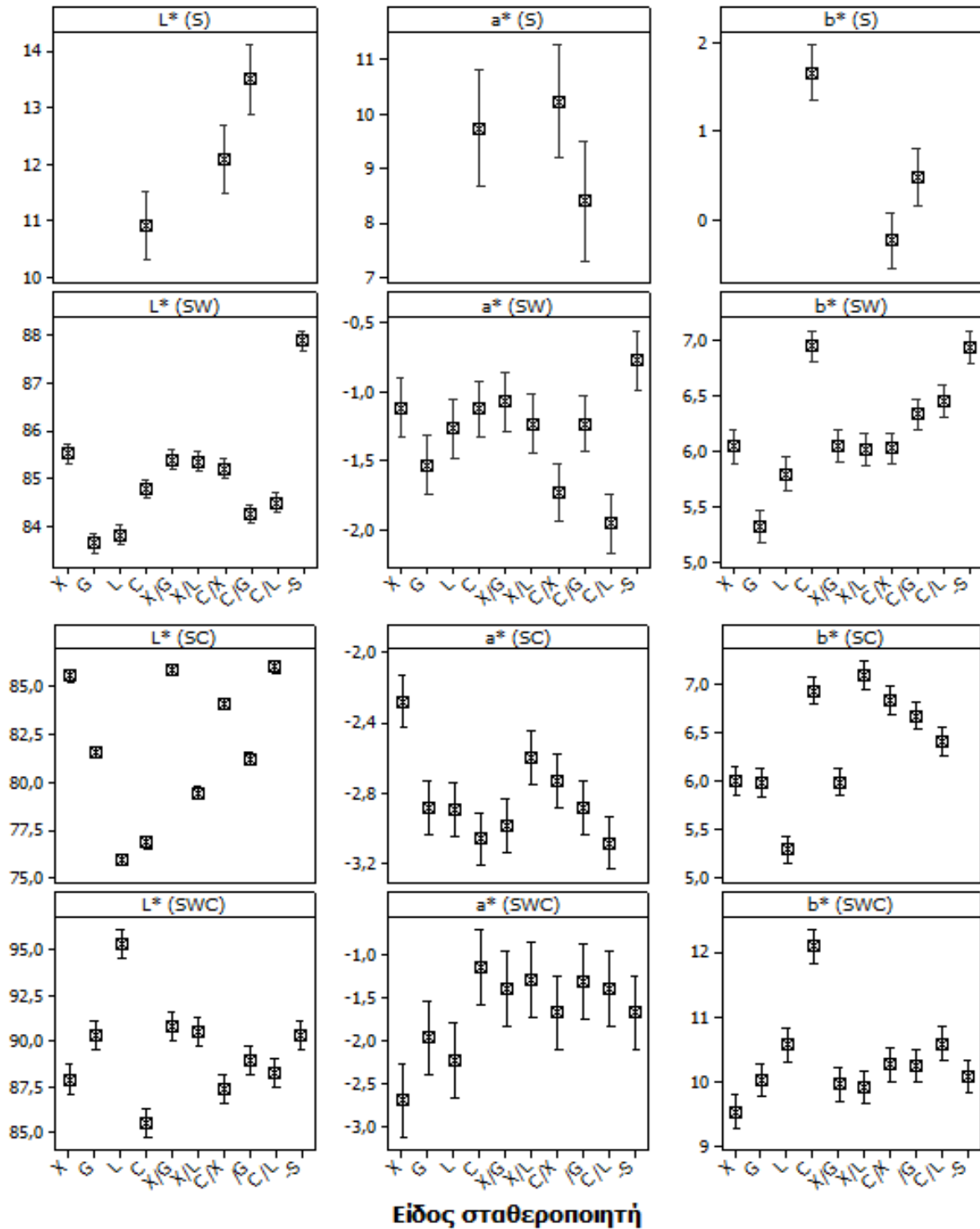
5.2.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων

5.2.2.1. Χρώμα

Στα δείγματα όλων των ομάδων πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις χρώματος και εξετάστηκαν οι συντεταγμένες L^* , a^* και b^* (C.I.E.). Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα φαίνονται στο Σχ. 5.14. Δεν ήταν δυνατός ο προσδιορισμός των χρωματικών παραμέτρων στα δείγματα X, G, L, X/G, X/L και C/L της ομάδας S, λόγω της αυξημένης τους διαφάνειας και της ελαττωμένης σκέδασης φωτός προς την κατεύθυνση ανίχνευσης (McClements, 2002). Επομένως, τα αποτελέσματα για την ομάδα αυτή δεν είναι αξιόπιστα. Από την ανάλυση διακύμανσης ενός παράγοντα προέκυψε ότι, παρόλο που τα δείγματα της ίδιας ομάδας είχαν όμοια χημική σύσταση, το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή επηρέασε ελαφρώς τις παραμέτρους L^* , a^* και b^* σε όλες τις ομάδες ($p < 0,05$). Τα δείγματα της ομάδας S, που όλα περιείχαν κ-καραγενάνη, είχαν πολύ μικρή φωτεινότητα (< 14) και παρουσίασαν κόκκινο και πολύ ελαφρύ κίτρινο χρώμα. Το λιγότερο φωτεινό δείγμα της ομάδας S ήταν αυτό με κ-καραγενάνη μεμονωμένα (C).

Όλα τα δείγματα των υπόλοιπων ομάδων (SW, SC, SWC) είχαν ικανοποιητική φωτεινότητα (76-96), καθώς και ελαφρά κίτρινη και πολύ ελαφρά πράσινη απόχρωση. Η πράσινη απόχρωση δεν ήταν οπτικά αντιληπτή και οφείλεται στις πρωτεΐνες ορού (Paul-Sadhu, 2016).

Στην ομάδα γαλακτωμάτων/πηκτών γαλακτωμάτων (SC), τα δείγματα C και L είχαν τη χαμηλότερη φωτεινότητα. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλότερη σκέδαση φωτός από τα μόρια της κ-καραγενάνης και του κόμμεος χαρουπιού, πιθανώς λόγω του μικρότερου μεγέθους των ενυδατωμένων μορίων τους (Chung et al., 2014) (≈ 50 και 80 nm, αντίστοιχα) σε σχέση με αυτά του κόμμεος γκουάρ και ξανθάνης (≈ 150 και 100 nm, αντίστοιχα) (Dakia et al., 2008, Ye et al., 2004). Ελάττωση της φωτεινότητας έχει προηγουμένως παρατηρηθεί με την προσθήκη κόμμεος χαρουπιού σε γαλακτώματα (Chung et al., 2014).



Σχ. 5.14. Αποτελέσματα ανάλυσης χρώματος, σε σχέση με το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή (μέσοι όροι εννέα επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασιζόμενα στην κοινή διακύμανση της ANOVA) για τις ομάδες S (Αιωρήματα/πηκτές), SW (Πηκτές πρωτεϊνών ορού), SC (Γαλακτώματα/πηκτές γαλακτωμάτων) και SWC (Πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού). Σημειώνεται ότι οι κλίμακες κρατήθηκαν τέτοιες ώστε να αποδώσουν τις μεταβολές κάθε παραμέτρου. Συνοτομεύσεις δειγμάτων: Χ: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη, Χ/G: ξανθάνη/κόμμι γκουάρ, Χ/L: ξανθάνη/κόμμι χαρουπιού, C/X: ξανθάνη/κ-καραγενάνη, C/G: κ-καραγενάνη/κόμμι γκουάρ, C/L: κ-καραγενάνη/κόμμι χαρουπιού, -S: χωρίς σταθεροποιητή.

Στην ομάδα SW, το δείγμα χωρίς την προσθήκη σταθεροποιητή (-S) είχε την υψηλότερη φωτεινότητα και το εντονότερο κίτρινο χρώμα από όλα τα δείγματα αυτής της ομάδας. Επομένως, η προσθήκη σταθεροποιητών προκάλεσε ελάττωση της φωτεινότητας στις πηκτές πρωτεϊνών ορού, που πιθανώς σχετίζεται με την ελάττωση της αδιαφάνειας στην επιφάνεια των δειγμάτων (Dissanayake et al., 2010). Τα δείγματα με κ-καραγενάνη (C) είχαν το εντονότερο κίτρινο χρώμα στις ομάδες SW, SC και SWC. Στην ομάδα SWC το δείγμα με κόμμι χαρουπιού (L) είχε την υψηλότερη φωτεινότητα.

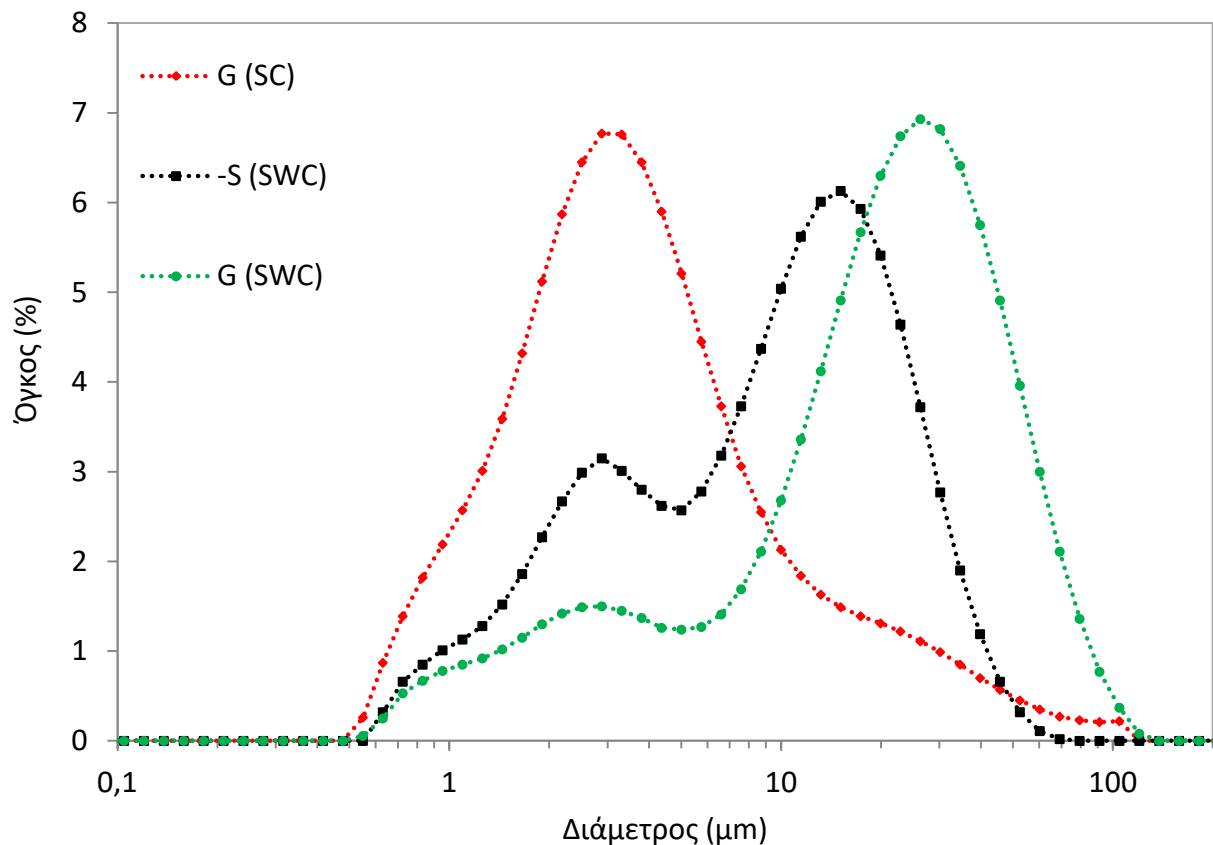
Σε σύγκριση με τα δείγματα της ομάδας SW, τα δείγματα της ομάδας SWC ήταν πιο φωτεινά και με εντονότερο κίτρινο χρώμα, κάτι που οφείλεται στο κίτρινο χρώμα του λίπους και την αυξημένη σκέδαση φωτός από τα λιποσφαίρια που παρεμβάλλονται στην υδατική φάση.

Τα δείγματα της ομάδας SWC σε σύγκριση με τα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος μεταβαλλόμενου σταθεροποιητή της ομάδας PWC (παρ. 5.1.4.1), είχαν παρόμοιες τιμές στις παραμέτρους L^* και a^* , αλλά ελαφρώς υψηλότερες τιμές στην παράμετρο b^* , κάτι το οποίο οφείλεται στο εντονότερο κίτρινο χρώμα της σκόνης συμπυκνώματος πρωτεϊνών ορού. Το δείγμα με κ-καραγενάνη (C) είχε το εντονότερο κίτρινο χρώμα και τη χαμηλότερη φωτεινότητα στην ομάδα SWC, κάτι που παρατηρήθηκε και στα ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος. Επομένως, και στην ομάδα SWC παρατηρείται ότι στα δείγματα με κ-καραγενάνη μεμονωμένα, υπάρχει ελαττωμένη επιφανειακή αδιαφάνεια και μεγαλύτερη ανομοιογένεια, τα οποία δείχνουν την ύπαρξη περισσότερο ανοικτής (πορώδους) δομής.

Παρόμοια αποτελέσματα με αυτά της ομάδας SWC αναφέρει έρευνα των Cunha et al. (2010), όπου σε δείγματα επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών με λιποπερικτικότητα 23-24% και υγρασία 63% προέκυψε ότι η φωτεινότητα L^* ανερχόταν περίπου στο 86, η συντεταγμένη a^* από -0,2 έως -0,7 και η συντεταγμένη b^* από 9 έως 11.

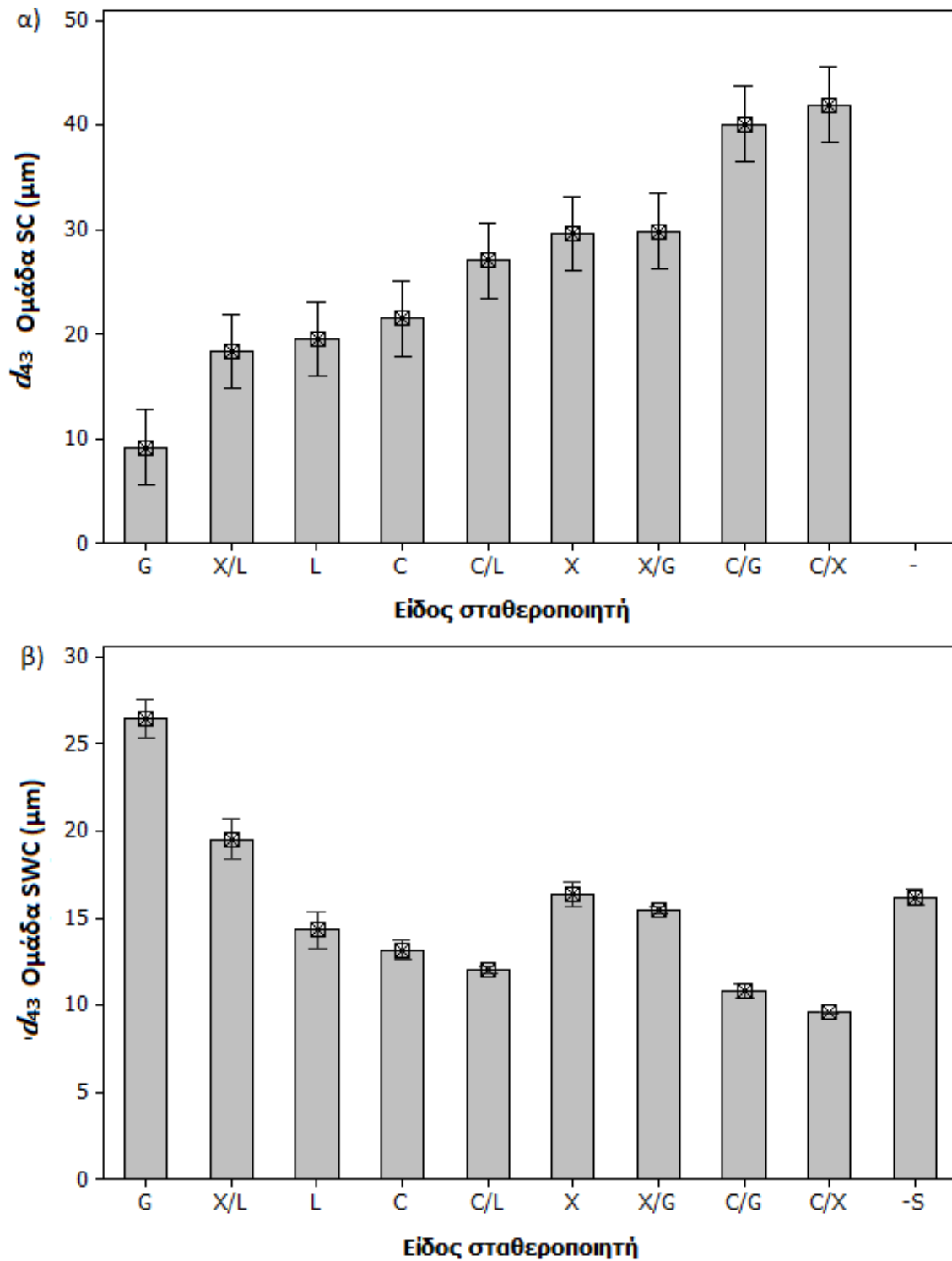
5.2.2.2. Μέγεθος λιποσφαιρίων

Στα δείγματα των ομάδων γαλακτωμάτων/πηκτών γαλακτωμάτων (ομάδα SC) και πηκτών γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού (ομάδα SWC), πραγματοποιήθηκε ανάλυση του μεγέθους σωματιδίων. Όλα τα δείγματα εμφάνισαν καμπύλες με πολυδιασπορά. Στο Σχ. 5.15 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι καμπύλες κατανομής μεγέθους σωματιδίων της πηκτής πρωτεϊνών ορού χωρίς σταθεροποιητή (δείγμα -S της ομάδας SWC), καθώς και του γαλακτώματος και της πηκτής γαλακτώματος πρωτεϊνών ορού με προσθήκη κόμμεος γκουάρ (δείγματα G των ομάδων SC και SWC). Οι διακριτές κατηγορίες μεγεθών σωματιδίων στα δείγματα και των δύο ομάδων ήταν κυρίως σε μεγέθη $\approx 1 \mu\text{m}$, $\approx 3 \mu\text{m}$ και $>10 \mu\text{m}$.



Σχ. 5.15. Καμπύλες κατανομής μεγέθους σωματιδίων των δειγμάτων πηκτής γαλακτώματος πρωτεϊνών ορού χωρίς σταθεροποιητές (-S), γαλακτώματος με κόμμι γκουάρ (ομάδα SC) και πηκτής γαλακτώματος πρωτεϊνών ορού με κόμμι γκουάρ (ομάδα SWC).

Το μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων και των κροκιδωμάτων αυτών, d_{43} (μm), των δειγμάτων των ομάδων SC και SWC, φαίνεται στο Σχ. 5.16, ενώ οι παράμετροι $d_{0.1}$, $d_{0.5}$, $d_{0.9}$ και ο δείκτης διασποράς, srap , παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.9. Από την ανάλυση διακύμανσης ενός παράγοντα μεταξύ των δειγμάτων της ίδιας ομάδας προέκυψε ότι οι τιμές $d_{0.1}$, $d_{0.5}$, $d_{0.9}$, του δείκτη διασποράς, srap , καθώς και του d_{43} επηρεάστηκαν από το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή τόσο στην ομάδα SC όσο και στην ομάδα SWC ($p < 0,05$). Η πλειονότητα των δειγμάτων της ομάδας SC είχε παρόμοιες τιμές δείκτη διασποράς, από 1,94 έως 2,78, ενώ τη μεγαλύτερη τιμή είχε το δείγμα L (10,16), που δείχνει ότι η παραμονή και διασπορά του δείγματος προς μέτρηση οδήγησε σε πλήθος κροκιδωμένων δομών. Η πλειονότητα των δειγμάτων της ομάδας SWC είχε παρόμοιες τιμές δείκτη διασποράς, από 2,28 έως 2,72, ενώ τα δείγματα X/G και X/L είχαν μεγαλύτερες τιμές (4,88 και 5,98, αντίστοιχα).



Σχ. 5.16. Μέγεθος σωματιδίων, d_{43} , σε σχέση με το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή ή μειγμάτων αυτών στα δείγματα των ομάδων α) γαλακτωμάτων/πηκτών γαλακτωμάτων, SC και β) πηκτών γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού, SWC (μέσοι όροι τριών επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασισμένα στην κοινή διακύμανση της ANOVA) (X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη, X/G: ξανθάνη/κόμμι γκουάρ, X/L: ξανθάνη/κόμμι χαρουπιού, C/X: ξανθάνη/κ-καραγενάνη, C/G: κ-καραγενάνη/κόμμι γκουάρ, C/L: κ-καραγενάνη/κόμμι χαρουπιού, -S: χωρίς σταθεροποιητή).

Πίνακας 5.9. Παράμετροι¹ κατανομής σωματιδίων στα δείγματα των ομάδων SC και SWC, σε σχέση με το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή.

Ομάδα SC				
Δείγμα	$d_{0.1}$ (μm)	$d_{0.5}$ (μm)	$d_{0.9}$ (μm)	Span (-)
X	$2,11 \pm 0,22^{ab\ 2}$	$22,45 \pm 3,51^{bc}$	$64,89 \pm 13,88^c$	$2,78 \pm 0,20^{cd}$
G	$1,34 \pm 0,05^{cd}$	$3,38 \pm 0,10^e$	$18,32 \pm 0,15^e$	$4,43 \pm 0,16^b$
L	$1,20 \pm 0,10^d$	$5,41 \pm 0,09^e$	$56,10 \pm 2,01^{cd}$	$10,16 \pm 0,51^a$
C	$1,91 \pm 0,07^{bc}$	$18,10 \pm 0,76^{cd}$	$44,76 \pm 4,34^{cd}$	$2,37 \pm 0,14^{cd}$
X/G	$2,23 \pm 0,10^{ab}$	$15,69 \pm 1,68^d$	$63,61 \pm 11,14^c$	$3,89 \pm 0,31^b$
X/L	$1,42 \pm 0,09^{cd}$	$15,04 \pm 1,68^d$	$39,29 \pm 0,79^d$	$2,52 \pm 0,11^{cd}$
C/X	$2,39 \pm 0,01^{ab}$	$23,10 \pm 0,44^{bc}$	$108,16 \pm 1,22^a$	$4,58 \pm 0,03^b$
C/G	$2,62 \pm 0,62^a$	$29,30 \pm 4,18^a$	$84,75 \pm 2,74^b$	$2,84 \pm 0,35^c$
C/L	$1,97 \pm 0,01^{abc}$	$25,78 \pm 0,21^{ab}$	$52,10 \pm 0,66^{cd}$	$1,94 \pm 0,01^d$
Ομάδα SWC				
Δείγμα	$d_{0.1}$ (μm)	$d_{0.5}$ (μm)	$d_{0.9}$ (μm)	Span (-)
X	$2,34 \pm 0,01^c$	$12,50 \pm 0,12^b$	$35,27 \pm 0,83^{bc}$	$2,63 \pm 0,04^c$
G	$3,02 \pm 0,10^a$	$21,18 \pm 2,50^a$	$54,24 \pm 1,40^a$	$2,43 \pm 0,25^c$
L	$2,10 \pm 0,05^{de}$	$11,24 \pm 0,22^{bc}$	$30,78 \pm 0,90^{bcd}$	$2,55 \pm 0,04^c$
C	$2,58 \pm 0,02^b$	$10,06 \pm 0,16^{bcd}$	$27,41 \pm 0,51^{cd}$	$2,47 \pm 0,01^c$
X/G	$1,41 \pm 0,01^h$	$6,65 \pm 0,09^{cd}$	$41,20 \pm 0,14^b$	$5,98 \pm 0,09^b$
X/L	$1,74 \pm 0,07^g$	$12,90 \pm 4,10^b$	$62,98 \pm 11,55^a$	$4,88 \pm 0,63^a$
C/X	$2,02 \pm 0,03^{ef}$	$7,18 \pm 0,09^{cd}$	$20,32 \pm 0,09^d$	$2,55 \pm 0,05^c$
C/G	$1,91 \pm 0,02^f$	$7,95 \pm 0,08^{cd}$	$23,53 \pm 0,43^{cd}$	$2,72 \pm 0,03^c$
C/L	$2,24 \pm 0,04^{acd}$	$9,89 \pm 0,11^{bcd}$	$24,84 \pm 0,17^{cd}$	$2,28 \pm 0,03^c$
-S	$2,08 \pm 0,02^e$	$13,02 \pm 0,04^b$	$35,33 \pm 0,26^{bc}$	$2,55 \pm 0,03^c$

¹ Μέσοι όροι τριών επαναλήψεων $\pm$ τυπική απόκλιση

² Διαφορετικοί εκθέτες στις στήλες δείχνουν ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0,05$)

Ομάδα SC: Γαλακτώματα/πηκτές γαλακτωμάτων, Ομάδα SWC: Πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού

X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη, X/G: ξανθάνη/κόμμι γκουάρ, X/L: ξανθάνη/κόμμι χαρουπιού, C/X: κ-καραγενάνη/ξανθάνη, C/G: κ-καραγενάνη/κόμμι γκουάρ, C/L: κ-καραγενάνη/κόμμι χαρουπιού, -S: χωρίς σταθεροποιητή

Για την ομάδα SC προέκυψε ότι τις υψηλότερες τιμές d_{43} είχαν τα δείγματα C/X και C/G (42 και 40 μm, αντίστοιχα), ενώ τις χαμηλότερες τιμές είχε το δείγμα G (9 μm) ($p < 0,05$). Συνεπώς, τα μείγματα της κ-καραγενάνης με ξανθάνη και κόμμι γκουάρ επιτρέπουν σε μεγαλύτερο βαθμό την κροκίδωση λιποσφαιρίων στις πηκτές γαλακτωμάτων. Σχετικά με το δείγμα C/X, ο συνδυασμός των δύο πολυσακχαριτών, οι οποίοι δεν είναι επιφανειακά δραστικοί και λόγω της θερμοδυναμικής τους ασυμβατότητας αναμένεται να έχουν απωστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, επέτρεψε το σχηματισμό μεγάλων λιποσφαιρίων ή/και κροκιδωμάτων, τα οποία ενδεχομένως προκύπτουν και από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις των δύο ανιονικών πολυσακχαριτών με τις πρωτεΐνες γάλακτος στη διεπιφάνεια (Owens et al., 2018, Stone & Nickerson, 2012, Gu et al., 2005). Επίσης, είναι πιθανό οι αλληλεπιδράσεις αυτές να προκάλεσαν αναδιάρθρωση του διεπιφανειακού στρώματος δια της συμπληρωματικής σύζευξης των πολυσακχαριτών με το διεπιφανειακό

στρώμα (Murray, 2011). Σχετικά με το δείγμα C/G, η ασθενής μοριακή σύζευξη της κ-καραγενάνης με το κόμμι γκουάρ που σχετίζεται με το μεγάλο μέγεθος (Ye et al., 2004) και το μεγάλο ποσοστό πλευρικών αλυσίδων του κόμμιος γκουάρ (Murayama et al., 1995) πιθανώς να οδήγησαν σε ελαττωμένες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις της κ-καραγενάνης με τις πρωτεΐνες γάλακτος στη διεπιφάνεια, προκαλώντας κροκίδωση γεφύρωσης (Farjamy & Madadlou, 2019). Ακόμη, προέκυψε ότι το κόμμι γκουάρ επέδειξε γαλακτωματοποιητική ικανότητα στην ομάδα SC και συμμετείχε στη διεπιφάνεια των λιποσφαιρίων στο γαλάκτωμα G. Το γεγονός ότι το κόμμι γκουάρ σχημάτισε μικρότερα λιποσφαίρια από ότι το κόμμι χαρουπιού δείχνει την καλύτερη επιφανειακή δραστηριότητα του κόμμιος γκουάρ, η οποία έχει αποδοθεί στην υψηλότερη διαλυτότητά του (Wu et al., 2009). Σε συμφωνία με τα ανωτέρω αποτελέσματα, το μέσο μέγεθος d_{43} γαλακτωμάτων σταθεροποιημένων από καζεϊνικό νάτριο με την προσθήκη κόμμιος γκουάρ σε pH 5,5 βρέθηκε ίσο με 10 μm (Neirynck et al., 2007). Οι υψηλότερες τιμές του δείγματος X, σε σχέση με τις αντίστοιχες των δειγμάτων με μεμονωμένες γαλακτομαννάνες, έδειξαν ότι η ξανθάνη, σε συνδυασμό με τη χαμηλή επιφανειακή δραστηριότητά της, ενδεχομένως να οδήγησε και σε κροκίδωση γεφύρωσης μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τις πρωτεΐνες γάλακτος στη διεπιφάνεια (Owens et al., 2018). Δεν μπορεί να αποκλειστεί η αλληλεπίδραση πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών μέσω δεσμών όπως Van der Waals, υδρογόνου και υδρόφοβων δεσμών (Zhang et al., 2014).

Το γεγονός ότι το μείγμα ξανθάνης/κόμμιος χαρουπιού σχημάτισε λιποσφαίρια με μικρότερο μέσο μέγεθος d_{43} από ότι η ξανθάνη μεμονωμένα ήταν αναμενόμενο καθώς το δείγμα X/L ήταν πηκτή, ενώ το δείγμα X ήταν γαλάκτωμα. Ο ρυθμός συγχώνευσης των λιποσφαιρίων είναι γενικά ελαττωμένος στις πηκτές γαλακτωμάτων (Ye et al., 2004). Στο δείγμα X/L, αυτές οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της ξανθάνης με τις πρωτεΐνες γάλακτος φαίνεται ότι είναι ελαττωμένες, λόγω της μοριακής σύζευξης της ξανθάνης με το κόμμι χαρουπιού, κάτι που παρατηρήθηκε και από τους Owens et al. (2018) σε μικτά γαλακτώματα πρωτεϊνών ορού με ξανθάνη και μείγμα της με κόμμι χαρουπιού σε pH 5,0. Αντίστροφα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν στην περίπτωση της κ-καραγενάνης. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις της κ-καραγενάνης με τις πρωτεΐνες γάλακτος στη διεπιφάνεια φαίνεται ότι είναι εντονότερες από αυτές της ξανθάνης, λόγω της υψηλότερης πυκνότητας φορτίου της κ-καραγενάνης (de Jong & van de Velde, 2007), οπότε και σχηματίζεται πυκνό υμένιο γύρω από τα λιποσφαίρια (Farjamy & Madadlou, 2019). Το διεπιφανειακό αυτό υμένιο αποδυναμώνεται κατά τη σύζευξη της κ-καραγενάνης με τις γαλακτομαννάνες στα δείγματα C/G και C/L, οπότε προκύπτουν μεγαλύτερες τιμές d_{43} . Στην περίπτωση του δείγματος C/X είναι εμφανής η ανταγωνιστική επίδραση των ανιονικών πολυσακχαριτών στη διεπιφάνεια, οπότε προκύπτουν μεγαλύτερα λιποσφαίρια.

Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα στην ομάδα SC, σε πηκτές γαλακτώματος σταθεροποιημένες από μείγμα κ-καραγενάνης/κόμμιος χαρουπιού, η μέση διάμετρος d_{43} βρέθηκε ίση με 31 μm (Patel et al., 2015). Σε γαλακτώματα και σε πηκτές γαλακτώματος σταθεροποιημένες από θερμικά επεξεργασμένες πρωτεΐνες ορού, η μέση διάμετρος d_{43} βρέθηκε ίση με 20 και 9,5 μm , αντίστοιχα (Ruttarattanamongkol et al., 2015, Ruffin et al.,

2014), ενώ σε γαλακτώματα με πρωτεΐνες ορού και ξανθάνη ή μείγμα αυτής με κόμμι χαρουπιού, η μέση διάμετρος d_{43} ήταν μεγαλύτερη από 100 μm (Owens et al., 2018).

Για την ομάδα SWC προέκυψε ότι τις μεγαλύτερες τιμές d_{43} είχε το δείγμα G (26 μm), ενώ τις χαμηλότερες τιμές είχε το δείγμα C/X (9,5 μm), σε πλήρη αντίθεση με τα δείγματα της ομάδας SC. Ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι οι τιμές d_{43} της ομάδας SC είχαν ισχυρά αρνητική συσχέτιση με αυτές της ομάδας SWC ($r = -0,800$), το οποίο υποδεικνύει ότι στην ομάδα SWC, η επίδραση των σταθεροποιητών στη γαλακτωματοποίηση από τις πρωτεΐνες γάλακτος ήταν ανταγωνιστική. Έχει αναφερθεί ότι η προσθήκη επιφανειακά δραστικών πολυσακχαριτών σε γαλακτώματα με πρωτεΐνες μπορεί να οδηγήσει σε ελλιπή κάλυψη της διεπιφάνειας, καθώς οι πολυσακχαρίτες μπορεί να ανταγωνίζονται την πρωτεΐνη για προσρόφηση στη διεπιφάνεια (Murray, 2011). Το δείγμα χωρίς την προσθήκη σταθεροποιητή είχε ενδιάμεση τιμή d_{43} , ίση με 16 μm , ενώ μόνο τα δείγματα G και X/L είχαν μεγαλύτερες τιμές d_{43} (19 και 26 μm , αντίστοιχα), γεγονός που δείχνει ότι το κόμμι γκουάρ και το μείγμα ξανθάνης και κόμμεος χαρουπιού επέτρεψαν την κροκίδωση ή/και τη συγχώνευση λιποσφαιρίων σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι οι πρωτεΐνες ορού μεμονωμένα. Μεγαλύτερα λιποσφαίρια έχουν επίσης παρατηρηθεί σε θερμικά επεξεργασμένα (στους 121°C επί 16 min) γαλακτώματα (4% w/w) σταθεροποιημένα από υδρολυμένες πρωτεΐνες ορού (4%) με κόμμι γκουάρ, από ότι με ξανθάνη (0,8% w/w) (Ye & Singh, 2006).

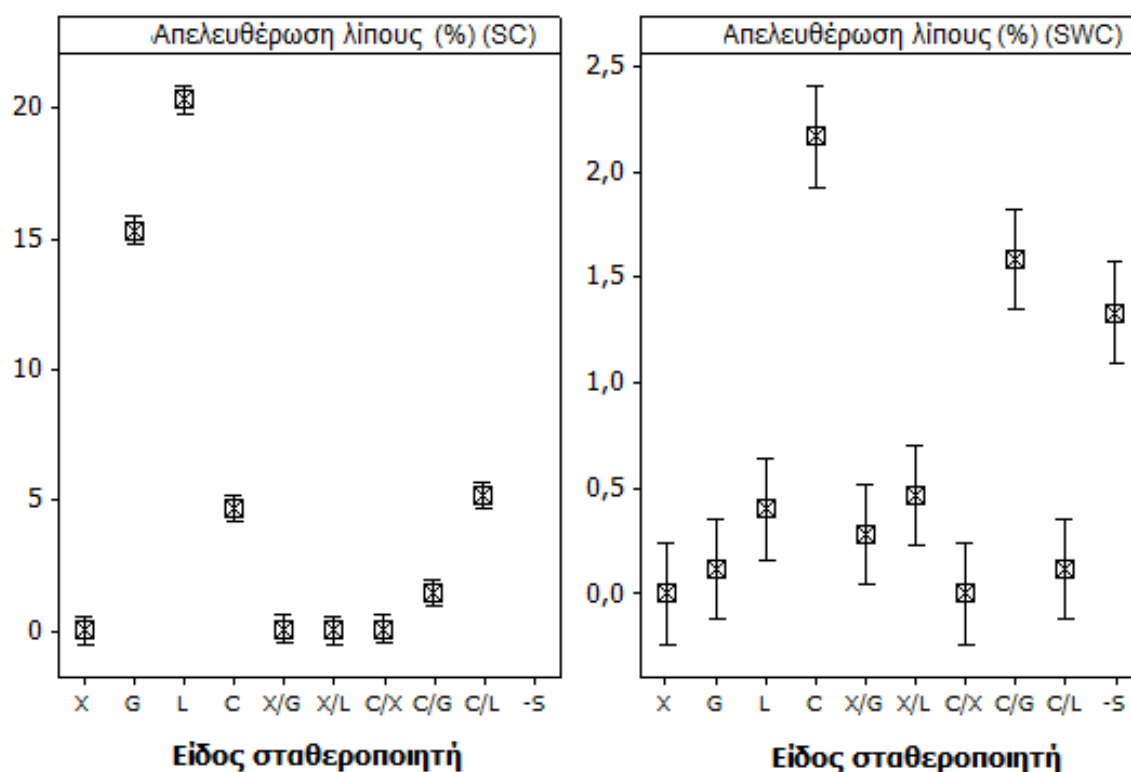
Γενικά, στις ομάδες SC και SWC, καθώς και στην ομάδα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος του Κεφαλαίου 5.1 (ομάδα PWC), το μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων d_{43} των δειγμάτων X ήταν μεγαλύτερο από ότι των δειγμάτων C, το οποίο οφείλεται στην υψηλότερη πυκνότητα φορτίου της κ-καραγενάνης (de Jong & van de Velde, 2007), η οποία έχει εντονότερες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με τις πρωτεΐνες γάλακτος στη διεπιφάνεια (Stone & Nickerson, 2012, Cho et al., 2009, Dalgleish, 2006, Gu et al., 2005) και σχηματίζει πυκνότερες σταθεροποιητικές στιβάδες γύρω από τα λιποσφαίρια (Stone & Nickerson, 2012) που προστατεύουν τα λιποσφαίρια από την κροκίδωση και συγχώνευση.

Για την αποσαφήνιση των παραγόντων που επηρεάζουν το μέγεθος λιποσφαιρίων σε σχέση με το σύστημα στο οποίο αυτά βρίσκονται, εφαρμόστηκε ανάλυση διακύμανσης ενός παράγοντα στις τιμές του μέσου μεγέθους λιποσφαιρίων, d_{43} , των δειγμάτων των ομάδων SC και SWC, καθώς και της ομάδας ανακατεργασμένων τυριών του Κεφαλαίου 5.1 (PWC). Προέκυψε ότι τα περισσότερα δείγματα της ομάδας SWC είχαν μικρότερες τιμές d_{43} από ότι τα αντίστοιχα δείγματα της ομάδας SC ($p < 0,05$), εξαιτίας της γαλακτωματοποίησης από τις πρωτεΐνες ορού και τη σταθεροποίηση των λιποσφαιρίων στις πηκτές (Ye et al., 2004). Τα δείγματα X/L των ομάδων SWC και SC είχαν όμοιες τιμές. Μόνο το δείγμα G είχε χαμηλότερη τιμή d_{43} στην ομάδα SC από ότι στην ομάδα SWC. Το ίδιο παρατηρήθηκε και για την ομάδα PWC. Επομένως, το κόμμι γκουάρ σχημάτισε μικρότερα λιποσφαίρια ή λιγότερο εκτενή κροκιδώματα σε γαλακτώματα από ότι σε μικτές πηκτές γαλακτωμάτων με πρωτεΐνες ορού. Οι διαχωριστικές αλληλεπιδράσεις του κόμμεος γκουάρ με τις πρωτεΐνες ορού επέτρεψαν τις έντονες συζευκτικές αλληλεπιδράσεις των προσροφημένων πρωτεϊνών μεταξύ γειτονικών λιποσφαιρίων της ομάδας SWC.

Όσον αφορά στη σύγκριση των ομάδων SWC και PWC, οι τιμές d_{43} των δειγμάτων X, X/G, C, C/X, C/G ήταν όμοιες. Ωστόσο, στα δείγματα G, L, X/L και C/L, οι τιμές d_{43} της ομάδας SWC ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες της ομάδας PWC ($p < 0,05$). Σε αυτά τα δείγματα της ομάδας SWC, φαίνεται ότι ήταν εντονότερες οι συζευκτικές πρωτεϊνικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών λιποσφαιρίων μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων, δισουλφιδικών δεσμών και ανταλλαγής σουλφυδρυλομάδων/δισουλφιδικών δεσμών (Zhai et al., 2013), ενώ στην ομάδα PWC, όπου οι πρωτεΐνες ορού ήταν ήδη συσσωματωμένες και θα είχαν λιγότερες ελεύθερες σουλφυδρυλομάδες (Sun et al., 2018), σχημάτισαν πυκνά υμένα (Zhai et al., 2013, Mustapha et al., 2012) με ελαττωμένες πρωτεϊνικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών λιποσφαιρίων.

5.2.2.3. Απελευθέρωση λίπους

Στο Σχ. 5.17 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της απελευθέρωσης λίπους, εκφρασμένα ως ποσοστό (w/w) των δειγμάτων των ομάδων SC και SWC.



Σχ. 5.17. Αποτελέσματα απελευθέρωσης λίπους (%) στα δείγματα των ομάδων γαλακτωμάτων/πηκτών γαλακτώματος (SC) και πηκτών γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού (SWC), σε σχέση με το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή ή μειγμάτων αυτών (μέσοι όροι τριών επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασισζόμενα στην κοινή διακύμανση της ANOVA) (X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη, X/G: ξανθάνη/κόμμι γκουάρ, X/L: ξανθάνη/κόμμι χαρουπιού, C/X: κ-καραγενάνη/ξανθάνη, C/G: κ-καραγενάνη/κόμμι γκουάρ, C/L: κ-καραγενάνη/κόμμι χαρουπιού, -S: χωρίς σταθεροποιητή).

Από την ανάλυση διακύμανσης ενός παράγοντα προέκυψε ότι και για τις δύο ομάδες που είχαν όμοια λιποπεριεκτικότητα (26% w/w), η απελευθέρωση λίπους επηρεάστηκε από το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή ή μειγμάτων αυτών ($p < 0,05$).

Στην ομάδα SC, υψηλότερες τιμές απελευθέρωσης λίπους είχαν τα γαλακτώματα L και G (20,3 και 15,3%, αντίστοιχα), ακολουθούμενα από τα δείγματα C και C/L (5,2 και 4,7%, αντίστοιχα). Σε έρευνα σχετική με την προσθήκη γαλακτομαννανών σε γαλακτώματα, προέκυψε ότι το κόμμι γκουάρ είχε υψηλότερη γαλακτωματοποιητική ικανότητα και οδήγησε σε αυξημένη σταθερότητα σε σχέση με το κόμμι χαρουπιού (Wu et al., 2009). Σε σύγκριση με το δείγμα X, φαίνεται ότι το μικρό μέγεθος λιποσφαιρίων (παρ. 5.2.2.2) στο δείγμα G της ομάδας SC δεν υποβοήθησε τη σταθερότητα γαλακτώματος οδηγώντας σε κατά πολύ μεγαλύτερη απελευθέρωση λίπους, η οποία σχετίζεται και με το χαμηλότερο συντελεστή συνεκτικότητας του γαλακτώματος με κόμμι γκουάρ, όπως φαίνεται σε επόμενη παράγραφο (παρ. 5.2.3.1). Στην ομάδα SC, το δείγμα X και όλα τα μείγματα που περιείχαν ξανθάνη είχαν μηδενική ή ελάχιστη απελευθέρωση λίπους ($< 0,5\%$ w/w), παρόλο που το δείγμα X ήταν ρευστό, το δείγμα X/G ημίρρευστο και το δείγμα X/L πηκτό. Το ίδιο παρατηρήθηκε και στην ομάδα SWC. Από όλους τους μεμονωμένα προστιθέμενους σταθεροποιητές, τη χαμηλότερη απελευθέρωση λίπους προσέδωσε η ξανθάνη, και στην ομάδα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος του Κεφαλαίου 5.1 (PWC) (παρ. 5.1.4.3). Η ξανθάνη φαίνεται ότι ισχυροποίησε τη μηχανική αντοχή των διεπιφανειών ή/και παρεμπόδισε τα λιποσφαίρια να πλησιάσουν το ένα στο άλλο (Dickinson, 2003), παρόλο που δεν είναι επιφανειακά δραστική και δεν σχημάτισε πηκτή στην ομάδα SC, αλλά γαλάκτωμα με υψηλό συντελεστή συνεκτικότητας (παρ. 5.2.3.1). Η ξανθάνη επηρέασε σε μεγάλο βαθμό την απελευθέρωση λίπους, λόγω της σταθερότητας στην αύξηση θερμοκρασίας και στη μεταβολή του pH (Habibi & Khosravi-Darani, 2017, Pinheiro et al., 2011, Katzbauer, 1998). Αυξημένη σταθερότητα γαλακτώματος έχει επίσης αναφερθεί σε γαλακτώματα με ξανθάνη, σε σχέση με τα γαλακτώματα με κόμμι γκουάρ (Chityala et al., 2016, Kaltsa et al., 2011) και χαρουπιού (Kaltsa et al., 2011).

Στην ομάδα SWC, μεγαλύτερη απελευθέρωση λίπους είχαν τα δείγματα C, C/G και το δείγμα χωρίς σταθεροποιητή (-S) (2,2, 1,6 και 1,3%, αντίστοιχα). Το δείγμα C/G παρουσίασε υψηλότερη απελευθέρωση λίπους από όλα τα δείγματα στην ομάδα PWC. Στην ομάδα SWC, οι παρατηρούμενες διαφορές στα δείγματα με κ-καραγενάνη και τα μείγματα αυτής εξηγούνται πλήρως από τα αποτελέσματα που αιτιολογήθηκαν στην αντίστοιχη παράγραφο του Κεφαλαίου 5.1 για τα ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος (PWC) (παρ. 5.1.4.3).

Σε σχέση με τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 5.1 (παρ. 5.1.4.3), η απελευθέρωση λίπους της ομάδας μοντέλων προσομοίωσης των ανακατεργασμένων τυριών (ομάδα SWC) είναι πολύ χαμηλότερη (0-2,2%) από τα αντίστοιχα ποσοστά των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος (ομάδα PWC) (4,2-12,1%). Αυτό δείχνει ότι η απελευθέρωση λίπους διέπεται από παράγοντες που σχετίζονται με τη φύση των πρωτεϊνών ορού στη διεπιφάνεια και στο πρωτεϊνικό πλέγμα (φυσική διαμόρφωση ή σε μορφή συσσωματωμάτων). Προκύπτει ότι η επίδραση των πολυσακχαριτών στη διεπιφάνεια είναι αυξημένη στην περίπτωση της

ομάδας SWC, όπου είναι έντονες οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις των ανιονικών πολυσακχαριτών με τις πρωτεΐνες ορού (Owens et al., 2018, Stone & Nickerson, 2012, Gu et al., 2005), οι οποίες φαίνεται πως οδηγούν σε φαινόμενα κροκίδωσης, ωστόσο ενισχύουν τη σταθερότητα των λιποσφαιρίων έναντι στη διάρρηξη κατά τη φυγοκέντρηση. Επίσης, το γεγονός ότι οι πρωτεΐνες ορού των δειγμάτων της ομάδας PWC ήταν μερικά υδρολυμένες συνεισέφερε στην ελαττωμένη σταθερότητα στη θέρμανση και φυγοκέντρηση. Σε συμφωνία με τα ανωτέρω, έχει βρεθεί ότι οι υδρολυμένες πρωτεΐνες ορού έχουν ελαττωμένη σταθερότητα γαλακτώματος (Schröder et al., 2017).

5.2.3. Ρεολογικές ιδιότητες και ιδιότητες υφής δειγμάτων

Τα δείγματα της ομάδας S, καθώς και της ομάδας SC με προσθήκη ξανθάνης, κόμμεος γκουάρ, κόμμεος χαρουπιού, καθώς και μείγματος ξανθάνης και κόμμεος γκουάρ σε αναλογία 1:1 (0,8% w/w) (δείγματα X, G, L, X/G) ήταν ρευστά/ημίρρευστα (αιωρήματα ή γαλακτώματα, αντίστοιχα), επομένως η σύγκριση των ρεολογικών τους ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια περιστροφικής ιξωδομετρίας. Όλα τα γαλακτώματα ήταν σταθερά και δεν παρουσίασαν διαχωρισμό φάσεων. Τα υπόλοιπα δείγματα των ομάδων S και SC (X/L, C, C/X, C/G, C/L, -S), καθώς και όλα τα δείγματα των ομάδων SW και SWC, ήταν πηκτές και οι ιδιότητες υφής τους μελετήθηκαν με τη βοήθεια της ανάλυσης κατατομής υφής (TPA). Το δείγμα X/G της ομάδας SC ήταν ημίρρευστο και για λόγους σύγκρισης μετρήθηκε και με τις δύο μεθόδους.

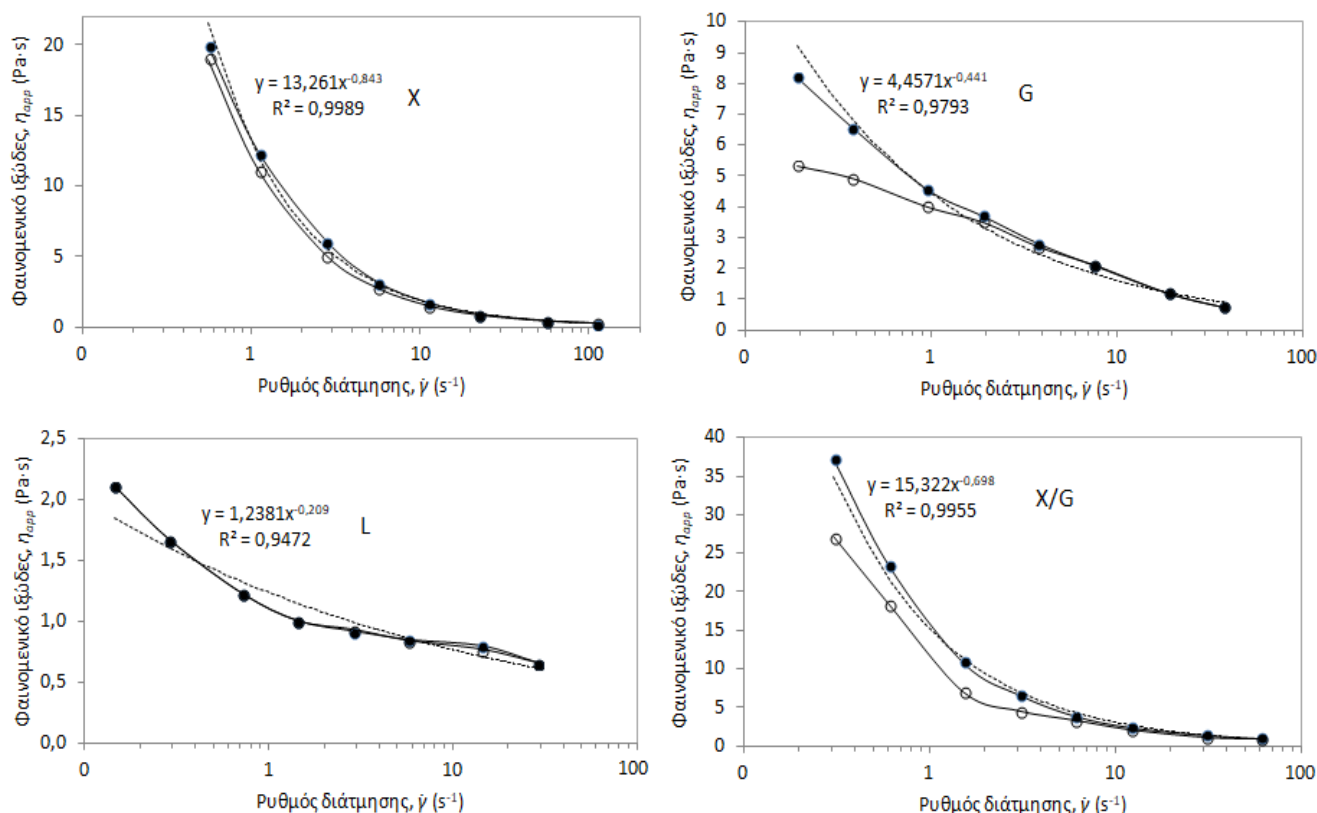
5.2.3.1. Ρεολογικές ιδιότητες αιωρημάτων και γαλακτωμάτων

Τα αποτελέσματα ιξωδομετρίας για τα ρευστά δείγματα των ομάδων S και SC (αιωρήματα και γαλακτώματα, αντίστοιχα) παρουσιάζονται ως καμπύλες φαινομενικού ιξώδους, η_{app} , σε σχέση με το ρυθμό διάτμησης, $\dot{\gamma}$.

Στο Σχ. 5.18 περιγράφεται η ρεολογική συμπεριφορά των ρευστών δειγμάτων (αιωρημάτων) της ομάδας S (X, G, L, X/G) κατά την αύξηση της ταχύτητας περιστροφής από 0,5 έως 100 rpm ($1^{ος}$ κύκλος) και συνεχιζόμενη σταδιακή ελάττωση αυτής ($2^{ος}$ κύκλος), καθώς επίσης και η προσαρμογή των δεδομένων του $1^{ου}$ κύκλου αύξησης της ταχύτητας διάτμησης στο εκθετικό μοντέλο ρεολογικής συμπεριφοράς Waele-Ostwald (Power law model) (Ostwald, 1929).

Το αιώρημα G παρουσίασε θιξοτροπία, η οποία έγινε εμφανής σε χαμηλές ταχύτητες διάτμησης. Το κόμμι γκουάρ έχει βρεθεί να παρουσιάζει υψηλή θιξοτροπία σε συγκεντρώσεις κοντά ή μεγαλύτερες του 1% (Uruakpa & Arntfield, 2005), η οποία οφείλεται σε σχηματισμό περιπλεγμένων αλυσίδων που προσανατολίζονται ή εν μέρει σπάνε κατά το επίπεδο διάτμησης (Imeson, 2010). Το αιώρημα L δεν παρουσίασε καθόλου θιξοτροπία, ενώ εμφάνισε ελαφρά ψευδοπλαστικότητα, κάτι που έχει αναφερθεί και σε άλλες έρευνες (Mao & Chen, 2006). Το δείγμα X/G παρουσίασε θιξοτροπία, η οποία γίνεται εμφανής σε χαμηλές ταχύτητες διάτμησης. Ακόμη, το δείγμα X/G παρουσίασε έντονη ψευδοπλαστικότητα, κάτι που αποδίδεται κυρίως στην περιεχόμενη ξανθάνη, ενώ γενικά εμφάνισε ρεολογικά χαρακτηριστικά ενδιάμεσα αυτών που παρουσίασαν τα δείγματα των

επιμέρους σταθεροποιητών. Σε υδατικά διαλύματα, η δομή της ξανθάνης υφίσταται μετάβαση τάξης-αταξίας από τη μορφή έλικας στη μορφή σπείρας (helix-coil), κάτι που εντείνεται σε θερμοκρασίες άνω των 51°C. Έτσι, η εξαιρετικά άτακτα διαμορφωμένη ξανθάνη μπορεί να αλληλεπιδράσει άμεσα με μη υποκατεστημένα μέρη του κόμμεος γκουάρ για το σχηματισμό νέων συζευγμένων δομών (Wang et al., 2002).

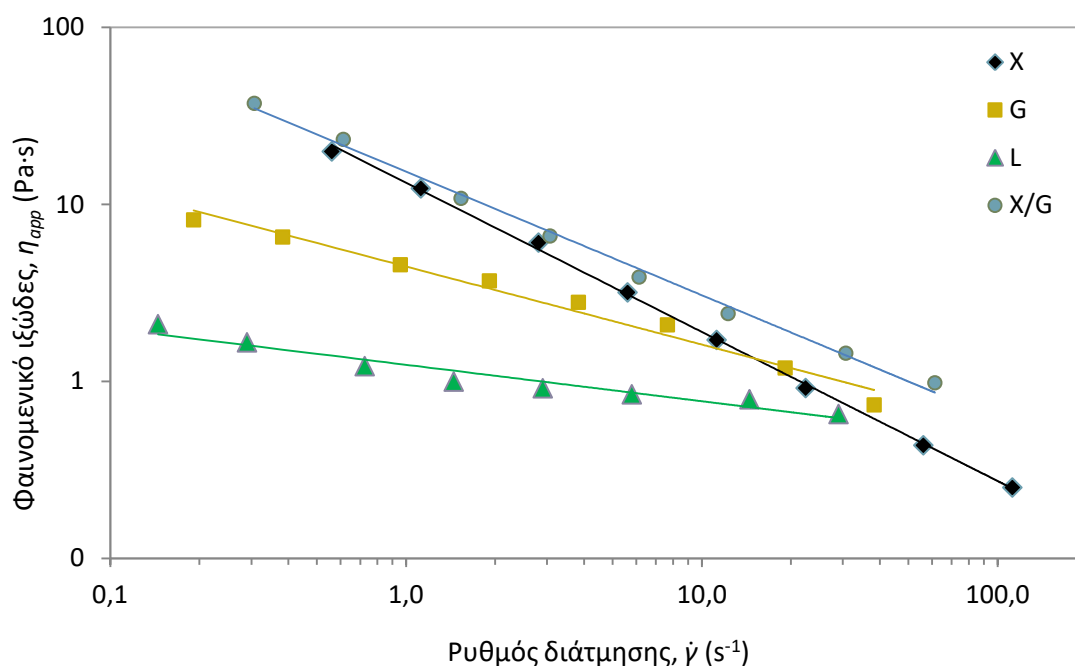


Σχ. 5.18. Φαινομενικό ιξώδες αιωρημάτων της ομάδας S (X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, X/G: ξανθάνη/κόμμι γκουάρ) σε σχέση με το ρυθμό διάτμησης (λογαριθμική κλίμακα) (—●—1^{ος} κύκλος αύξησης, —○—2^{ος} κύκλος ελάττωσης ρυθμού διάτμησης, ... προσαρμογή εκθετικού μοντέλου). Οι τιμές των καμπυλών αποτελούν τους μέσους όρους τριών (3) επαναλήψεων.

Στο Σχ. 5.19 απεικονίζονται τα αποτελέσματα φαινομενικού ιξώδους των ρευστών αιωρημάτων (X, G, L, X/G) σε συνάρτηση με το ρυθμό διάτμησης, σε λογαριθμικές κλίμακες, με σκοπό τη σύγκρισή τους. Επιπλέον, φαίνονται και οι ευθείες προσαρμογής (ευθείες παλινδρόμησης) των δεδομένων, από όπου είναι δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων για την ψευδοπλαστικότητα των αιωρημάτων.

Μεγαλύτερο ιξώδες παρουσίασε το δείγμα με προσθήκη μείγματος ξανθάνης/κόμμεος γκουάρ (X/G), φανερώνοντας τη συνέργεια μεταξύ των δύο πολυσακχαριτών, η οποία έχει αναφερθεί και από άλλες έρευνες για την ίδια αναλογία πολυσακχαριτών (1:1) (Casas et al., 2000). Όσον αφορά στα δείγματα με προσθήκη μεμονωμένων σταθεροποιητών, σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης μεγαλύτερο ιξώδες παρουσίασε το δείγμα με ξανθάνη (X), αμέσως μικρότερο το δείγμα με κόμμι γκουάρ (G), ενώ χαμηλότερο ιξώδες είχε το δείγμα με κόμμι χαρουπιού (L). Από την κλίση ($n-1$) των ευθειών παλινδρόμησης (Σχ. 5.19)

φαίνεται ότι στην ομάδα S, τα δείγματα X και X/G εμφάνισαν περισσότερο ψευδοπλαστική συμπεριφορά σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, ενώ το δείγμα L ήταν το λιγότερο ψευδοπλαστικό. Προέκυψε ότι τα ρευστά αιωρήματα έχουν διαφορετικά ιξώδη σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, ενώ τα ιξώδη τους συγκλίνουν σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης.

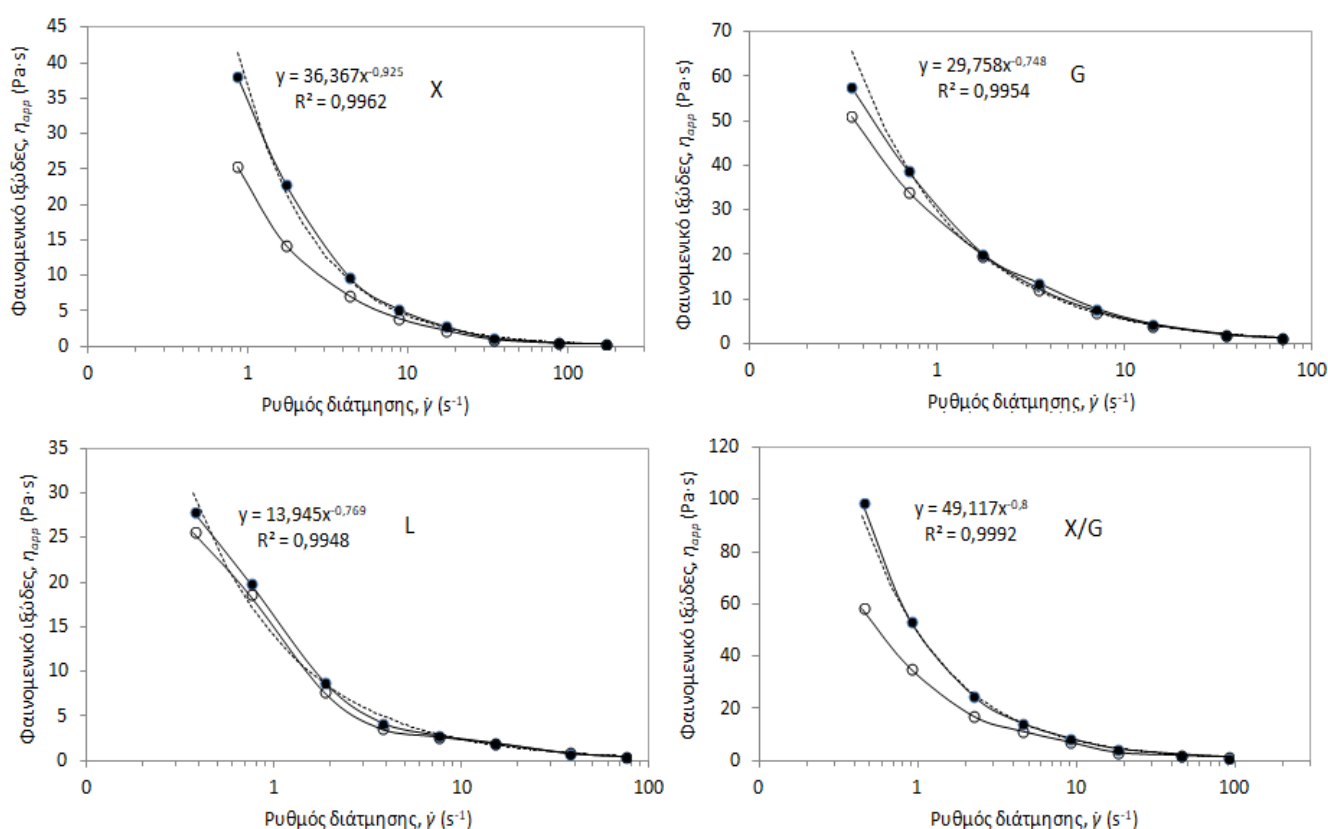


Σχ. 5.19. Φαινομενικό ιξώδες αιωρημάτων ομάδας S (X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, X/G: ξανθάνη/κόμμι γκουάρ) σε συνάρτηση με το ρυθμό διάτμησης ($1^{ος}$ κύκλος αύξησης), σε λογαριθμικές κλίμακες. Οι τιμές των καμπυλών αποτελούν τους μέσους όρους τριών (3) επαναλήψεων.

Ανάλογα αποτελέσματα αναφέρουν και οι Tirvarakarnkoon & Senge (2008), για 1% w/w διαλύματα μεμονωμένων πολυσακχαριτών (ξανθάνης, κόμμι γκουάρ και κόμμι χαρουπιού). Αξιοσημείωτο είναι ότι σε ταχύτητα διάτμησης από $10\ s^{-1}$ και άνω, το δείγμα G εμφάνισε υψηλότερο ιξώδες (κατά 30 έως 200%) από ότι το δείγμα X, γεγονός που αποδίδεται στην έντονη ψευδοπλαστικότητα της ξανθάνης (Sun et al., 2007, Brummel & Lee, 1990). Το κόμμι γκουάρ έχει αποδειχθεί ότι επίσης παρουσιάζει ψευδοπλαστικότητα (Casas et al., 2000), η οποία βρέθηκε ότι ενισχύεται από την ύπαρξη NaCl (Chenlo et al., 2011).

Στο Σχ. 5.20 περιγράφεται η ρεολογική συμπεριφορά των ρευστών ή ημίρρευστων δειγμάτων (γαλακτωμάτων) της ομάδας SC (X, G, L, X/G) κατά την αύξηση της ταχύτητας περιστροφής από 0,5 έως 100 rpm ($1^{ος}$ κύκλος) και συνεχιζόμενη σταδιακή ελάττωση αυτής ($2^{ος}$ κύκλος), καθώς επίσης και η προσαρμογή των δεδομένων του $1^{ου}$ κύκλου αύξησης της ταχύτητας διάτμησης στο εκθετικό μοντέλο. Παρατηρείται ότι η προσθήκη ξανθάνης σε γαλακτώμα (X) οδήγησε σε εμφάνιση θιξοτροπίας σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, καθώς και έντονη ψευδοπλαστικότητα. Γενικά, τα μικτά γαλακτώματα πρωτεϊνών με ξανθάνη παρουσιάζουν ψευδοπλαστικό χαρακτήρα, γεγονός που αποδίδεται στο μη νευτώνειο

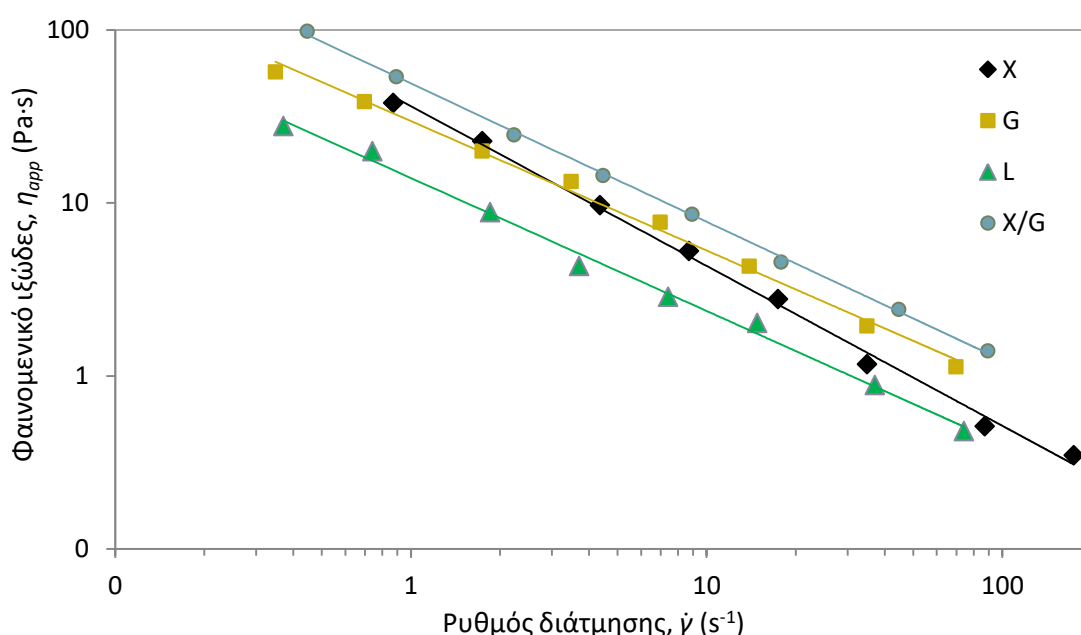
χαρακτήρα της ξανθάνης (Mandala et al., 2004). Η εμφάνιση θιξοτροπικού χαρακτήρα σε γαλακτώματα υποδηλώνει την ύπαρξη δομής που διασπάται κατά τη διάτμηση σε σταθερό ρυθμό ως συνάρτηση του χρόνου που ακολουθείται από βαθμιαία ανάκαμψη κατά την παύση της διάτμησης (Hebishi et al., 2017). Οφείλεται σε μηχανισμούς συσσωμάτωσης εκκένωσης πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών, καθώς και στην κροκίδωση λιποσφαιρίων, η οποία οδηγεί στην αύξηση των τριβών (Bouriott et al., 1999). Αντίστοιχα αποτελέσματα αναφέρουν και οι Sun et al. (2007) για γαλακτώματα (20% έλαιο) πρωτεϊνών ορού σε απομονωμένη μορφή (2% w/w) με προσθήκη ξανθάνης (0,5% w/w). Το γαλάκτωμα με κόμμι γκουάρ (G) παρουσίασε έντονη ψευδοπλαστικότητα και ελαφρά θιξοτροπία σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης. Το γαλάκτωμα με κόμμι χαρουπιού (L) εμφάνισε ελάχιστη θιξοτροπία σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης και έντονη ψευδοπλαστικότητα. Η ημίρρευστη πηκτή γαλακτώματος με προσθήκη μείγματος ξανθάνης/κόμμεος γκουάρ (X/G) παρουσίασε επίσης θιξοτροπία, η οποία έγινε εμφανής σε χαμηλές ταχύτητες διάτμησης, σε αντιστοιχία με τη ρεολογική συμπεριφορά του αιωρήματος. Ακόμη, έδειξε έντονη ψευδοπλαστικότητα, που μπορεί να αποδοθεί στην περιεχόμενη ξανθάνη, ενώ γενικά εμφάνισε ρεολογικά χαρακτηριστικά ενδιάμεσα αυτών των δειγμάτων των δύο επιμέρους πολυσακχαριτών.



Σχ. 5.20. Φαινομενικό ιξώδες των γαλακτωμάτων της ομάδας SC (X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, X/G: ξανθάνη/κόμμι γκουάρ) σε σχέση με το ρυθμό διάτμησης (λογαριθμική κλίμακα) ($\bullet$ —1^{ος} κύκλος αύξησης, $\circ$ —2^{ος} κύκλος ελάττωσης ρυθμού διάτμησης, ... προσαρμογή εκθετικού μοντέλου). Οι τιμές των καμπυλών αποτελούν τους μέσους όρους τριών (3) επαναλήψεων.

Στο Σχ. 5.21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα φαινομενικού ιξώδους των ρευστών γαλακτωμάτων της ομάδας SC (X, G, L, X/G) σε συνάρτηση με το ρυθμό διάτμησης, σε λογαριθμικές κλίμακες, με σκοπό τη σύγκρισή τους.

Μεγαλύτερο ιξώδες παρουσίασε το γαλάκτωμα με προσθήκη μείγματος ξανθάνης/κόμμεος γκουάρ (X/G), φανερώνοντας και στην ομάδα γαλακτωμάτων τη συνέργεια μεταξύ των δύο πολυσακχαριτών. Όσον αφορά στα δείγματα με προσθήκη μεμονωμένων σταθεροποιητών, σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης τα ιξώδη των δειγμάτων X και G ήταν όμοια και μεγαλύτερα από το ιξώδες του δείγματος L. Από την κλίση ($n-1$) των ευθειών παλινδρόμησης (Σχ. 5.21) φαίνεται ότι το γαλάκτωμα X εμφάνισε περισσότερο ψευδοπλαστική συμπεριφορά σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, τα οποία είχαν παρόμοια ρεολογική συμπεριφορά.

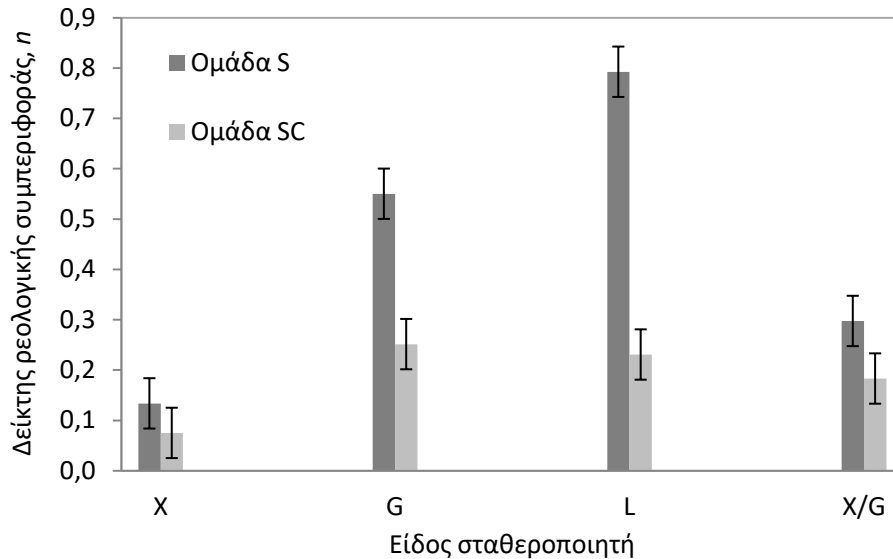


Σχ. 5.21. Φαινομενικό ιξώδες των γαλακτωμάτων ομάδας SC (X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, X/G: ξανθάνη/κόμμι γκουάρ) σε συνάρτηση με το ρυθμό διάτμησης ($1^{ος}$ κύκλος αύξησης), σε λογαριθμικές κλίμακες. Οι τιμές των καμπυλών αποτελούν τους μέσους όρους τριών (3) επαναλήψεων.

Γενικά, ψευδοπλαστική συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί σε γαλακτώματα πρωτεϊνών ορού με ξανθάνη (Chityala et al., 2016, Sun et al., 2007) και κόμμι γκουάρ (Chityala et al., 2016). Εντονότερη ψευδοπλαστικότητα σε γαλακτώματα με προσθήκη ξανθάνης σε σχέση με τις γαλακτομαννάνες έχει παρατηρηθεί και σε άλλες έρευνες (Chityala et al., 2016, Nor Hayati et al., 2009, Mandala et al., 2004) και μπορεί να αποδοθεί στο υψηλό μοριακό βάρος της ξανθάνης (Mandala et al., 2004). Δηλαδή, καθώς ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς εκφράζει την κινητικότητα του μορίου για περιστροφή (Dimitreli & Thomareis, 2004), ο μεγάλος υδροδυναμικός όγκος του μορίου της ξανθάνης δυσχεραίνει τον προσανατολισμό του προς την κατεύθυνση της ροής, οπότε, απαιτούνται ολοένα και υψηλότερες ταχύτητες

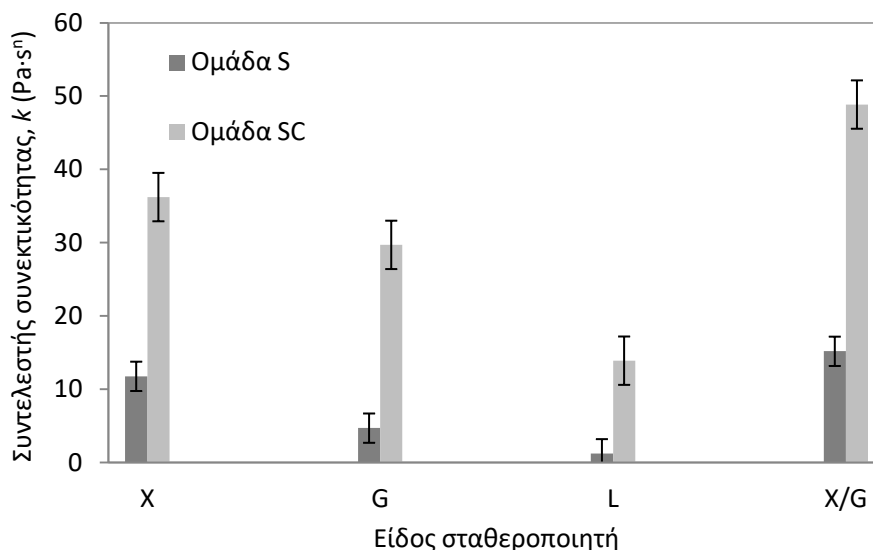
διάτμησης. Αντίστοιχες τιμές ιξώδους έχουν προσδιοριστεί σε αιωρήματα και γαλακτώματα με κόμμι χαρουπιού (Chung et al., 2013).

Στα σχήματα που ακολουθούν περιγράφονται συγκριτικά τα αποτελέσματα ρεολογικών ιδιοτήτων αιωρημάτων (ομάδα S) και γαλακτωμάτων (ομάδα SC), όπως του δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς, n (Σχ. 5.22) και του συντελεστή συνεκτικότητας, k (Σχ. 5.23).



Σχ. 5.22. Δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς (μέσοι όροι τριών επαναλήψεων) των αιωρημάτων (Ομάδα S) και γαλακτωμάτων (Ομάδα SC), σε σχέση με το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή (μέσοι όροι τριών επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασιζόμενα στην κοινή διακύμανση της ANOVA στην ίδια ομάδα). Χ: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, Χ/Γ: ξανθάνη/κόμμι γκουάρ.

Η ανάλυση διακύμανσης ενός παράγοντα έδειξε ότι υπάρχει αύξηση της ψευδοπλαστικότητας στα γαλακτώματα (ομάδα SC) σε σχέση με τα αιωρήματα (ομάδα S), η οποία εκδηλώθηκε με ελάττωση του δείκτη n , σε όλα τα δείγματα ($p < 0,05$). Η διαφορά αυτή οφείλεται αρχικά στη διάσπαση των κροκιδωμένων λιποσφαιρίων. Κατά την αύξηση του ρυθμού διάτμησης, τα λιποσφαίρια μπορούν να προσανατολιστούν προς την κατεύθυνση της ροής και να επιδείξουν ελαττωμένη αντίσταση, οπότε έχουν μειωμένο ιξώδες (Erşelebi & İbanoğlu, 2009). Τα δείγματα με γαλακτομαννάνες μεμονωμένα (G και L) είχαν όμοιες τιμές n ($p > 0,05$). Τα αποτελέσματα αυτά σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα μεγεθών λιποσφαιρίων της ομάδας SC (παρ. 5.2.2.2) έδειξαν ότι οι γαλακτομαννάνες προκαλούν κροκίδωση εκκένωσης στα υπό μελέτη γαλακτώματα, κάτι το οποίο έχει παρατηρηθεί και σε άλλες έρευνες (Chityala et al., 2016). Τα αποτελέσματα για τα δείγματα G και L σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα απελευθέρωσης λίπους (παρ. 4.2.3.3), η οποία ήταν εκτενέστατη, έδειξαν ότι η κροκίδωση ήταν έντονη στην περίπτωση των γαλακτωμάτων με γαλακτομαννάνες. Γενικά, γαλακτώματα με υψηλό βαθμό κροκίδωσης έχουν και ελαττωμένη σταθερότητα γαλακτώματος (Sriprabhom et al., 2019).

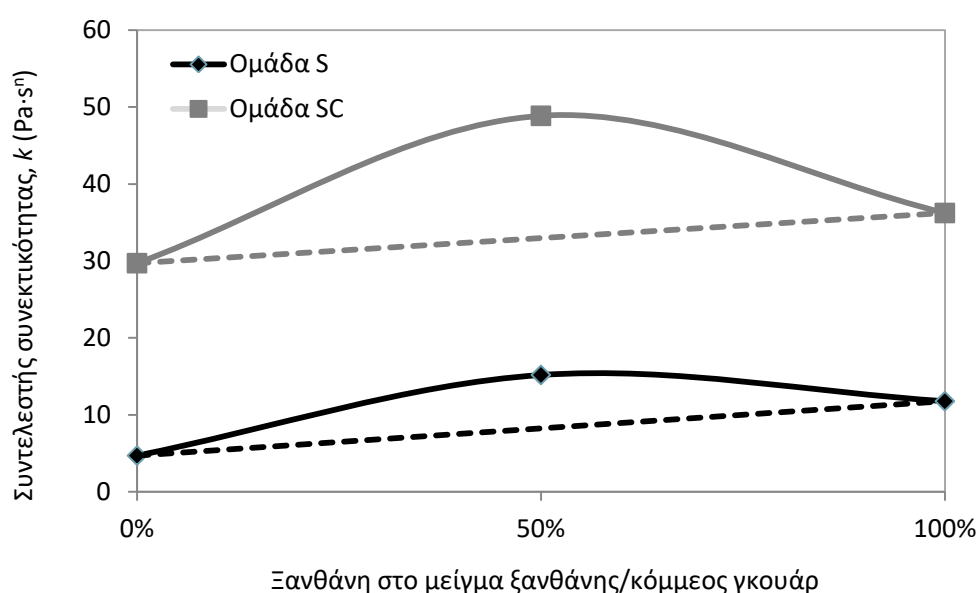


Σχ. 5.23. Συντελεστής συνεκτικότητας (μέσοι όροι τριών επαναλήψεων) των αιωρημάτων (Ομάδα S) και γαλακτωμάτων (Ομάδα SC), σε σχέση με το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή (μέσοι όροι τριών επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασιζόμενα στην κοινή διακύμανση της ANOVA στην ίδια ομάδα). X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, X/G: ξανθάνη/κόμμι γκουάρ.

Όσον αφορά στο συντελεστή συνεκτικότητας, k , των δειγμάτων, γενικά παρατηρήθηκε ότι τα αιωρήματα ήταν πιο λεπτόρρευστα από τα γαλακτώματα, σε αντιστοιχία με την ελαττωμένη ψευδοπλαστικότητα, όπως προαναφέρθηκε. Η κροκίδωση λιποσφαιρίων αυξάνει το φαινομενικό όγκο της διασπαρμένης λιπαρής φάσης, οδηγώντας στο σχηματισμό μη σφαιρικών συσσωματωμάτων που συνεισφέρουν στην αύξηση της συνεκτικότητας γαλακτωμάτων. Επιπροσθέτως, τα συσσωματώματα παγιδεύουν μέρος της συνεχούς φάσης, οδηγώντας σε περαιτέρω αύξηση του ιξώδους (McClements & Demetriades, 1998). Οι δύο ομάδες, S και SC, εμφάνισαν απόλυτα ανάλογη ρεολογική συμπεριφορά, κατά την οποία περισσότερο ιξώδη δείγματα είναι αυτά με μείγμα ξανθάνης/κόμμεος γκουάρ, ακολουθούμενα από αυτά με μεμονωμένη προσθήκη ξανθάνης, κόμμεος γκουάρ και κόμμεος χαρουπιού. Η αύξηση του συντελεστή συνεκτικότητας στα γαλακτώματα σε σχέση με τα αιωρήματα ανήλθε σε 208, 530, 1050 και 220%, για τα δείγματα με ξανθάνη, κόμμι γκουάρ, κόμμι χαρουπιού και μείγμα ξανθάνης/κόμμεος γκουάρ, αντίστοιχα. Η έντονη αύξηση του συντελεστή συνεκτικότητας στα γαλακτώματα με κόμμεα γκουάρ και χαρουπιού οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις των κομμένων με τις προσροφημένες πρωτεΐνες γάλακτος που οδηγούν στην κροκίδωση εκκένωσης των λιποσφαιρίων, το οποίο έχει παρατηρηθεί και σε άλλες έρευνες (Chityala et al., 2016, Perrechil & Cunha, 2012, Nor Hayati et al., 2009, Ye et al., 2004). Το γεγονός ότι ο συντελεστής συνεκτικότητας ήταν μεγαλύτερος στο δείγμα G από ότι στο δείγμα L μπορεί να αποδοθεί και στην ύπαρξη μεγαλύτερων λιποσφαιρίων (παρ. 4.2.3.2) του δείγματος L, τα οποία δημιουργήθηκαν λόγω του ελαττωμένου ιξώδους της συνεχούς φάσης (ομάδα S). Αντίστοιχα σχετικά αποτελέσματα έχουν αναφερθεί κατά την αποθήκευση γαλακτωμάτων με κόμμι χαρουπιού (Nor Hayati et al., 2009).

Γενικά, έχει αναφερθεί ότι με την αύξηση του μοριακού βάρους των πολυσακχαριτών ελαττώνεται ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς και αυξάνεται ο συντελεστής συνεκτικότητας (Wu et al., 2009). Με αυτό συμφωνούν πλήρως τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας για τα αιωρήματα και τα γαλακτώματα με μεμονωμένους σταθεροποιητές, όπου το μοριακό βάρος ελαττώνεται με τη σειρά ξανθάνη > κόμμι γκουάρ > κόμμι χαρουπιού (Wu et al., 2009, Khouyieh et al., 2007, K k et al., 1999). Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρει και η έρευνα των Rao et al. (1981), όπου μελετήθηκε η επίδραση της θέρμανσης διαλύματος κόμμιος γκουάρ 1% (w/w), που βρέθηκε να έχει δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς ίσο με 0,36, μετά από θέρμανση επί 5 min στους 121,1°C. Σε ανάλογη έρευνα των Bradley et al. (1989), ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς διαλύματος κόμμιος γκουάρ 0,8% (w/w) βρέθηκε ίσος με 0,46. Οι Tirvarakarnkoon & Senge (2008) αναφέρουν ότι ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς διαλυμάτων ξανθάνης, κόμμιος γκουάρ ή χαρουπιού και μείγματος ξανθάνης/κόμμιος γκουάρ 1:1 (1% w/w) ήταν ίσος με 0,19, 0,26, 0,52 και 0,17 αντίστοιχα, ενώ ο συντελεστής συνεκτικότητας ήταν ίσος με 9,3, 17,8, 8,6 και 23,19 Pa·sⁿ αντίστοιχα. Έρευνα των Er elebi & Ibanog lu (2009) αναφέρει ότι ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς γαλακτώματος πρωτεΐνων ορού σε απομονωμένη μορφή με προσθήκη κόμμιος γκουάρ (0,5% w/w) ήταν ίσος με 0,4, ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης κόμμιος γκουάρ οδήγησε σε έντονη αύξηση της ψευδοπλαστικότητας του γαλακτώματος. Τέλος, αντίστοιχη έρευνα των Sun et al. (2007) αναφέρει ότι ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς και ο συντελεστής συνεκτικότητας γαλακτωμάτων πρωτεΐνων ορού σε απομονωμένη μορφή με προσθήκη ξανθάνης (0,5% w/w) ήταν ίσοι με 0,3 και 3,28 Pa·sⁿ, αντίστοιχα, ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης ξανθάνης οδήγησε σε έντονη αύξηση της ψευδοπλαστικότητας του γαλακτώματος.

Η συνέργεια της ξανθάνης και του κόμμιος γκουάρ σε αιωρήματα και γαλακτώματα φαίνεται συγκεντρωτικά στο Σχ. 5.24.

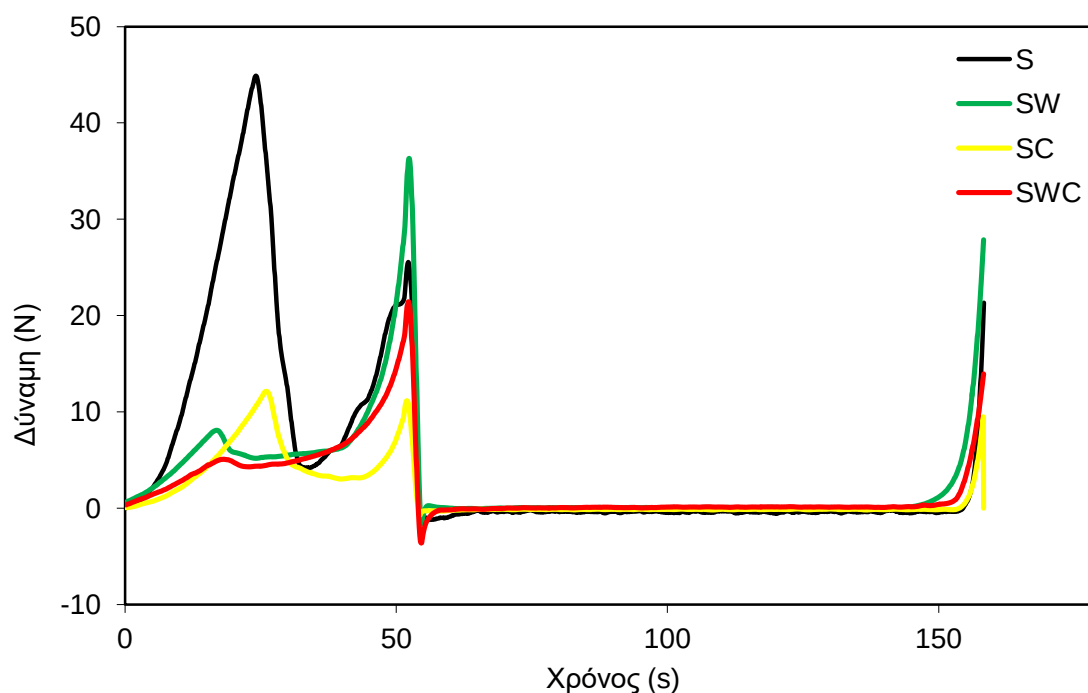


Σχ. 5.24. Συνέργεια ξανθάνης και κόμμιος γκουάρ σε αιωρήματα (Ομάδα S) και γαλακτώματα (Ομάδα SC) (συνολική περιεκτικότητα σε κόμμι 0,8% w/w). - - - Θεωρητικό ιξώδες μείγματος.

Τα δείγματα που περιείχαν μείγματα των δύο πολυσακχαριτών εμφάνισαν υψηλότερο συντελεστή συνεκτικότητας, δηλαδή ήταν πιο ιξώδη από αυτά που παρασκευάστηκαν μόνο με ξανθάνη ή μόνο με κόμμι γκουάρ. Οι θεωρητικά αναμενόμενες τιμές ιξώδους για τα μείγματα βρίσκονται επάνω στις διακεκομμένες γραμμές (Σχ. 5.24) και αποτελούν το εκάστοτε μέσο ιξώδες. Εντούτοις, οι πειραματικές τιμές φαινομενικού ιξώδους των μειγμάτων και στις δύο ομάδες S και SC ήταν πολύ υψηλότερες, κατά 85 και 50%, αντίστοιχα, γεγονός που συνηγορεί στην έντονη συνέργεια των δύο πολυσακχαριτών ως προς τη δημιουργία ιξώδους.

5.2.3.2. Ιδιότητες υφής πηκτών

Τα δείγματα που ήταν πηκτές ήταν δυνατόν να μελετηθούν με ανάλυση κατατομής υφής (TPA). Στα σχήματα Π-1 έως Π-4 του παραρτήματος Α παρουσιάζονται οι μορφές καμπυλών της δοκιμής TPA των δειγμάτων όλων των ομάδων, όπως επηρεάζονται από τη χρήση των διαφορετικών σταθεροποιητών και των συνδυασμών αυτών. Στο Σχ. 5.25 παρουσιάζονται, ως παράδειγμα, οι τυπικές καμπύλες δύναμης-χρόνου κατά τη διάρκεια της δοκιμής TPA για τα δείγματα με κ-καραγενάνη (C) των ομάδων S, SW, SC και SWC.



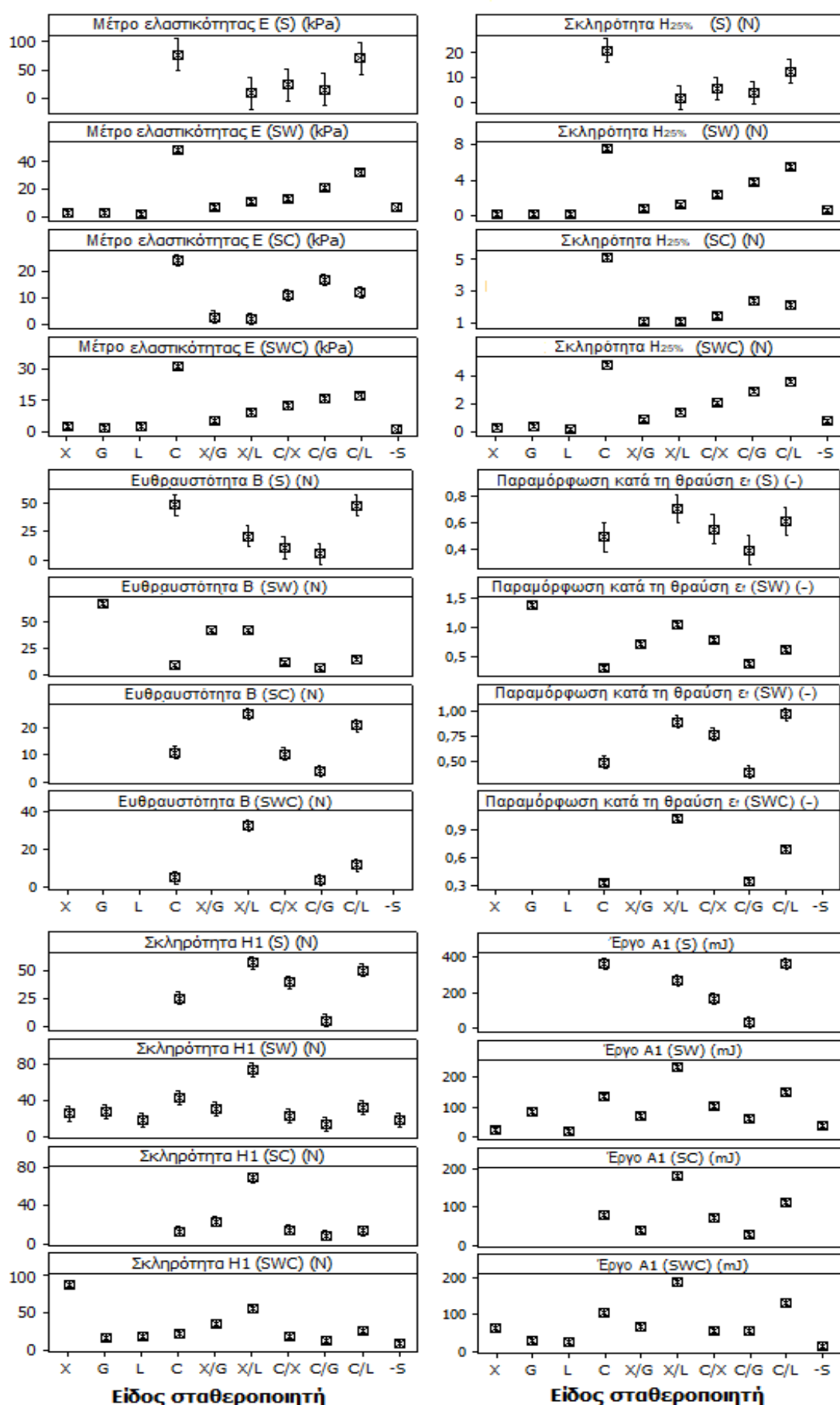
Σχ. 5.25. Τυπικές καμπύλες ανάλυσης κατατομής υφής (TPA) των δειγμάτων με κ-καραγενάνη (C) όλων των ομάδων (S: πηκτές, SW: πηκτές πρωτεϊνών ορού, SC: πηκτές γαλακτωμάτων, SWC: πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού) (παραμόρφωση 80%, ταχύτητα συμπίεσης 20 mm/min). Εμφανίζονται οι δύο διαδοχικοί κύκλοι συμπίεσης-αποσυμπίεσης.

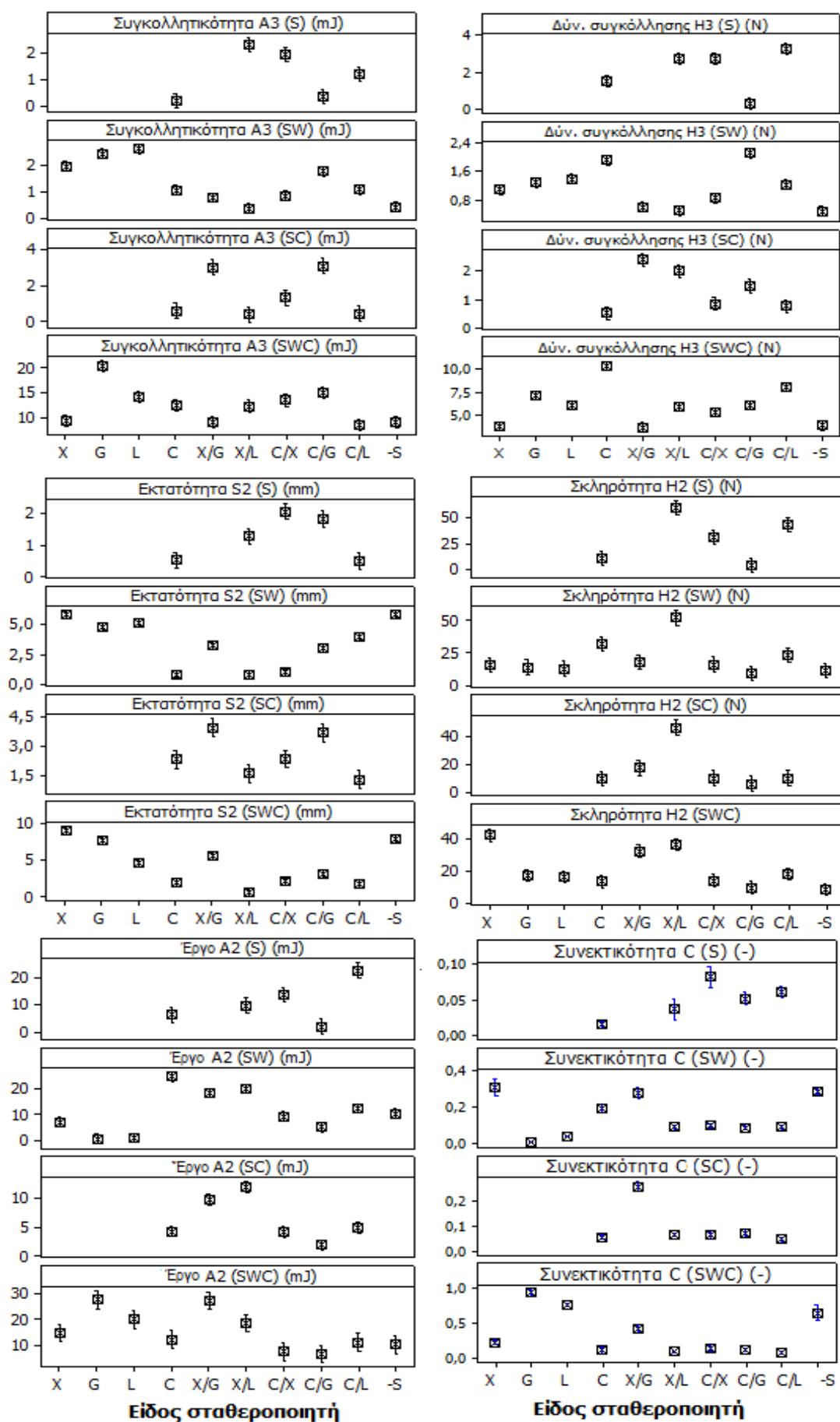
Οι παράμετροι TPA, όπως η ευθραυστότητα, B , η σκληρότητα 1, $H1$, η σκληρότητα 2, $H2$, το έργο (εμβαδόν) 1^{ης} συμπίεσης, $A1$, το έργο (εμβαδόν) 2^{ης} συμπίεσης, $A2$, η συνεκτικότητα, C , η συγκολλητικότητα, $A3$, η ελαστικότητα, $S1$, η εκτατότητα, $S2$ και η κομμώδης υφή, G , καθώς και το μέτρο ελαστικότητας, E , η παραμόρφωση στο σημείο θραύσης, ε_f και η

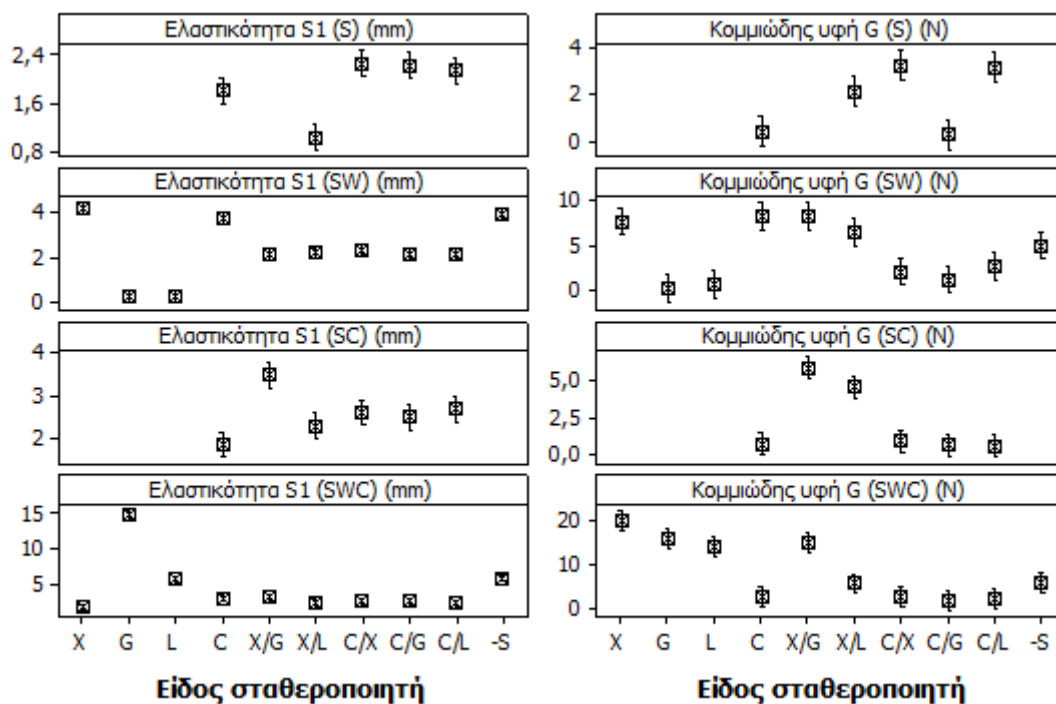
σκληρότητα σε παραμόρφωση 25%, $H_{25\%}$, που ελήφθησαν κατά την ίδια δοκιμή συμπίεσης, φαίνονται συγκεντρωτικά στο Σχ. 5.26. Οι μέσες τιμές των παραμέτρων υφής παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα Π.1. του παραρτήματος Α. Προέκυψαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) μεταξύ των δειγμάτων της κάθε ομάδας, όσον αφορά όλες τις μετρούμενες παραμέτρους υφής.

Η σύγκριση της ισχύος του πλέγματος των δειγμάτων, όπως επηρεάζεται από το είδος του σταθεροποιητή, είναι εφικτή μέσω των ιδιοτήτων των δειγμάτων πριν τη θραύση, όπως είναι το E και η $H_{25\%}$. Σε όλες τις ομάδες, τα δείγματα με κ-καραγενάνη (C) είχαν τις υψηλότερες τιμές E και $H_{25\%}$, ενώ τα δείγματα με ξανθάνη, κόμμι γκουάρ και κόμμι χαρουπιού (X, G, L, αντίστοιχα) είχαν τις χαμηλότερες τιμές. Η κ-καραγενάνη ενίσχυσε το πρωτεϊνικό πλέγμα, λόγω της ικανότητάς της για αυτοοργάνωση κατά την ψύξη (Bouyer et al., 2012, Saha & Bhattacharya, 2010, Arda et al., 2009) και μέσω των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων της με τις πρωτεΐνες ορού σε pH κοντά στο 5,0 (Gustaw & Mleko, 2003, Eleya & Turgeon, 2000). Αντιθέτως, οι γαλακτομαννάνες έχουν διαχωριστικές αλληλεπιδράσεις με τις πρωτεΐνες ορού (Fitzsimons et al., 2008, Tavares & da Silva, 2003).

Συγκεντρωτικά, από τις τιμές E για τις ομάδες SW και SWC, ήταν εμφανής η συνέργεια μεταξύ της ξανθάνης και των κομμένων γκουάρ και χαρουπιού, η οποία είναι εντονότερη στην περίπτωση του κόμμεος χαρουπιού. Επίσης, προέκυψε ότι η κ-καραγενάνη παρουσίασε συνέργεια με το κόμμι χαρουπιού, ενώ με την ξανθάνη και το κόμμι γκουάρ παρατηρήθηκε ανταγωνισμός. Τα παραπάνω συμφωνούν με αποτελέσματα άλλων ερευνών (Pinheiro et al., 2011, Higiro et al., 2006, Thaiudom & Goff, 2003, Chen et al., 2001, Dunstan et al., 2001, Casas et al., 2000, Murayama et al., 1995, Kaletunc-Gencer & Peleg, 1986, Morris et al., 1980). Σε συμφωνία με τα ανωτέρω, έχει βρεθεί ότι η μοριακή σύζευξη των ανιονικών πολυσακχαριτών με το κόμμι γκουάρ είναι ελαττωμένη, λόγω της έντονης υποκατάστασης του κόμμεος γκουάρ από πλευρικές ομάδες γαλακτόζης (Murayama et al., 1995, Fernandes et al., 1992, Morris et al., 1980). Ο παρατηρούμενος ανταγωνισμός του κόμμεος γκουάρ με την κ-καραγενάνη σε όλες τις ομάδες δείχνει ότι παρεμποδίζονται οι διαμοριακές συζεύξεις της κ-καραγενάνης και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις της με τις πρωτεΐνες ορού από το κόμμι γκουάρ, λόγω του υψηλού του υδροδυναμικού όγκου (Ye et al., 2004). Σε αντίστοιχο με το τελευταίο συμπέρασμα, οδηγήθηκε έρευνα σε μικτές πηκτές πρωτεϊνών γάλακτος με κ-καραγενάνη και γαλακτομαννάνες (Thaiudom & Goff, 2003). Το δείγμα C/G είχε όμοιες τιμές E σε όλες τις ομάδες (S, SW, SC, SWC), γεγονός το οποίο δείχνει ότι το πλέγμα που προκύπτει από τις αλληλεπιδράσεις των πολυσακχαριτών ήταν πλέγμα που αντιδρά στην ελαστική περιοχή. Ο ανταγωνισμός της κ-καραγενάνης με την ξανθάνη οφείλεται σε διαχωριστικές αλληλεπιδράσεις των δύο ανιονικών πολυσακχαριτών και την ανταγωνιστική ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση αυτών με τις πρωτεΐνες γάλακτος. Σε συμφωνία με τα ανωτέρω αποτελέσματα, σε μικτές πηκτές συσσωματωμάτων πρωτεϊνών ορού (15% w/w) με μείγμα ξανθάνης/κόμμεος χαρουπιού (1,2% w/w), οι τιμές E των δειγμάτων ήταν περίπου ίσες με 15 kPa (Purwanti et al., 2013). Επίσης, βρέθηκε ότι μικτές πηκτές πρωτεϊνών ορού με καραγενάνη ήταν ισχυρότερες από τις αντίστοιχες με ξανθάνη, σε pH 2 (Zhang et al., 2014).







Σχ. 5.26. Αποτελέσματα κατά τη δοκιμή TPA σε σχέση με το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή (μέσοι όροι έξι επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασιζόμενα στην κοινή διακύμανση της ANOVA) για τις ομάδες S (Πηκτές), SW (Πηκτές πρωτεϊνών ορού), SC (Πηκτές γαλακτωμάτων) και SWC (Πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού). Σημειώνεται ότι οι κλίμακες κρατήθηκαν τέτοιες ώστε να αποδώσουν τις μεταβολές κάθε παραμέτρου. Συντομεύσεις δειγμάτων: X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη, X/G: ξανθάνη/κόμμι γκουάρ, X/L: ξανθάνη/κόμμι χαρουπιού, C/X: κ-καραγενάνη/ξανθάνη, C/G: κ-καραγενάνη/κόμμι γκουάρ, C/L: κ-καραγενάνη/κόμμι χαρουπιού, -S: χωρίς σταθεροποιητή.

Από τα αποτελέσματα της σκληρότητας σε παραμόρφωση 25%, $H_{25\%}$, προέκυψε ότι το δείγμα C/X ήταν πιο μαλακό από αυτό με κ-καραγενάνη μεμονωμένα, σε όλες τις ομάδες, κάτι το οποίο έχει επίσης παρατηρηθεί σε μικτές πηκτές κ-καραγενάνης/ξανθάνης (Cristensen & Trudsoe, 1980).

Η ευθραυστότητα, B , η οποία είναι η δύναμη που αντιστοιχεί στο σημείο θραύσης, προσδιορίστηκε στα δείγματα C, C/G, C/L και X/L όλων των ομάδων. Το δείγμα C/X είχε σημείο θραύσης στις ομάδες S, SW και SC, ενώ η πηκτή γαλακτώματος πρωτεϊνών ορού (ομάδα SWC) δεν είχε εμφανές σημείο θραύσης, κάτι που παρατηρήθηκε και στην ομάδα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος (PWC) (παρ. 5.1.5.2). Τα δείγματα G και X/G παρουσίασαν σημείο θραύσης μόνο στις πηκτές πρωτεϊνών ορού (ομάδα SW). Τα δείγματα C και C/L είχαν τις υψηλότερες τιμές B στην ομάδα S, το δείγμα G είχε την υψηλότερη τιμή B στην ομάδα SW, ενώ το δείγμα X/L είχε τις υψηλότερες τιμές B στις ομάδες SC και SWC. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρουν και οι Chen et al. (2001), οι οποίοι παρατήρησαν υψηλή συνέργεια μεταξύ καραγενάνης και κόμμιος χαρουπιού, όπου σε αναλογία 6:4 παρουσιάστηκε υψηλή τάση στο σημείο θραύσης. Από τις τιμές B των δειγμάτων G, C και C/G στην ομάδα SW γίνεται επίσης εμφανής ο ανταγωνισμός της κ-καραγενάνης με το κόμμι γκουάρ.

Σχετικά με την παραμόρφωση κατά τη θραύση, ε_f , στις ομάδες S και SC τα δείγματα X/L και C/L είχαν τις υψηλότερες τιμές ε_f , ενώ στις ομάδες SW και SWC το δείγμα X/L είχε υψηλότερη ε_f από το δείγμα C/L. Στην ομάδα SW, το δείγμα G είχε την υψηλότερη τιμή ε_f . Το δείγμα C/G ήταν το πιο εύθραυστο σε όλες τις ομάδες ($\varepsilon_f \approx 0,33-0,39$). Το δείγμα C είχε επίσης χαμηλές τιμές ε_f σε όλες τις ομάδες (0,30-0,50). Αντίστοιχες τιμές ε_f (0,30-0,50) έχουν βρεθεί σε μικτές πηκτές κ-καραγενάνης με πρωτεΐνες γάλακτος (Hemar et al., 2002) και σε πηκτές γαλακτώματος σταθεροποιημένες από WPI σε pH 4,8 (Sala et al., 2009). Η ικανότητα παραμόρφωσης της δομής της κ-καραγενάνης δεν επηρεάστηκε από την παρουσία λιποσφαιρίων και ήταν σχετικά εύθραυστη στις ομάδες S και SC ($\varepsilon_f = 0,49$), αλλά έγινε λιγότερο άκαμπτη και ανθεκτική, κάτι που έγινε φανερό από τις κατά πολύ ελαττωμένες τιμές E , $H_{25\%}$, και $A1$ της ομάδας SC σε σχέση με τις αντίστοιχες της ομάδας S. Ωστόσο, στις ομάδες SW και SWC, η προσθήκη πρωτεϊνών ορού, μετέτρεψε το πλέγμα σε περισσότερο εύθραυστο ($\varepsilon_f \approx 0,30$). Εφόσον τα δείγματα χωρίς σταθεροποιητή (-S) των ομάδων SW και SWC δεν παρουσίασαν σημείο θραύσης, οι ιδιότητες θραύσης των δειγμάτων C μπορούν να αποδοθούν σε αλληλεπιδράσεις της κ-καραγενάνης με τις πρωτεΐνες ορού. Αυτές πιθανώς οδηγούν σε έντονη συσσωμάτωση των πρωτεϊνών ορού και τη δημιουργία πλέγματος με περισσότερο ανοικτή δομή που είναι πιο εύθραυστο, κάτι που έχει επίσης παρατηρηθεί σε παρόμοιες μικτές πηκτές (Çakır & Foegeding, 2011, Hemar et al., 2002). Γενικά, περισσότερο συμπαγή πλέγματα πηκτών γαλακτώματος που έχουν σχηματιστεί από συσσωματώματα πρωτεϊνών ορού εμφάνισαν μικρότερες τιμές παραμόρφωσης κατά τη θραύση (de Vries et al., 2017).

Στις ομάδες SC και SWC, η προσθήκη του μείγματος κ-καραγενάνης και κόμμεος χαρουπιού (δείγμα C/L) σε συνδυασμό με την παρουσία λιποσφαιρίων οδήγησε σε περισσότερο ανθεκτικά και λιγότερο εύθραυστα δείγματα από το δείγμα C. Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν και στα ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος (ομάδα PWC), καθώς και σε άλλες έρευνες (Dunstan et al., 2001, Lundin & Hermansson, 1997). Η ε_f του δείγματος C/L ήταν μεγαλύτερη στις ομάδες SC και PWC ($\approx 1,0$) από ότι στις ομάδες S, SW και SWC ($\approx 0,6$). Αυτό δείχνει ότι στα ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος (ομάδα PWC) το δείγμα C/L διατήρησε την ικανότητά του προς παραμόρφωση που σχηματίστηκε στην πηκτή γαλακτώματος (ομάδα SC).

Όσον αφορά στο δείγμα μάρτυρα της ομάδας πηκτών πρωτεϊνών ορού (SW), δηλαδή το δείγμα μόνο με προσθήκη πρωτεϊνών ορού χωρίς σταθεροποιητή (-S), βρέθηκε ότι ήταν το πιο ανομοιογενές δείγμα, με έντονη ύπαρξη συσσωματωμάτων πρωτεϊνών και συναίρεσης. Δεν παρουσίασε σημείο θραύσης και ήταν από τα πιο μαλακά και εύκαμπτα δείγματα. Ωστόσο, σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα της ομάδας SW, είχε χαμηλή συγκολλητικότητα, υψηλή εκτατότητα, συνεκτικότητα και ελαστικότητα.

Στην ομάδα SW, το δείγμα X είχε τις υψηλότερες τιμές εκτατότητας, συνεκτικότητας, ελαστικότητας και κομμώδους υφής. Το γεγονός ότι το κόμμι γκουάρ προσέδωσε σημείο θραύσης μόνο σε πηκτή πρωτεϊνών ορού (ομάδα SW), αλλά το μέτρο ελαστικότητας του δείγματος G της ομάδας SW ήταν μικρότερο από το αντίστοιχο του μάρτυρα -S, αποτελεί ένδειξη ότι το κόμμι γκουάρ επηρεάζει δυσμενώς το σχηματισμό του πλέγματος των

πρωτεϊνών ορού, αλλά αποδίδει ανθεκτικό στη θραύση δείγμα που προκύπτει από την έντονη συσσωμάτωση των πρωτεϊνών ορού. Επομένως, οι διαχωριστικές αλληλεπιδράσεις αυτού με τις πρωτεΐνες ορού οδήγησαν σε έντονη συσσωμάτωση με περισσότερο ανοικτή δομή πλέγματος. Παρόμοια αποτελέσματα έντονης συσσωμάτωσης πρωτεϊνών ορού από την προσθήκη υψηλών συγκεντρώσεων κόμμεος γκουάρ αναφέρουν και οι Fitzsimons et al. (2008) σε μικτές πηκτές WPI (3%) και κόμμεος γκουάρ (0,01-0,5% w/w). Σχετικά με το δείγμα L, αυτό παρουσιάζει μεγάλες αντιστοιχίες με το δείγμα χωρίς πολυσακχαρίτη (-S), που δείχνει ότι δεν μεταβάλλει έντονα τη δομή της πηκτής που σχηματίζεται από τις πρωτεΐνες ορού, ωστόσο και αυτό αποδυναμώνει το πλέγμα. Αυτό έχει επίσης παρατηρηθεί σε μικτές πηκτές πρωτεϊνών ορού με κόμμι χαρουπιού σε pH 5 (Tavares & da Silva, 2003). Αντίστοιχα συμπεράσματα έχουν προκύψει σε θερμικά σταθεροποιημένες μικτές πηκτές της πηκτίνης με το κόμμι γκουάρ, ως αποτέλεσμα διαχωριστικών αλληλεπιδράσεων (Giannouli et al., 2004). Όσον αφορά στα μείγματα της ξανθάνης με τις γαλακτομαννάνες, προέκυψε ότι τα δείγματα X/G και X/L τις ομάδας SW ήταν λιγότερο συγκολλητικά και εκτατά από ότι τα δείγματα με μεμονωμένους σταθεροποιητές.

Όσον αφορά στο δείγμα -S της ομάδας SWC, δηλαδή το δείγμα μόνο με προσθήκη πρωτεϊνών ορού και κρέμας γάλακτος, χωρίς σταθεροποιητή, βρέθηκε ότι ήταν το πιο ανομοιογενές δείγμα, με έντονη ύπαρξη συσσωματωμάτων πρωτεϊνών και συναίρεσης. Δεν παρουσίασε σημείο θραύσης και ήταν από πιο μαλακά και εύκαμπτα δείγματα. Ωστόσο, σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα της ομάδας SWC, είχε χαμηλή συγκολλητικότητα και σχετικά υψηλή εκτατότητα, συνεκτικότητα και ελαστικότητα.

Τα αποτελέσματα $H_{25\%}$, $H2$, $A2$, $S1$, $S2$ και G , ήταν παρόμοια με τα αντίστοιχα του δείγματος -S της ομάδας SW. Στην ομάδα SWC το δείγμα X είχε τις υψηλότερες τιμές σκληρότητας $H1$, $H2$, εκτατότητας και κομμωδούς υψής, ενώ το δείγμα G είχε αυξημένη συγκολλητικότητα, έργο 2^{nd} συμπίεσης, συνεκτικότητα και ελαστικότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Σχετικά με τα δείγματα που δεν παρουσίασαν σημείο θραύσης (X, G, L, -S), στην ομάδα SWC, η παρατηρούμενη μεγαλύτερη σκληρότητα $H1$ του δείγματος με ξανθάνη, δεν παρατηρήθηκε για τα δείγματα της ομάδας SW τα οποία δεν είχαν επιπλέον λίπος. Στο δείγμα X της ομάδας SW, η συμπλοκοποίηση της ξανθάνης με τις πρωτεΐνες ορού οδήγησε σε αποδυνάμωση του πρωτεϊνικού πλέγματος μέσω του διαχωρισμού φάσεων λόγω συσχετιστικών αλληλεπιδράσεων, κάτι που γίνεται επίσης φανερό από τις πολύ χαμηλότερες τιμές του μέτρου ελαστικότητας που έχει το δείγμα X σε σχέση με το μάρτυρα -S. Σε pH 5,0-5,5, έχει παρατηρηθεί ότι η ξανθάνη παρεμβαίνει στο σχηματισμό συσσωματωμάτων πρωτεϊνών ορού (Bertrand & Turgeon, 2007, Walkenström et al., 1999, Sanchez et al., 1997). Στο δείγμα X της ομάδας SWC φαίνεται πως σχηματίστηκε περισσότερο συμπαγής δομή, χωρίς μεταβολές στη συνδεσιμότητα του πρωτεϊνικού πλέγματος. Οι διαφορές αυτές στο δείγμα X των ομάδων SW και SWC δείχνουν την έκταση του διαχωρισμού φάσεων λόγω συσχετιστικών αλληλεπιδράσεων της ξανθάνης με τις πρωτεΐνες ορού, οι οποίες φαίνεται πως μετριάστηκαν από την προσθήκη κρέμας γάλακτος στην ομάδα SWC, η οποία παρεμποδίζει τις αλληλεπιδράσεις αυτές. Το αντίστροφο συμβαίνει στην περίπτωση του διαχωρισμού φάσεων λόγω διαχωριστικών

αλληλεπιδράσεων με το κόμμι γκουάρ στο δείγμα G των ομάδων SW και SWC, όπου ο όγκος της διασπειρόμενης λιπαρής φάσης στην ομάδα SWC αυξάνει τις εν λόγω αλληλεπιδράσεις, περιορίζοντας την κάθε φάση σε αυξημένες συγκεντρώσεις.

5.2.4. Συσχετίσεις παραμέτρων υφής στα συστήματα διασποράς

Για την εκάστοτε ομάδα δειγμάτων, προέκυψαν στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ των παραμέτρων υφής που προσδιορίστηκαν κατά τη δοκιμή συμπίεσης ($p < 0,05$), οι οποίες περιγράφονται στους Πίνακες 5.10 και 5.11, για τις ομάδες S και SC, καθώς και SW και SWC, αντίστοιχα. Οι παράμετροι υφής βρέθηκαν να συσχετίζονται σε μεγάλο βαθμό μεταξύ τους σε όλες τις ομάδες δειγμάτων ($p < 0,05$) και παρακάτω σχολιάζονται οι υψηλές συσχετίσεις ($r > 0,700$).

Ειδικότερα για την ομάδα S, το E είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την $H_{25\%}$ και τη B. Η B είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την $H_{25\%}$ και το A1, ενώ είχε ισχυρά αρνητική με την S2. Η H1 είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την H2, την H3, το A2 και την A3. Η A1 είχε ισχυρή αρνητική συσχέτιση με το S2. Η A3 είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την H2 και η C είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την G. Τα ανωτέρω δείχνουν ότι οι πηκτές πολυσακχαριτών με αυξημένη ακαμψία ήταν πιο σκληρές πριν το σημείο θραύσης και ότι τα δείγματα που μετρήθηκαν ως σκληρά ήταν περισσότερο κολλώδη και κομμώδη. Επιπλέον, τα δείγματα με αυξημένη ευθραυστότητα ήταν λιγότερο εκτατά, ενώ τα δείγματα με αυξημένη συνεκτικότητα ήταν και περισσότερο κομμώδη.

Ειδικότερα για την ομάδα SC, το E είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την $H_{25\%}$ και ισχυρή αρνητική συσχέτιση με το A2. Η B είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την ε_f , την H1 και H2, το A1 και το A2, ενώ είχε ισχυρή αρνητική με την A3 και το S2. Η ε_f είχε επίσης ισχυρή αρνητική συσχέτιση με την S2, ενώ είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με το A1. Η H1 είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την H2, το A1 και το A2. Η A1 είχε ισχυρή αρνητική συσχέτιση με την A3 και το S2. Η A3 είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την H2 και η C είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την G. Τα ανωτέρω δείχνουν ότι οι πηκτές γαλακτωμάτων με αυξημένη ακαμψία ήταν πιο σκληρές πριν το σημείο θραύσης, αλλά δεν ανέκτησαν τη δομή τους κατά τη 2^η συμπίεση. Επίσης, δείχνουν ότι τα δείγματα που μετρήθηκαν ως σκληρά είχαν μεγαλύτερες τιμές ευθραυστότητας και παραμόρφωσης κατά τη θραύση, ενώ ήταν λιγότερο εκτατά. Τα δείγματα με αυξημένη ευθραυστότητα και ισχύ πλέγματος (υψηλές τιμές A1) είχαν ελαττωμένη συγκολλητικότητα. Γενικά, τα δείγματα γίνονται λιγότερο κολλώδη όσο το πλέγμα γίνεται περισσότερο συμπαγές, κάτι που έχει παρατηρηθεί και σε τυριά (Bryant et al., 1995). Τα δείγματα με αυξημένη συνεκτικότητα ήταν και περισσότερο κομμώδη. Οι ιδιότητες υφής των δειγμάτων της ομάδας SC παρουσιάζουν μεγάλες αναλογίες με τα δείγματα της ομάδας S, οπότε οι δύο αυτές ομάδες φαίνεται πως είχαν παρόμοιες μικροδομές.

Πίνακας 5.10. Στατιστικά σημαντικοί ($p < 0,05$) συντελεστές συσχέτισης, r , των παραμέτρων υφής των δειγμάτων μεταβαλλόμενου σταθεροποιητή στις ομάδες S και SC.

	E (kPa)	$H_{25\%}$ (N)	B (N)	ε_f (-)	$H1$ (N)	$H2$ (N)	$H3$ (N)	$A1$ (mJ)	$A2$ (mJ)	$A3$ (mJ)	C (-)	$S1$ (mm)	$S2$ (mm)
Ομάδα S													
$H_{25\%}$ (N)	0,830												
B (N)	0,726	0,715											
ε_f (-)													
$H1$ (N)				0,664									
$H2$ (N)				0,662	0,940								
$H3$ (N)			0,637	0,541	0,890	0,791							
$A1$ (mJ)	0,532	0,509	0,852	0,384	0,620	0,433	0,609						
$A2$ (mJ)			0,454	0,450	0,730	0,627	0,806	0,558					
$A3$ (mJ)		-0,490		0,526	0,736	0,805	0,672		0,421				
C (-)		-0,367	-0,368					-0,372	0,514	0,387			
$S1$ (mm)				-0,363	-0,473	-0,521		-0,448		-0,448	0,515		
$S2$ (mm)	-0,513	-0,517	-0,797					-0,804			0,488		
G (N)				0,517	0,769	0,717	0,769		0,854	0,621	0,710		
Ομάδα SC													
$H_{25\%}$ (N)	0,879												
B (N)	-0,616	-0,371											
ε_f (-)	-0,662	-0,564	0,804										
$H1$ (N)	-0,605	-0,399	0,725	0,453									
$H2$ (N)	-0,577	-0,370	0,721	0,430	0,977								
$H3$ (N)	-0,691	-0,596			0,560	0,596							
$A1$ (mJ)	-0,339		0,923	0,719	0,802	0,773							
$A2$ (mJ)	-0,731	-0,462	0,808	0,567	0,848	0,853	0,674	0,599					
$A3$ (mJ)			-0,738	-0,645		-0,305	0,486	-0,736					
C (-)	-0,486	-0,369		-0,375			0,691	-0,413	0,446	0,592			
$S1$ (mm)	-0,529	-0,583					0,434	-0,356		0,480	0,684		
$S2$ (mm)			-0,779	-0,792			0,442	-0,713		0,826	0,614		
G (N)	-0,722	-0,502	0,683	0,404	0,655	0,678	0,838		0,890		0,723	0,338	

Ομάδα S: Πηκτές, Ομάδα SC: Πηκτές γαλακτωμάτων

E : Μέτρο ελαστικότητας (Norton et al., 2011), $H_{25\%}$: Δύναμη σε παραμόρφωση 25%, B : Ευθραυστότητα (Bourne, 2002), ε_f : Παραμόρφωση κατά τη θραύση (Moresi & Bruno, 2007), $H1$: Σκληρότητα 1, $H2$: Σκληρότητα 2, $A1$: Έργο πρώτης συμπίεσης, $A2$: Έργο δεύτερης συμπίεσης, $A3$: Συγκολλητικότητα, C : Συνεκτικότητα ($A2/A1$), $S1$: Ελαστικότητα, $S2$: Εκτατότητα, G : Κομμώδης υφή ($H1 \times C$) (Bourne, 2002).

Πίνακας 5.11. Στατιστικά σημαντικοί ($p < 0,05$) συντελεστές συσχέτισης, r , των παραμέτρων υφής (TPA) των δειγμάτων μεταβαλλόμενου σταθεροποιητή στις ομάδες SW και SWC.

	<i>E</i> (kPa)	<i>H</i> _{25%} (N)	<i>B</i> (N)	ϵ_f (-)	<i>H</i> 1 (N)	<i>H</i> 2 (N)	<i>H</i> 3 (N)	<i>A</i> 1 (mJ)	<i>A</i> 2 (mJ)	<i>A</i> 3 (mJ)	<i>C</i> (-)	<i>S</i> 1 (mm)	<i>S</i> 2 (mm)
Ομάδα SW													
<i>H</i> _{25%} (N)	0,970												
<i>B</i> (N)	-0,658	-0,733											
ϵ_f (-)	-0,742	-0,776	0,837										
<i>H</i> 1 (N)													
<i>H</i> 2 (N)					0,953								
<i>H</i> 3 (N)	0,525	0,569	-0,583	-0,528									
<i>A</i> 1 (mJ)	0,440	0,415			0,831	0,848							
<i>A</i> 2 (mJ)	0,582	0,513			0,642	0,690		0,631					
<i>A</i> 3 (mJ)					-0,389	-0,411	0,568	-0,519	-0,715				
<i>C</i> (-)				-0,522			-0,328	-0,294	0,410	-0,404			
<i>S</i> 1 (mm)	0,294	0,273	-0,652	-0,815					0,479	-0,524	0,799		
<i>S</i> 2 (mm)	-0,517	-0,524		0,328	-0,517	-0,577		-0,716	-0,627	0,465			
<i>G</i> (N)					0,541	0,505	-0,268		0,748	-0,464	0,736	0,592	
Ομάδα SWC													
<i>H</i> _{25%} (N)	0,963												
<i>B</i> (N)	-0,633	-0,758											
ϵ_f (-)	-0,700	-0,751	0,912										
<i>H</i> 1 (N)		-0,259	0,900	0,876									
<i>H</i> 2 (N)		-0,354	0,889	0,881	0,925								
<i>H</i> 3 (N)	0,743	0,733	-0,447	-0,458	-0,302	-0,336							
<i>A</i> 1 (mJ)	0,457	0,462	0,845	0,859	0,419	0,444	0,349						
<i>A</i> 2 (mJ)	-0,411	-0,473	0,729	0,718		0,474							
<i>A</i> 3 (mJ)					-0,329	-0,259	0,368	-0,257					
<i>C</i> (-)	-0,657	-0,671			-0,315			-0,673	0,281	0,424			
<i>S</i> 1 (mm)	-0,403	-0,398		-0,415	-0,374	-0,261		-0,466	0,563	0,669	0,836		
<i>S</i> 2 (mm)	-0,668	-0,666		-0,813			-0,523	-0,697	0,475		0,638	0,461	
<i>G</i> (N)	-0,648	-0,719	0,838	0,801	0,519	0,609	-0,396	-0,319	0,738		0,562	0,335	0,652

Ομάδα SW: Πηκτές πρωτεϊνών ορού, Ομάδα SWC: Πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού

E: Μέτρο ελαστικότητας (Norton et al., 2011), *H*_{25%}: Δύναμη σε παραμόρφωση 25%, *B*: Ευθραυστότητα (Bourne, 2002), ϵ_f : Παραμόρφωση κατά τη θραύση (Moresi & Bruno, 2007), *H*1: Σκληρότητα 1, *H*2: Σκληρότητα 2, *A*1: Έργο πρώτης συμπίεσης, *A*2: Έργο δεύτερης συμπίεσης, *A*3: Συγκολλητικότητα, *C*: Συνεκτικότητα (*A*2/*A*1), *S*1: Ελαστικότητα, *S*2: Εκτατότητα, *G*: Κομμώδης υφή (*H*1×*C*) (Bourne, 2002).

Ειδικότερα για την ομάδα SW, το E είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την $H_{25\%}$ και ισχυρή αρνητική συσχέτιση με την ε_f . Η B είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την ε_f και το $A1$. Η $H_{25\%}$ είχε ισχυρή αρνητική συσχέτιση με τη B και την ε_f . Η ε_f είχε ισχυρή αρνητική συσχέτιση με την $S1$. Η $H1$ είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την $H2$ και το $A1$. Η $A1$ είχε ισχυρή αρνητική συσχέτιση με το $S2$. Η C είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την $S1$ και την G . Τα ανωτέρω δείχνουν ότι οι πηκτές πρωτεϊνών ορού με αυξημένες τιμές ευθραυστότητας ήταν λιγότερο ελαστικές αλλά περισσότερο παραμορφώσιμες πριν τη θραύση. Επιπλέον, τα δείγματα με αυξημένη ακαμψία ήταν πιο σκληρά πριν τη θραύση, αλλά περισσότερο εύθραυστα, ενώ τα πιο σκληρά πριν τη θραύση δείγματα είχαν επίσης ελαττωμένη ευθραυστότητα. Τα δείγματα που ήταν πιο εύθραυστα ήταν επίσης λιγότερο ελαστικά. Τα δείγματα που ήταν πιο συνεκτικά ήταν επίσης ελαστικά και είχαν αυξημένη κομμώδη υφή.

Ειδικότερα για την ομάδα SWC, το E είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την $H_{25\%}$ και την $H3$, ενώ είχε ισχυρή αρνητική συσχέτιση με την ε_f . Η B είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την ε_f . Και οι δύο παράμετροι θραύσης είχαν ισχυρή θετική συσχέτιση με την $H1$, την $H2$, το $A1$, το $A2$ και την G . Η $H_{25\%}$ είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την $H3$, ενώ είχε ισχυρή αρνητική συσχέτιση με τη B , την ε_f και την G . Η ε_f είχε ισχυρή αρνητική συσχέτιση με την $S2$. Η $H1$ είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την $H2$. Η C είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με την $S1$. Τα ανωτέρω δείχνουν ότι οι πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού με αυξημένη ευθραυστότητα ήταν λιγότερο εκτατές. Επιπλέον, τα δείγματα με αυξημένη ακαμψία ήταν πιο σκληρά πριν τη θραύση, αλλά περισσότερο εύθραυστα. Τα πιο σκληρά δείγματα πριν τη θραύση είχαν επίσης μειωμένη ευθραυστότητα. Αντίστροφα, τα πιο σκληρά δείγματα σε μεγάλη παραμόρφωση (80%) είχαν αυξημένη ευθραυστότητα και παραμόρφωση κατά τη θραύση. Τα δείγματα που ήταν πιο εύθραυστα ήταν επίσης λιγότερο εκτατά, ενώ τα δείγματα που ήταν πιο συνεκτικά ήταν επίσης πιο ελαστικά. Οι ιδιότητες υφής των δειγμάτων της ομάδας SWC παρουσιάζουν μεγάλες αναλογίες με τα δείγματα της ομάδας SW, οπότε οι δύο αυτές ομάδες φαίνεται πως είχαν παρόμοιες μικροδομές. Επίσης, ανάλογα αποτελέσματα προέκυψαν και για τα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος της ομάδας PWC (παρ. 5.1.5.2), όπου ισχυρή θετική συσχέτιση είχε η $H1$ με την $H2$, το $A2$ με την G και η C με την $S1$. Σχετικά με τις άλλες φυσικοχημικές παραμέτρους, στην ομάδα SC προέκυψε ισχυρά αρνητική συσχέτιση του μέσου μεγέθους λιποσφαιρίων, d_{43} , με την ευθραυστότητα ($r = -0,728$). Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν για τα ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος της ομάδας PWC (παρ. 5.1.7).

Στην ομάδα SWC προέκυψαν ισχυρά θετικές συσχετίσεις του μέσου μεγέθους λιποσφαιρίων d_{43} με την ευθραυστότητα ($r = 0,923$) και την παραμόρφωση κατά τη θραύση ($r = 0,803$), που δείχνουν ότι για τα δείγματα που παρουσιάζουν σημείο θραύσης (C , C/G , C/L , X/L) οι ιδιότητες που σχετίζονται με τη θραύση βελτιώνονται με την αύξηση του μέσου μεγέθους λιποσφαιρίων, σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των ομάδων SC και των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος (PWC). Το ανωτέρω δείχνει ότι το μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων της ομάδας SWC

αντικατοπτρίζει τα ισχυρά συσσωματωμένα λιποσφαίρια σε αυτά τα δείγματα και δεν αφορά συνενωμένα λιποσφαίρια, τα οποία θα οδηγούσαν σε ελάττωση των ιδιοτήτων θραύσης (McClements et al., 2003).

Στην ομάδα SC, η απελευθέρωση λίπους είχε ισχυρά θετικές συσχετίσεις με το E ($r = 0,711$) και την $H_{25\%}$ ($r = 0,712$), που δείχνουν ότι όσο αυξάνεται η ακαμψία του πλέγματος και η σκληρότητα πριν τη θραύση των δειγμάτων, τόσο ευκολότερα απελευθερώνεται το λίπος. Τα αποτελέσματα αυτά δεν αφορούν στα ρευστά δείγματα αυτής της ομάδας (X, G, L), αλλά στις πηκτές γαλακτωμάτων (X/G, X/L, C, C/X, C/G, C/L).

Στην ομάδα SWC, η απελευθέρωση λίπους είχε ισχυρά αρνητική συσχέτιση με την παραμόρφωση κατά τη θραύση ($r = -0,794$). Τα ανωτέρω δείχνουν ότι όσο πιο εύθραυστα είναι τα δείγματα, τόσο ευκολότερα απελευθερώνεται το λίπος. Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν και για την ομάδα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος της ομάδας PWC (παρ. 5.1.7).

5.2.5. Σχέσεις των παραμέτρων υφής μεταξύ των συστημάτων διασποράς

Η ανάλυση απλής γραμμικής παλινδρόμησης έδειξε ότι οι ιδιότητες υφής της ομάδας πηκτών πρωτεϊνών ορού (ομάδα SW), της ομάδας πηκτών γαλακτωμάτων (ομάδα SC) και της ομάδας πηκτών γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού (ομάδα SWC) δεν προβλέπονται με βεβαιότητα από τις αντίστοιχες ιδιότητες της ομάδας πηκτών σταθεροποιητών (S). Συνεπώς, τα πλέγματα που σχηματίζονται από τους πολυσακχαρίτες στην ομάδα S μεταβάλλονται σε μεγάλο βαθμό από την προσθήκη πρωτεϊνών ορού ή/και κρέμας γάλακτος στις ομάδες SW, SC και SWC.

Ωστόσο, από την ανάλυση απλής γραμμικής παλινδρόμησης προέκυψαν εξισώσεις πρόβλεψης των ιδιοτήτων υφής των σύνθετων πηκτών γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού (ομάδα SWC) από απλούστερα μίκτα συστήματα των επιμέρους συστατικών τους (ομάδες SW και SC).

Οι εξισώσεις παλινδρόμησης που περιγράφουν τις σημαντικότερες σχέσεις μεταξύ των ιδιοτήτων υφής των ομάδων SWC και SW είναι οι εξής:

$$E \text{ (SWC)} = 1,14 + 0,60 \cdot E \text{ (SW)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 88,6\%) \text{ Εξίσωση 5.3}$$

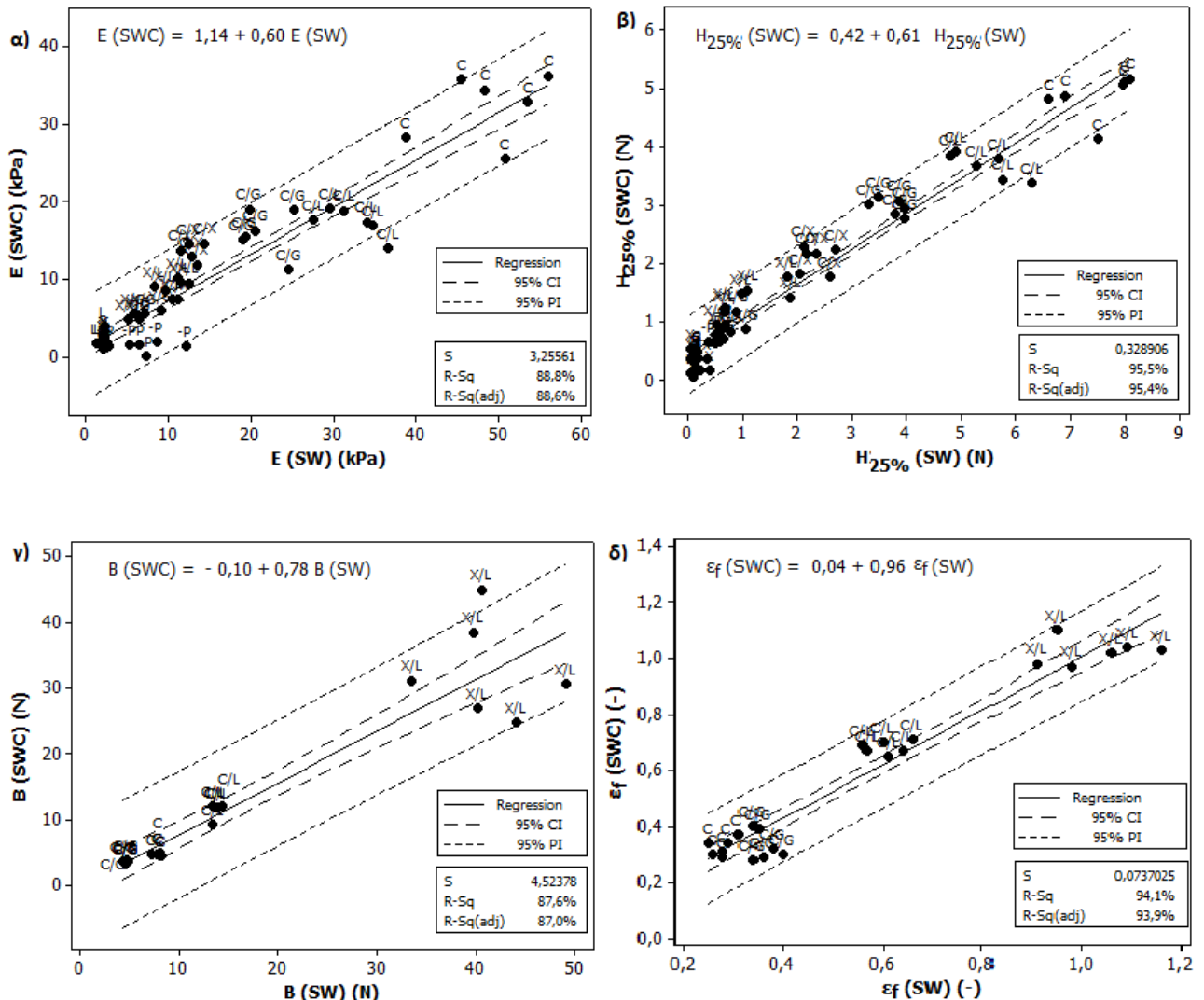
$$H_{25\%} \text{ (SWC)} = 0,42 + 0,61 \cdot H_{25\%} \text{ (SW)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 95,4\%) \text{ Εξίσωση 5.4}$$

$$B \text{ (SWC)} = -0,10 + 0,78 \cdot B \text{ (SW)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 87,0\%) \text{ Εξίσωση 5.5}$$

$$\varepsilon_f \text{ (SWC)} = 0,04 + 0,96 \cdot \varepsilon_f \text{ (SW)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 93,9\%) \text{ Εξίσωση 5.6}$$

Από τις εξισώσεις αυτές προκύπτει ότι στην ομάδα πηκτών γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού (ομάδα SWC), το μέτρο ελαστικότητας, E (Εξίσωση 5.3), η σκληρότητα σε παραμόρφωση 25%, $H_{25\%}$, (Εξίσωση 5.4), η ευθραυστότητα, B (Εξίσωση 5.5) και η παραμόρφωση κατά τη θραύση, ε_f (Εξίσωση 5.6), προβλέπονται με βεβαιότητα από τις αντίστοιχες ιδιότητες της ομάδας πηκτών πρωτεϊνών ορού (ομάδα SW). Επομένως, η συνδυαστική προσθήκη πρωτεϊνών ορού και

σταθεροποιητών επηρεάζει έντονα την ακαμψία, τη σκληρότητα πριν τη θραύση και τις ιδιότητες θραύσης των μικτών συστημάτων με κρέμα γάλακτος. Τα ανωτέρω παρουσιάζονται γραφικά στο Σχ. 5.27.



Σχ. 5.27. Γραφήματα απλής γραμμικής παλινδρόμησης α) του μέτρου ελαστικότητας, E , β) της σκληρότητας σε παραμόρφωση 25%, $H_{25\%}$, γ) της ευθραυστότητας, B , και δ) της παραμόρφωσης κατά τη θραύση, ϵ_f , μεταξύ των ομάδων SWC (πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού) και SW (πηκτές πρωτεϊνών ορού). Περιλαμβάνονται οι ευθείες των 95% διαστημάτων εμπιστοσύνης (---) και των διαστημάτων πρόβλεψης (- - -).

Οι εξισώσεις παλινδρόμησης που περιγράφουν τις σημαντικότερες σχέσεις μεταξύ των ιδιοτήτων υφής των ομάδων SWC και SC είναι οι εξής:

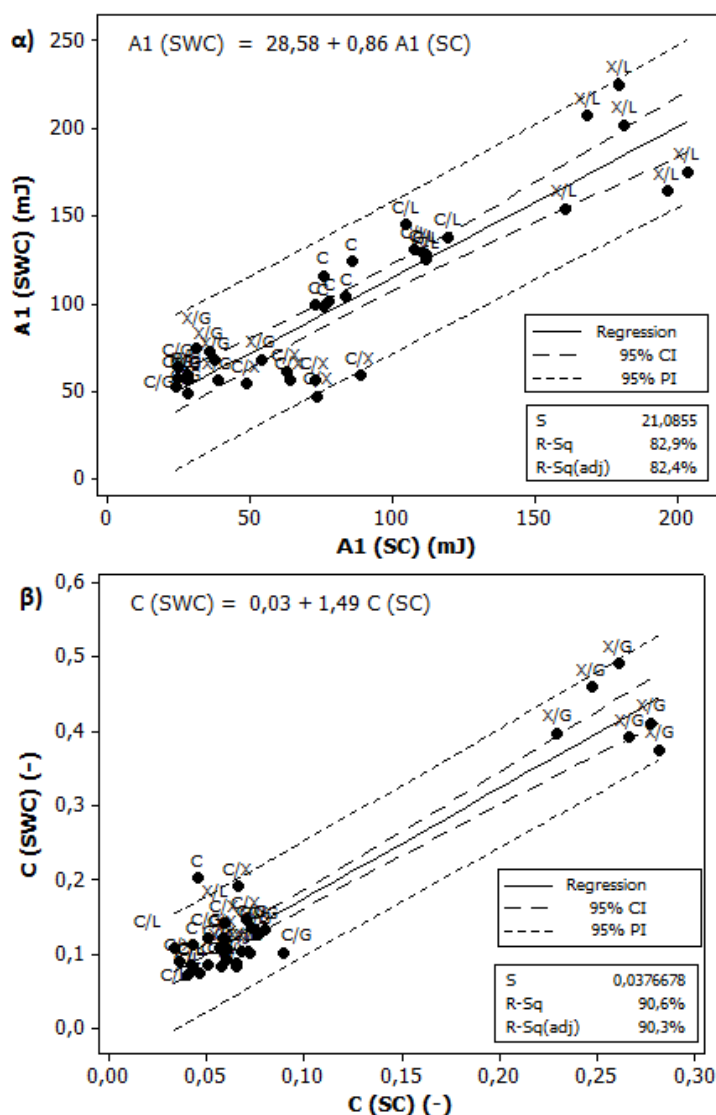
$$A1 (SWC) = 28,58 + 0,86 \cdot A1 (SC)$$

$$(R_{adj}^2 = 82,4\%) \text{ Εξίσωση 5.7}$$

$$C (SWC) = 0,03 + 1,49 \cdot C (SC)$$

$$(R_{adj}^2 = 90,3\%) \text{ Εξίσωση 5.8}$$

Από τις εξισώσεις αυτές προκύπτει ότι το έργο $1^{\text{ης}}$ συμπίεσης, $A1$, (Εξίσωση 5.7) και η συνεκτικότητα, C , (Εξίσωση 5.8) των δειγμάτων της ομάδας πηκτών γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού (ομάδα SWC) προβλέπονται με βεβαιότητα από τις αντίστοιχες ιδιότητες των πηκτών γαλακτωμάτων της ομάδας της ομάδας SC. Επομένως, η συνδυαστική προσθήκη κρέμας γάλακτος και σταθεροποιητών επηρεάζει έντονα την ισχύ του πλέγματος και τη συνεκτικότητα των μικτών συστημάτων με πρωτεΐνες ορού. Τα ανωτέρω παρουσιάζονται γραφικά στο Σχ. 5.28.



Σχ. 5.28. Γραφήματα απλής γραμμικής παλινδρόμησης α) του έργου $1^{\text{ης}}$ συμπίεσης, $A1$, και β) της συνεκτικότητας, C , μεταξύ των ομάδων SWC (πηκτών γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού) και SC (πηκτές γαλακτωμάτων). Περιλαμβάνονται οι ευθείες των 95% διαστημάτων εμπιστοσύνης (— — —) και των διαστημάτων πρόβλεψης (- - -).

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση διακύμανσης ενός παράγοντα για τη σύγκριση του μέτρου ελαστικότητας, E , μεταξύ των αντίστοιχων δειγμάτων των ομάδων S, SW, SC, SWC, καθώς και της ομάδας ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος του Κεφαλαίου 5.1 (ομάδα PWC). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.12.

Οι τιμές E των περισσότερων δειγμάτων της ομάδας SW είναι γενικά όμοιες με τις τιμές των αντίστοιχων δειγμάτων της ομάδας S. Μόνο στην περίπτωση του δείγματος C/L, το E είναι μικρότερο στην ομάδα SW από ότι στην ομάδα S, που σημαίνει ότι το πλέγμα που δημιουργείται από το μείγμα κ-καραγενάνης/κόμμεος χαρουπιού αποδυναμώνεται από την προσθήκη πρωτεϊνών ορού, λόγω των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων της κ-καραγενάνης με τις πρωτεΐνες ορού.

Οι τιμές E των δειγμάτων C/X, C/G και X/G της ομάδας SC είναι όμοιες με τις αντίστοιχες των δειγμάτων της ομάδας S. Στην περίπτωση των δειγμάτων C, C/L και X/L, το E είναι μικρότερο στην ομάδα SC από τις τιμές της ομάδας S, που σημαίνει ότι τα πλέγματα των δειγμάτων με μείγματα του κόμμεος χαρουπιού με ανιονικούς πολυσακχαρίτες καθώς και της κ-καραγενάνης αποδυναμώνονται από την προσθήκη κρέμας γάλακτος. Προκύπτει ότι όσο μεγαλύτερο είναι το μέτρο ελαστικότητας των πηκτών πολυσακχαριτών (ομάδα S), τόσο εντονότερη είναι η επίδραση των λιποσφαιρίων, που είναι ανενεργά υλικά πλήρωσης στο πλέγμα που σχηματίζεται μόνο από τους πολυσακχαρίτες (ομάδα SC). Παρόμοιο αποτέλεσμα έχει παρατηρηθεί επίσης σε πηκτές γαλακτώματος πρωτεϊνών ορού με ανενεργά υλικά πλήρωσης (Dickinson & Chen, 1999).

Πίνακας 5.12. Μέτρο ελαστικότητας¹ των δειγμάτων στις ομάδες S, SW, SC, SWC και PWC, όπως προσδιορίστηκαν κατά τη συμπίεση της δοκιμής TPA.

Δείγμα	Μέτρο ελαστικότητας, E (kPa)				
	Ομάδα S	Ομάδα SW	Ομάδα SC	Ομάδα SWC	Ομάδα PWC
X		$2,17 \pm 0,13^{b2}$		$2,38 \pm 0,25^b$	$5,60 \pm 1,29^a$
G		$2,44 \pm 0,20^b$		$1,49 \pm 0,36^b$	$10,31 \pm 2,45^a$
L		$0,90 \pm 0,44^b$		$2,10 \pm 0,91^b$	$8,27 \pm 2,29^a$
C	$74,48 \pm 59,89^a$	$48,89 \pm 6,19^{ab}$	$24,23 \pm 2,99^b$	$32,14 \pm 4,34^{ab}$	$39,15 \pm 6,51^{ab}$
X/G		$6,67 \pm 1,36^b$	$2,94 \pm 0,56^c$	$5,35 \pm 0,43^b$	$15,09 \pm 1,39^a$
X/L	$8,31 \pm 2,17^b$	$10,60 \pm 1,46^b$	$2,19 \pm 0,49^c$	$9,07 \pm 0,93^b$	$20,25 \pm 3,62^a$
C/X	$23,34 \pm 14,19^{ab}$	$12,66 \pm 1,24^b$	$10,98 \pm 1,92^b$	$12,52 \pm 2,68^b$	$26,90 \pm 11,69^a$
C/G	$15,29 \pm 2,20^b$	$21,39 \pm 2,74^{ab}$	$16,90 \pm 3,77^b$	$16,01 \pm 2,89^b$	$24,59 \pm 5,53^a$
C/L	$69,78 \pm 21,01^a$	$32,33 \pm 3,41^b$	$12,40 \pm 3,64^c$	$17,33 \pm 1,85^{bc}$	$31,13 \pm 5,66^b$
-S		$7,08 \pm 3,18^a$		$1,33 \pm 0,61^b$	

¹Μέσοι όροι έξι επαναλήψεων $\pm$ τυπική απόκλιση

²Διαφορετικοί εκθέτες στις γραμμές δείχνουν ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0,05$)

Ομάδα S: Πηκτές, Ομάδα SW: Πηκτές πρωτεϊνών ορού, Ομάδα SC: Πηκτές γαλακτωμάτων, Ομάδα SWC: Πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού, Ομάδα PWC: ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος του Κεφαλαίου 5.1

Δείγματα: X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη, X/G: ξανθάνη/κόμμι γκουάρ, X/L: ξανθάνη/κόμμι χαρουπιού, C/X: κ-καραγενάνη/ξανθάνη, C/G: κ-καραγενάνη/κόμμι γκουάρ, C/L: κ-καραγενάνη/κόμμι χαρουπιού, -S: χωρίς σταθεροποιητή.

Οι τιμές E των περισσότερων δειγμάτων της ομάδας SWC δεν διέφεραν από αυτές των δειγμάτων της ομάδας S. Μόνο στην περίπτωση του δείγματος C/L, το E είναι μικρότερο στην ομάδα SWC από ότι στην ομάδα S, που σημαίνει ότι το πλέγμα αποδυναμώνεται από την προσθήκη πρωτεϊνών ορού και κρέμας γάλακτος. Το αντίστοιχο προέκυψε και για την ομάδα PWC. Ωστόσο, φαίνεται πως οι τιμές E των δειγμάτων C και C/X είναι όμοιες στις ομάδες PWC και S, που δείχνει ότι το πλέγμα των πολυσακχαριτών δεν επηρεάστηκε από την προσθήκη κρέμας γάλακτος και πρωτεϊνών ορού, επομένως τα πλέγματα στα ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος C και C/X πιθανώς έχουν χαρακτηριστικά συνεχούς πλέγματος πολυσακχαριτών.

Οι τιμές E στις ομάδες SWC και SW είναι ανάλογες (συντελεστής συσχέτισης $r = 0,942$). Συγκεκριμένα, για όλα τα δείγματα της ομάδας SWC με την προσθήκη σταθεροποιητών, προέκυψε ότι οι τιμές E δεν διέφεραν από αυτές των δειγμάτων της ομάδας SW ($p > 0,05$). Επομένως, το πλέγμα που σχηματίστηκε στα δείγματα πηκτών πρωτεϊνών ορού δεν επηρεάστηκε από την προσθήκη κρέμας γάλακτος. Ωστόσο, το δείγμα -S της ομάδας SWC είχε κατά πολύ μικρότερη τιμή E από ότι το αντίστοιχο δείγμα της ομάδας SW ($p < 0,05$), που σημαίνει ότι το πλέγμα που δημιουργήθηκε από τις πρωτεΐνες ορού αποδυναμώθηκε από την προσθήκη κρέμας γάλακτος. Αυτό υποδεικνύει ότι τα λιποσφαίρια δεν ενισχύουν το σχηματιζόμενο μόνο από τις πρωτεΐνες γάλακτος πλέγμα, είτε γιατί δεν αποτελούν ενεργά συστατικά πλήρωσης των πηκτών γαλακτώματος πρωτεϊνών ορού, είτε γιατί το μέτρο ελαστικότητας αυτών των λιποσφαιρίων είναι αρκετά μικρότερο του μέτρου ελαστικότητας του πλέγματος (Oliver et al., 2014). Το δεύτερο είναι πολύ πιθανό, καθώς η συγκέντρωση πρωτεϊνών ορού είναι αρκετά αυξημένη (12,3% w/w), οπότε δεν επιτρέπει να γίνει εμφανής η επίδραση των λιποσφαιρίων ως ενεργά υλικά που συμμετέχουν στο σχηματιζόμενο πλέγμα (Dickinson, 2012). Το ανωτέρω έχει παρατηρηθεί και σε θερμικά σταθεροποιημένες πηκτές γαλακτώματος πρωτεϊνών γάλακτος με αυξημένη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη (Balakrishnan et al., 2017), καθώς και σε όζινες πηκτές γαλακτώματος πρωτεϊνών ορού (Oliver et al., 2014).

Οι τιμές E στις ομάδες SWC και SC είναι σχεδόν ανάλογες (συντελεστής συσχέτισης $r = 0,860$). Για όλα τα δείγματα που περιείχαν κ-καραγενάνη (C, C/X, C/G, C/L), προέκυψε ότι οι τιμές E των δειγμάτων της ομάδας SWC δεν διέφεραν από αυτές των δειγμάτων της ομάδας SC. Επομένως, η ακαμψία του πλέγματος όλων των πηκτών γαλακτωμάτων με κ-καραγενάνη δεν επηρεάστηκε από την προσθήκη πρωτεϊνών ορού. Ωστόσο, στην περίπτωση των δειγμάτων με μείγματα ξανθάνης με γαλακτομαννάνες (X/G, X/L) προέκυψε ότι οι τιμές E είναι μεγαλύτερες στην ομάδα SWC από ότι στην ομάδα SC. Αυτό δείχνει ότι στην ομάδα πηκτών γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού (SWC) είναι πολύ πιθανό να είναι συνεχή τα πλέγματα πολυσακχαριτών σε όλα τα δείγματα που περιέχουν κ-καραγενάνη, ενώ το πλέγμα των πολυσακχαριτών στα δειγμάτων X/G και X/L δεν είναι αυτό που αντιδρά σε μικρή παραμόρφωση.

Οι τιμές E των δειγμάτων στις ομάδες των ανακατεργασμένων τυριών του Κεφαλαίου 5.1 (PWC) έχουν θετική συσχέτιση ($r = 0,670$) με τις αντίστοιχες τιμές της ομάδας SC. Προέκυψε ότι οι τιμές E του δείγματος C δεν διέφεραν στις ομάδες SC και PWC. Σε αντιστοιχία με τα παραπάνω συμπεράσματα από τις άλλες ομάδες, είναι πιθανό να είναι συνεχές το πλέγμα πολυσακχαριτών στο δείγμα C της ομάδας ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος (PWC). Αντίθετα, προέκυψε ότι τα δείγματα X/G και X/L έχουν τη μεγαλύτερη αύξηση στις τιμές E , λόγω της προσθήκης πρωτεϊνών ορού. Μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η θερμοδυναμική ασυμβατότητα των πολυσακχαριτών με τις πρωτεΐνες ορού καθορίζει τις διαχωριστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους και η αύξησή της θερμοδυναμικής ασυμβατότητας, όπως στην περίπτωση της ομάδας PWC, οδηγεί στην ενίσχυση των δύο διακριτών πλεγμάτων.

Οι τιμές E είναι σχεδόν ανάλογες στις ομάδες των ανακατεργασμένων τυριών του Κεφαλαίου 5.1 (PWC) και των μοντέλων προσομοίωσης των ανωτέρω τυριών που είναι η ομάδα SWC (συντελεστής συσχέτισης $r = 0,837$). Για τα δείγματα C και C/L, προέκυψε ότι οι τιμές E των δειγμάτων της ομάδας PWC δεν διέφεραν από αυτές των δειγμάτων της ομάδας SWC. Επομένως, το πλέγμα των δειγμάτων αυτών δεν επηρεάστηκε από την κατάσταση των πρωτεϊνών ορού. Αυτό υποδεικνύει ότι και στις δύο ομάδες (SWC, PWC) τα πλέγματα που σχηματίζονται στα δείγματα με κ-καραγενάνη και το μείγμα αυτής με κόμμι χαρουπιού ενδεχομένως έχουν χαρακτηριστικά συνεχούς πλέγματος πολυσακχαριτών, οπότε και δεν επηρεάζονται από την κατάσταση των πρωτεϊνών ορού. Ωστόσο, σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα, οι τιμές E της ομάδας PWC ήταν μεγαλύτερες από αυτές τις ομάδας SWC. Από αυτό προκύπτει ότι στα δείγματα που περιείχαν ξανθάνη, οι αντίστοιχες συζευκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πρωτεϊνών ορού και της ξανθάνης ήταν εντονότερες όταν οι πρωτεΐνες ήταν σε φυσική διαμόρφωση (ομάδα SWC) και ότι η συνδεσιμότητα του πρωτεϊνικού πλέγματος δεν αποδυναμώθηκε τόσο έντονα όταν οι πρωτεΐνες ορού ήταν ήδη συσσωματωμένες (ομάδα PWC). Το αντίστοιχο συμπέρασμα μπορεί να εξαχθεί και στην περίπτωση του δείγματος C/G, όπου ο ανταγωνισμός του κόμμεος γκουάρ με την κ-καραγενάνη που παρατηρήθηκε στις ομάδες SW, SC και SWC δεν εμφανίστηκε στην ομάδα PWC. Οι παρόμοιες τιμές των ιδιοτήτων υφής μέχρι και τη θραύση (E , $H_{25\%}$, ε_f , B) των δειγμάτων C/G στις ομάδες S, SW, SC και SWC, δείχνουν ότι το πλέγμα που σχηματίζεται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της κ-καραγενάνης και του κόμμεος γκουάρ είναι συνεχές και είναι αυτό που καθορίζει τη συμπεριφορά όλων των δειγμάτων στην ελαστική περιοχή και μέχρι τη θραύση. Στην ομάδα PWC φαίνεται πως η μικροδομή του δείγματος C/G ήταν διαφορετική από αυτήν που σχηματίστηκε στις ομάδες S, SW, SC και SWC.

5.3. Επίδραση χημικής σύστασης στις ιδιότητες ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος

Το πειραματικό σχέδιο εστιάστηκε στην παρασκευή εννέα (9) δειγμάτων επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος με διαφορετική χημική σύσταση και σταθερό pH. Στόχος ήταν η μελέτη της επίδρασης της χημικής σύστασης στις φυσικοχημικές ιδιότητες (χρώμα, μέγεθος λιποσφαιρίων, απελευθέρωση λίπους), την υφή (ανάλυση κατατομής υφής), καθώς και τις ρεολογικές (λιπαινόμενη συμπιεστή ροή) και οργανοληπτικές ιδιότητες των δειγμάτων.

5.3.1. Παρασκευή δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης

Τα δείγματα επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος παρασκευάστηκαν μετά από κατάτμηση μέσω μύλου κολλοειδών και παστερίωση ενός παρασκευάσματος Μυζήθρας με αυξημένη υγρασία και χαμηλή λιποπεριεκτικότητα (73,9 % υγρασία, 1,6 % λίπος, 13,5 % πρωτεΐνη, pH 5,73), την ανάμειξη με κρέμα γάλακτος (46,6 % υγρασία, 49,0 % λίπος, 1,42 % πρωτεΐνη, pH 6,72) και νερό και την οξίνιση με τη βοήθεια οξυγαλακτικής καλλιέργειας, έως τελικό pH 5,00. Για την επίτευξη της χημικής σύστασης αυτής της ομάδας δειγμάτων, μέσω της επίλυσης ισοζυγίων μάζας, προέκυψε η ανάγκη για προσθήκη επιπλέον πρωτεϊνών, οπότε και επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί σκόνη (1,9 % υγρασία, 6,0 % λίπος, 66,1 % πρωτεΐνη) που παραλήφθηκε μετά από λυοφιλίωση (LMC2 Gamma 1-20, Martin Christ GmbH, Germany) του παρασκευάσματος Μυζήθρας, ώστε οι προστιθέμενες πρωτεΐνες να έχουν ανάλογα χαρακτηριστικά και παρόμοιο βαθμό επιφανειακής δραστηριότητας με το παρασκεύασμα Μυζήθρας.

Έγινε ανάμειξη παρασκευάσματος Μυζήθρας με κρέμα γάλακτος σε αναλογίες από 1:1 έως 6:1 (w/w), καθώς και προσθήκη λυοφιλιωμένης σκόνης παρασκευάσματος Μυζήθρας και νερού, σύμφωνα με τυχαιοποιημένο σχέδιο μείξης (Mixture Design) που στόχευσε στην παρασκευή σειράς εννέα (9) δειγμάτων εντός συγκεκριμένων ορίων χημικής σύστασης. Η τυχαιοποιημένη χημική σύσταση δημιουργήθηκε ώστε η ομάδα των υπό μελέτη δειγμάτων να αποτελείται από επαλειφόμενα και αυτοστηριζόμενα δείγματα με μεγάλο εύρος χημικής σύστασης. Ο σταθεροποιητής που επιλέχθηκε να μελετηθεί ήταν το κόμμι γκουάρ, σε περιεκτικότητα 0,8% (w/w), καθώς τα αποτελέσματα του οργανοληπτικού ελέγχου του προηγούμενου σταδίου της έρευνας (παρ. 5.1.6) έδειξαν ότι τα δείγματα είχαν καλή επαλειψιμότητα, ελαττωμένη λιπαρότητα και υψηλή βαθμολογία ως προς τη συνολική οργανοληπτική αποδοχή. Η περιεκτικότητα σε αλάτι ήταν 1,0% (w/w). Η διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 4.2.1.2.2.

5.3.2. Χημική σύσταση δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης

Παρασκευάστηκαν συνολικά εννέα (9) επαλειφόμενα δείγματα μεταβαλλόμενης τυχαιοποιημένης χημικής σύστασης. Από την ανάλυση της διακύμανσης ενός παράγοντα για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ τους προέκυψε ότι υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) στις μέσες τιμές των παραμέτρων χημικής σύστασης των

δειγμάτων, οι οποίες περιγράφονται στον Πίνακα 5.13. Τα δείγματα κωδικοποιήθηκαν με αριθμούς (1 έως 9) σε σειρά αυξανόμενης περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε υγρασία κυμάνθηκε από 58,55 έως 71,49%, σε ξηρό υπόλειμμα από 28,51 έως 41,45%, σε υγρασία στα άνευ λίπους συστατικά (Υ.Α.Λ.Σ.) από 76,20 έως 80,61%, σε λίπος από 8,00 έως 23,17%, σε λίπος % ξηρού από 28,07% έως 57,76%, σε πρωτεΐνες από 10,02 έως 14,04% και σε τέφρα από 2,22 έως 2,62%. Η χημική σύσταση των δειγμάτων, όπως η περιεκτικότητα σε υγρασία, λίπος, πρωτεΐνες, ήταν σε συμφωνία με τα αναμενόμενα ποσοστά που υπολογίστηκαν από το τυχαιοποιημένο σχέδιο μείγματος και δεν παρουσίασαν αποκλίσεις μεγαλύτερες του 10%. Όλα τα δείγματα είχαν όμοιο τελικό pH ($5,20 \pm 0,02$) και οξύτητα ($0,20\% \pm 0,01$), καθώς και όμοια περιεκτικότητα σε NaCl ($1,02\% \pm 0,07$).

Παρουσιάστηκαν ισχυρές αρνητικές συσχετίσεις μεταξύ της υγρασίας και λίπους ($r = -0,958$) και μεταξύ της πρωτεΐνης και λίπους ($r = -0,881$), ενώ ισχυρή θετική συσχέτιση προέκυψε μεταξύ της υγρασίας και πρωτεΐνης ($r = 0,764$).

Πίνακας 5.13. Χημική σύσταση¹ δειγμάτων.

Δείγμα	Υγρασία (%)	Ξηρό υπόλειμμα (%)	Υγρασία στα άνευ λίπους συστατικά (%)	Λίπος (%)	Λίπος επί ξηρού (%)	Πρωτεΐνη (%)	Τέφρα (%)
1	$60,83 \pm 0,20^{f,2}$	$39,17 \pm 0,20^c$	$77,98 \pm 0,26^c$	$22,00 \pm 0,00^b$	$56,16 \pm 0,29^{ab}$	$10,02 \pm 0,16^f$	$2,29 \pm 0,01^{de}$
2	$59,87 \pm 0,38^g$	$40,13 \pm 0,38^b$	$77,42 \pm 0,78^c$	$22,67 \pm 0,29^a$	$56,49 \pm 1,25^{ab}$	$10,26 \pm 0,26^{ef}$	$2,22 \pm 0,02^f$
3	$63,35 \pm 0,16^e$	$36,65 \pm 0,16^d$	$80,36 \pm 0,49^a$	$21,17 \pm 0,29^c$	$57,76 \pm 1,04^a$	$10,36 \pm 0,11^e$	$2,27 \pm 0,03^e$
4	$63,87 \pm 0,13^e$	$36,13 \pm 0,13^d$	$80,35 \pm 0,89^a$	$20,50 \pm 0,87^d$	$56,74 \pm 2,42^{ab}$	$10,57 \pm 0,09^e$	$2,36 \pm 0,02^c$
5	$65,56 \pm 0,27^d$	$34,44 \pm 0,27^e$	$80,61 \pm 0,24^a$	$18,67 \pm 0,29^e$	$54,20 \pm 0,62^b$	$11,03 \pm 0,11^d$	$2,32 \pm 0,02^d$
6	$58,55 \pm 0,24^h$	$41,45 \pm 0,24^a$	$76,20 \pm 0,12^d$	$23,17 \pm 0,29^a$	$55,88 \pm 0,42^{ab}$	$11,44 \pm 0,10^c$	$2,48 \pm 0,01^b$
7	$66,92 \pm 0,48^c$	$33,08 \pm 0,48^f$	$78,73 \pm 0,56^{bc}$	$15,00 \pm 0,00^f$	$45,36 \pm 0,66^c$	$11,48 \pm 0,05^c$	$2,39 \pm 0,01^c$
8	$70,10 \pm 0,90^b$	$29,90 \pm 0,90^g$	$79,36 \pm 0,89^{ab}$	$11,67 \pm 0,29^g$	$39,04 \pm 0,95^d$	$12,17 \pm 0,29^b$	$2,49 \pm 0,01^b$
9	$71,49 \pm 0,38^a$	$28,51 \pm 0,38^h$	$77,71 \pm 0,42^c$	$8,00 \pm 0,00^h$	$28,07 \pm 0,38^e$	$14,04 \pm 0,04^a$	$2,62 \pm 0,02^a$

¹Μέσοι όροι τριών επαναλήψεων $\pm$ τυπική απόκλιση

² Διαφορετικοί εκθέτες στις στήλες δείχνουν ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0,05$)

5.3.3. Φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης

5.3.3.1. Χρώμα

Κατά το χαρακτηρισμό χρώματος, τα αποτελέσματα του οποίου φαίνονται στον Πίνακα 5.14, οι τιμές των συντεταγμένων L^* , a^* και b^* παρουσίασαν μικρή διαφοροποίηση ($p < 0,05$) μεταξύ των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, η φωτεινότητα L^* των δειγμάτων αντιστοιχεί σε δείγματα με υπόλευκο χρώμα (89,8 έως 91,5), ενώ το αρνητικό πρόσημο της συντεταγμένης a^* ($-1,7$ έως $-2,0$) φανερώνει την ύπαρξη ελαφράς πράσινης απόχρωσης σε όλα τα δείγματα, η οποία όμως δεν ήταν οργανοληπτικά αντιληπτή.

Όσον αφορά στη συντεταγμένη b^* , οι θετικές της τιμές (6,8 έως 8,7) φανερώνουν την ύπαρξη κιτρινωπής απόχρωσης, σε όλα τα δείγματα. Ειδικότερα, τα δείγματα 8 και 9, που είχαν υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη και υγρασία, και κατά συνέπεια χαμηλότερη λιποπεριεκτικότητα, είχαν αυξημένες τιμές φωτεινότητας. Τα δείγματα με αυξανόμενη λιποπεριεκτικότητα είχαν ολοένα και εντονότερο κίτρινο χρώμα. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν βρεθεί για ανακατεργασμένα τυριά (Cunha et al., 2010) και πηκτές πρωτεϊνών ορού (Dissanayake et al., 2010).

Πίνακας 5.14. Τιμές¹ κλίμακας $L^*a^*b^*$ (C.I.E.) δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης.

Δείγμα	L^*	a^*	b^*
1	89,8 ± 0,6 ^{d 2}	-2,0 ± 0,2 ^b	8,1 ± 0,2 ^b
2	90,9 ± 0,5 ^{abc}	-1,9 ± 0,2 ^{ab}	8,1 ± 0,2 ^b
3	90,7 ± 0,4 ^{bc}	-1,9 ± 0,1 ^c	8,1 ± 0,1 ^b
4	90,5 ± 0,5 ^c	-2,4 ± 0,2 ^c	7,8 ± 0,1 ^c
5	91,2 ± 0,6 ^{abc}	-2,0 ± 0,7 ^c	7,6 ± 0,1 ^d
6	90,7 ± 0,5 ^{bc}	-2,0 ± 0,2 ^c	8,7 ± 0,1 ^a
7	90,7 ± 0,7 ^{abc}	-2,0 ± 0,1 ^c	7,4 ± 0,2 ^d
8	91,4 ± 0,2 ^{ab}	-1,8 ± 0,2 ^{ab}	6,8 ± 0,2 ^e
9	91,5 ± 0,5 ^a	-1,7 ± 0,2 ^a	6,9 ± 0,3 ^e

¹Μέσοι όροι εννέα επαναλήψεων ± τυπική απόκλιση

²Διαφορετικοί εκθέτες στις στήλες δείχνουν ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0,05$)

Η ανάλυση πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης εφαρμόστηκε για τη μελέτη της επίδρασης της χημικής σύστασης στις τιμές των παραμέτρων L^* , a^* , b^* και προέκυψε ότι υπάρχουν οι εξής στατιστικά σημαντικές σχέσεις πρόβλεψης ($p < 0,05$) για την παράμετρο b^* :

$$b^* = 2,84 + 0,138 \cdot \Xi\eta\rho\acute{o} \text{ υπόλειμμα (\%)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 89,0\%) \text{ Εξίσωση 5.9}$$

$$b^* = 16,70 - 0,138 \cdot \Upsilon\gamma\rho\alpha\sigma\acute{\iota}\alpha \text{ (\%)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 89,0\%) \text{ Εξίσωση 5.10}$$

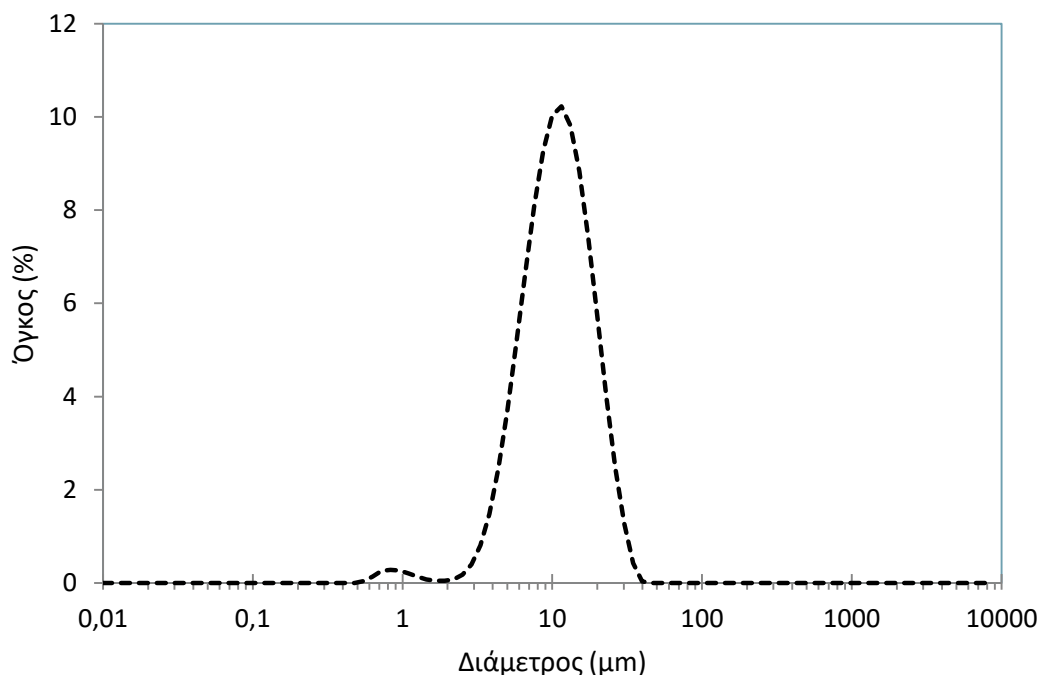
$$b^* = 5,73 + 0,112 \cdot \Lambda\acute{\iota}\pi\omicron\varsigma \text{ (\%)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 83,1\%) \text{ Εξίσωση 5.11}$$

$$b^* = 13,90 + 0,11 \cdot \Lambda\acute{\iota}\pi\omicron\varsigma \text{ (\%)} - 0,10 \cdot \Upsilon.\text{Α.}\Lambda.\Sigma. \text{ (\%)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 92,4\%) \text{ Εξίσωση 5.12}$$

Οι εξισώσεις αυτές επιβεβαιώνουν ότι το κίτρινο χρώμα των δειγμάτων, που οφείλεται κυρίως στο β-καροτένιο του λίπους, αυξάνεται με την αύξηση του ξηρού υπολείμματος, του λίπους, καθώς και με τη μείωση του περιεχομένου Υ.Α.Λ.Σ. Έχει επίσης παρατηρηθεί αύξηση της έντασης του κίτρινου χρώματος (προσδιοριζόμενη οργανοληπτικά) ενώ αυξάνεται η λιποπεριεκτικότητα σε δείγματα τυριού κρέμα (Wendin et al., 2000), καθώς και ενώ αυξάνεται το ξηρό υπόλειμμα σε δείγματα «κρέμας Ricotta» (Fritzen-Freire et al., 2013). Επίσης, αύξηση της παραμέτρου b^* προέκυψε με την αύξηση της λιποπεριεκτικότητας σε τυριά (Khanal et al., 2019, Kahyaloglou et al., 2005).

5.3.3.2. Μέγεθος λιποσφαιρίων

Κατά τον προσδιορισμό μεγέθους λιποσφαιρίων, όλα τα δείγματα εμφάνισαν μία καμπύλη μεγέθους λιποσφαιρίων ($\approx 10 \mu\text{m}$), καθώς και μία αμυδρά διακριτή δεύτερη καμπύλη σε μικρότερα μεγέθη ($\approx 1 \mu\text{m}$). Στο Σχ. 5.29 φαίνεται η τυπική καμπύλη κατανομής μεγέθους λιποσφαιρίων των δειγμάτων.



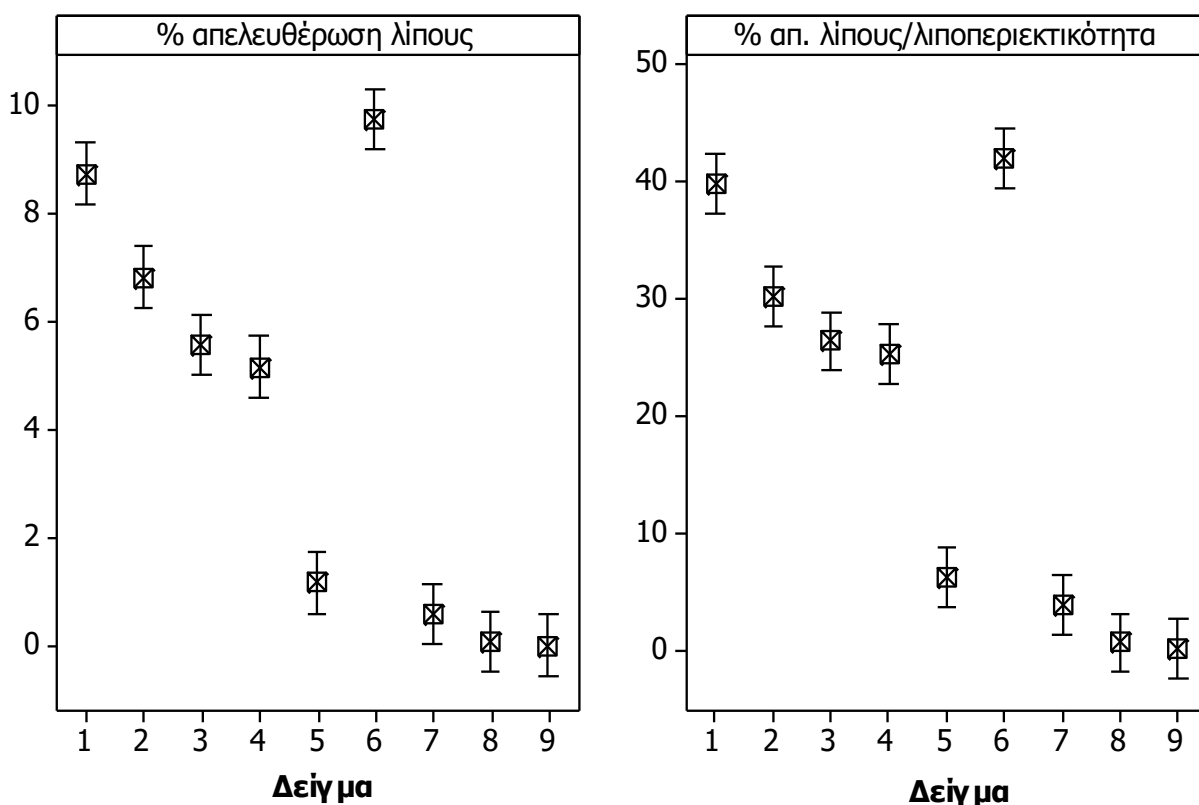
Σχ. 5.29. Τυπική καμπύλη κατανομής μεγέθους λιποσφαιρίων δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης.

Δεν προέκυψαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα στο μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων στα δείγματα διαφορετικής χημικής σύστασης ($p > 0,05$). Το μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων, d_{43} , ήταν ίσο με $10,40 \pm 1,24 \mu\text{m}$. Έρευνα των Sok Line et al. (2005) επίσης αναφέρει ότι το μέγεθος λιποσφαιρίων γαλακτωμάτων β-γαλακτογλοβουλίνης δεν επηρεάστηκε από την περιεκτικότητα ελαίου (10, 20 και 30%). Το ίδιο παρατηρήθηκε και σε γαλακτώματα από θερμικά επεξεργασμένες πρωτεΐνες ορού (Kioikias & Bot, 2006). Αντιθέτως, σε προϊόντα ανακατεργασμένων τυριών με χαμηλότερη υγρασία (<58%) βρέθηκε ότι η ελάττωση της υγρασίας προκάλεσε ελάττωση του μεγέθους λιποσφαιρίων (Lee et al., 2004, Pereira et al., 2001). Τα ανωτέρω έχουν αποδοθεί στην αύξηση του ιξώδους της τηγμένης μάζας κατά τη γαλακτωματοποίηση, η οποία υπόκειται σε υψηλότερες διατμητικές τάσεις οπότε και προκύπτουν μικρότερα λιποσφαίρια. Πιθανώς, το σχετικά στενό εύρος υγρασίας στα δείγματα της παρούσας έρευνας (58,6-71,5%), το ότι η αύξηση της υγρασίας στα δείγματα συνοδευόταν με παράλληλη αύξηση της πρωτεΐνης και το γεγονός ότι όλα τα δείγματα περιείχαν τον ίδιο σταθεροποιητή, δεν επέτρεψαν της διαφοροποίηση των δειγμάτων ως προς το ιξώδες κατά τη γαλακτωματοποίηση.

5.3.3.3. Απελευθέρωση λίπους

Η μακροσκοπική εξέταση των δειγμάτων έδειξε ότι όλα ήταν ομοιογενή, σταθερά, όσον αφορά το διαχωρισμό λίπους και κανένα δεν παρουσίασε συναίρεση ή άλλα εμφανή ελαττώματα. Γενικά, η υψηλή συγκέντρωση σταθεροποιητή, όπως είναι το κόμμι γκουάρ, αυξάνει το ιξώδες της συνεχούς φάσης και περιορίζει την κίνηση των λιποσφαιρίων και, ως εκ τούτου, ενισχύει τη σταθερότητα του προϊόντος (Ercelebi & Ibanoglu, 2009, Brummel & Lee, 1990).

Στο Σχ. 5.30 φαίνονται τα αποτελέσματα της απελευθέρωσης λίπους, εκφρασμένα ως ποσοστό (w/w) των δειγμάτων και ως ποσοστό της λιποπεριεκτικότητάς τους. Προέκυψε ότι τα δείγματα με αυξημένη λιποπεριεκτικότητα παρουσίασαν υψηλότερες τιμές απελευθέρωσης λίπους (5,17-9,75%), ενώ αυτά με αυξημένη περιεκτικότητα σε υγρασία και πρωτεΐνη είχαν χαμηλότερες τιμές (0,01-0,60%). Το ανωτέρω οφείλεται στην αυξημένη πίεση που υπόκεινται τα γειτονικά λιποσφαίρια στα δείγματα με υψηλότερη λιποπεριεκτικότητα, λόγω της εγγύτητάς τους (Everett & Auty, 2008). Τα ανωτέρω επιβεβαιώνονται από την παρατηρούμενη θετική συσχέτιση της απελευθέρωσης λίπους με την περιεκτικότητα λίπους ($r = 0,863$) και την υψηλή αρνητική συσχέτιση αυτής με την περιεκτικότητα σε υγρασία και πρωτεΐνη επί ξηρού ($r = -0,929$ και $-0,806$, αντίστοιχα).



Σχ. 5.30. Αποτελέσματα απελευθέρωσης λίπους (%) και απελευθέρωσης λίπους/ λιποπεριεκτικότητα (%) των δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης (μέσοι όροι τριών επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασιζόμενα στην κοινή διακύμανση της ANOVA).

Το δείγμα 6 παρουσίασε την υψηλότερη τιμή απελευθέρωσης λίπους, πιθανώς λόγω της συνδυασμένης επίδρασης που είχε το υψηλότερο περιεχόμενο λίπους και τη χαμηλότερη Υ.Α.Λ.Σ., σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Επιπλέον, το δείγμα 6 είχε σχετικά χαμηλό περιεχόμενο πρωτεΐνης επί ξηρού, σε σχέση με δείγματα με παρόμοια περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη. Τα παραπάνω έχουν προηγουμένως αποδειχθεί ότι ενισχύουν την απελευθέρωση λίπους σε δείγματα παστεριωμένων ανακατεργασμένων τυριών, το οποίο αποδόθηκε στη μειωμένη ικανότητα των πρωτεϊνών να παγιδεύσουν το λίπος (Acharya & Mistry, 2005), λόγω της μειωμένης ενυδάτωσης αυτών (Hennely et al., 2005, Lee et al., 2004).

Οι Hassan et al. (2007) αναφέρουν ότι σε δείγματα ανακατεργασμένων τυριών με ελαττωμένη λιποπεριεκτικότητα (20-22% w/w), οι τιμές της ποσοστιαίας απελευθέρωσης λίπους ως προς τη λιποπεριεκτικότητα ήταν κάτω από 5%. Οι Acharya & Mistry (2005) σε δείγματα παστεριωμένων ανακατεργασμένων τυριών αναφέρουν τιμές % απελευθέρωσης λίπους από 14 έως 19%.

Από τα αποτελέσματα της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης της απελευθέρωσης λίπους (Α.Λ.) με τις φυσικοχημικές παραμέτρους, προέκυψε η στατιστικά σημαντική ($p < 0,05$) σχέση πρόβλεψης:

$$A.L.(%) = 67,50 + 0,59 \cdot \text{Λίπος} (\%) - 0,94 \cdot \text{Υ.Α.Λ.Σ} (\%) \quad (R^2_{adj} = 85,4\%) \text{ Εξίσωση 5.13}$$

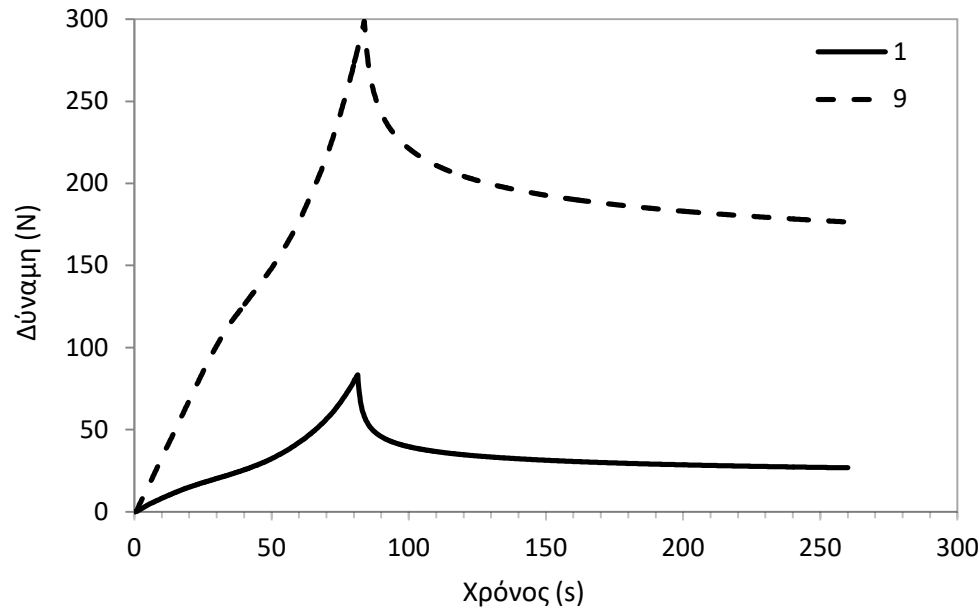
Η εξίσωση αυτή δείχνει ότι η απελευθέρωση λίπους των δειγμάτων αυξάνεται με την αύξηση της λιποπεριεκτικότητας, καθώς και με την ελάττωση της υγρασίας.

5.3.4. Ρεολογικές ιδιότητες και ιδιότητες υφής δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης

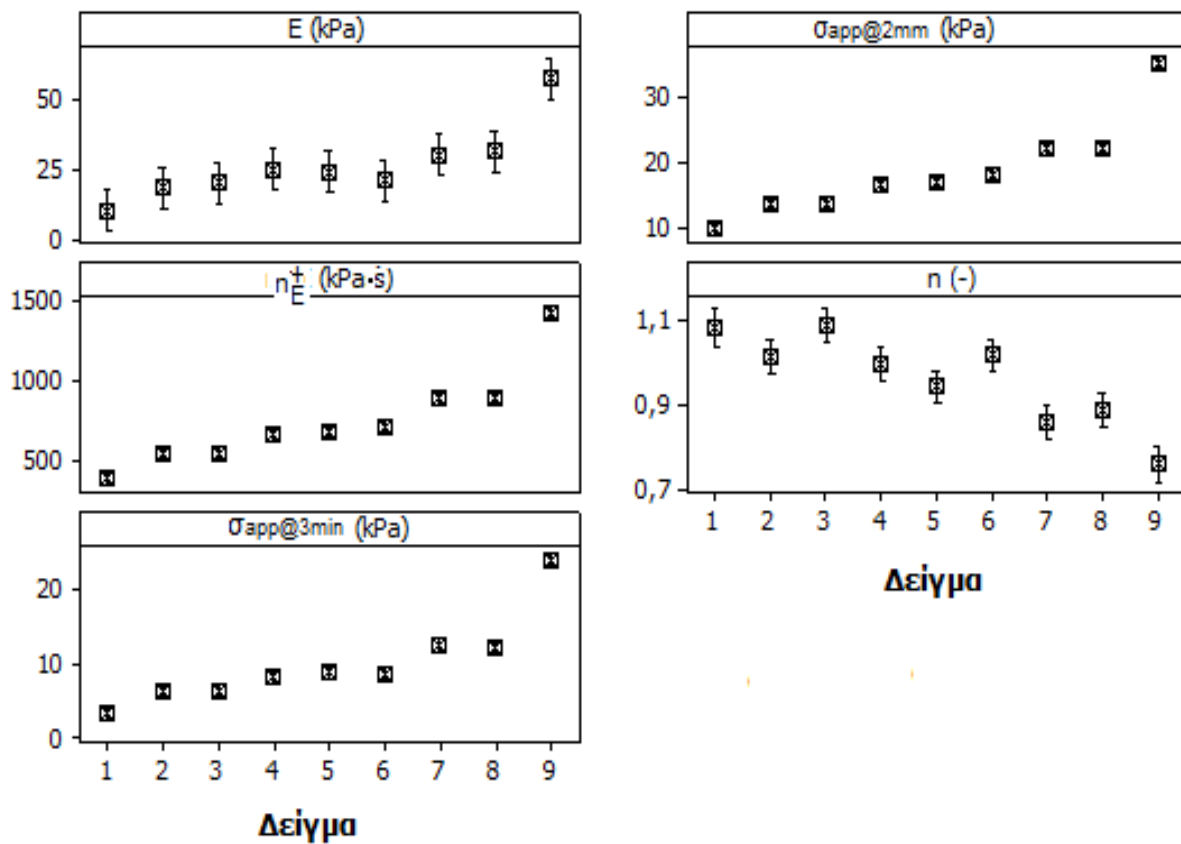
5.3.4.1. Ρεολογικές ιδιότητες

Κατά τη δοκιμή λιπαινόμενης συμπίεστης ροής, τα δείγματα συμπίεστηκαν κατά 80% και ακολούθησε χαλάρωση τάσης επί 3 min. Τυπικές καμπύλες δύναμης-χρόνου για τα δείγματα με το χαμηλότερο και υψηλότερο πρωτεϊνικό περιεχόμενο (δείγματα 1 και 9, αντίστοιχα) φαίνονται στο Σχ. 5.31.

Από το αρχικό τμήμα συμπίεσης μέχρι παραμόρφωση 80% προσδιορίστηκαν οι ρεολογικές παράμετροι: μέτρο ελαστικότητας, E (kPa) (Cavallieri & Cunha, 2009) και φαινομενική τάση στο τέλος της συμπίεσης (στα 2 mm), $\sigma_{app@2mm}$ (kPa). Από το ακόλουθο τμήμα χαλάρωσης τάσης επί 3 min προσδιορίστηκε η φαινομενική τάση μετά τη χαλάρωση, $\sigma_{app@3min}$ (kPa) (Corradini & Peleg, 2005). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο Σχ. 5.32.

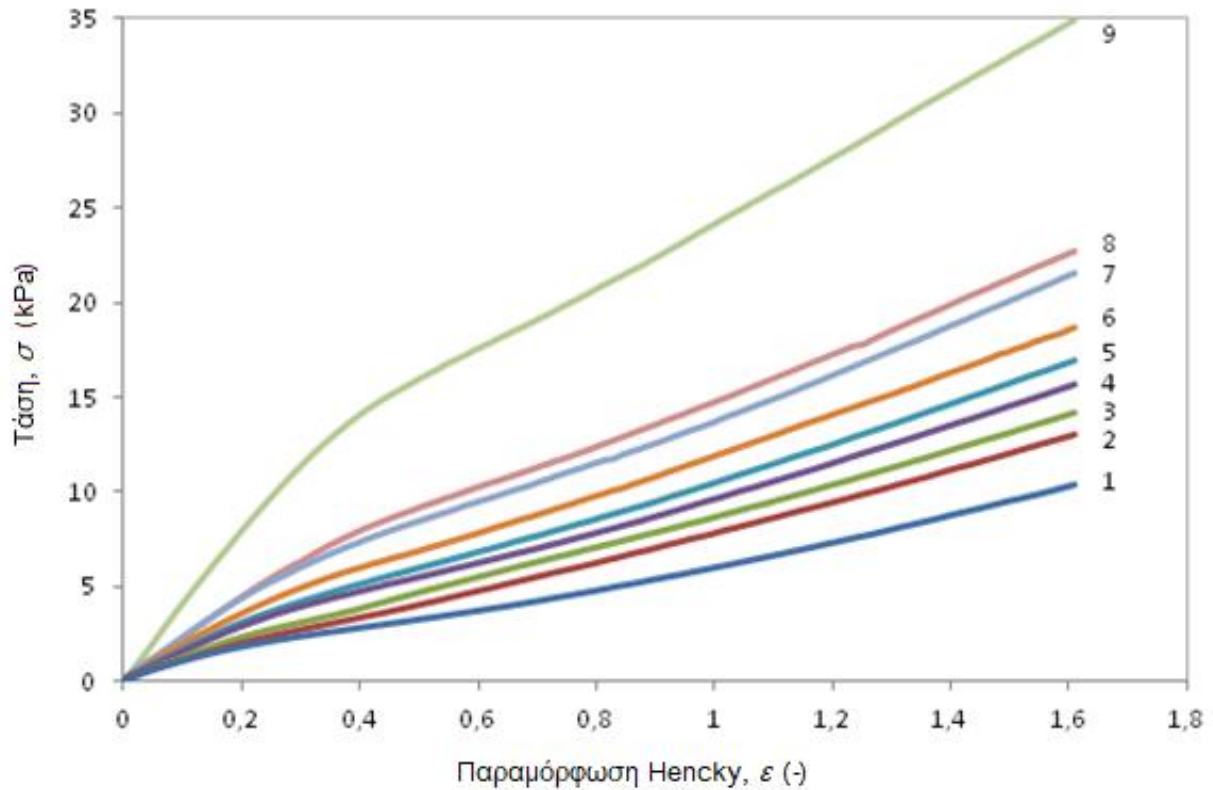


Σχ. 5.31. Τυπικές καμπύλες δύναμης-χρόνου των δειγμάτων, κατά τη λιπαινόμενη συμπιεστή ροή: συμπίεση μέχρι παραμόρφωση 80% με ταχύτητα 6 mm/min και επακόλουθη χαλάρωση τάσης επί 3 min. Οι τιμές των καμπυλών αποτελούν τους μέσους όρους έξι (6) επαναλήψεων (δείγμα 1 — , δείγμα 9 ---).



Σχ. 5.32. Ρεολογικές παράμετροι κατά τις δοκιμές λιπαινόμενης συμπιεστής ροής δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης (μέσοι όροι έξι επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασιζόμενα στην κοινή διακύμανση της ANOVA). E : Μέτρο ελαστικότητας, $\sigma_{app@2mm}$: Φαινομενική τάση στο τέλος της συμπίεσης (στα 2 mm), $\sigma_{app@3min}$: Φαινομενική τάση στο τέλος της χαλάρωσης, έπειτα από 3 min, n : Δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς, η_E^+ : Συντελεστής ανάπτυξης τάσης.

Από το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης Hencky που φαίνεται στο Σχ. 5.33, προκύπτει ότι τα δείγματα παρουσίασαν ελαφρώς διαφορετική συμπεριφορά κατά τη συμπίεση, καθώς οι καμπύλες διαφοροποιούνται από τη μορφή τους. Δεν παρατηρήθηκε σημείο θραύσης σε κανένα δείγμα, αφού οι καμπύλες είχαν ομαλά προφίλ.



Σχ. 5.33. Μεταβολή της τάσης, σ , των δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης, κατά τη λιπαινόμενη συμπίεσή ροή (συμπίεση μέχρι παραμόρφωση 80% με ταχύτητα 6 mm/min), σε σχέση με την παραμόρφωση Hencky, ε . Οι τιμές των καμπυλών αποτελούν τους μέσους όρους έξι (6) επαναλήψεων.

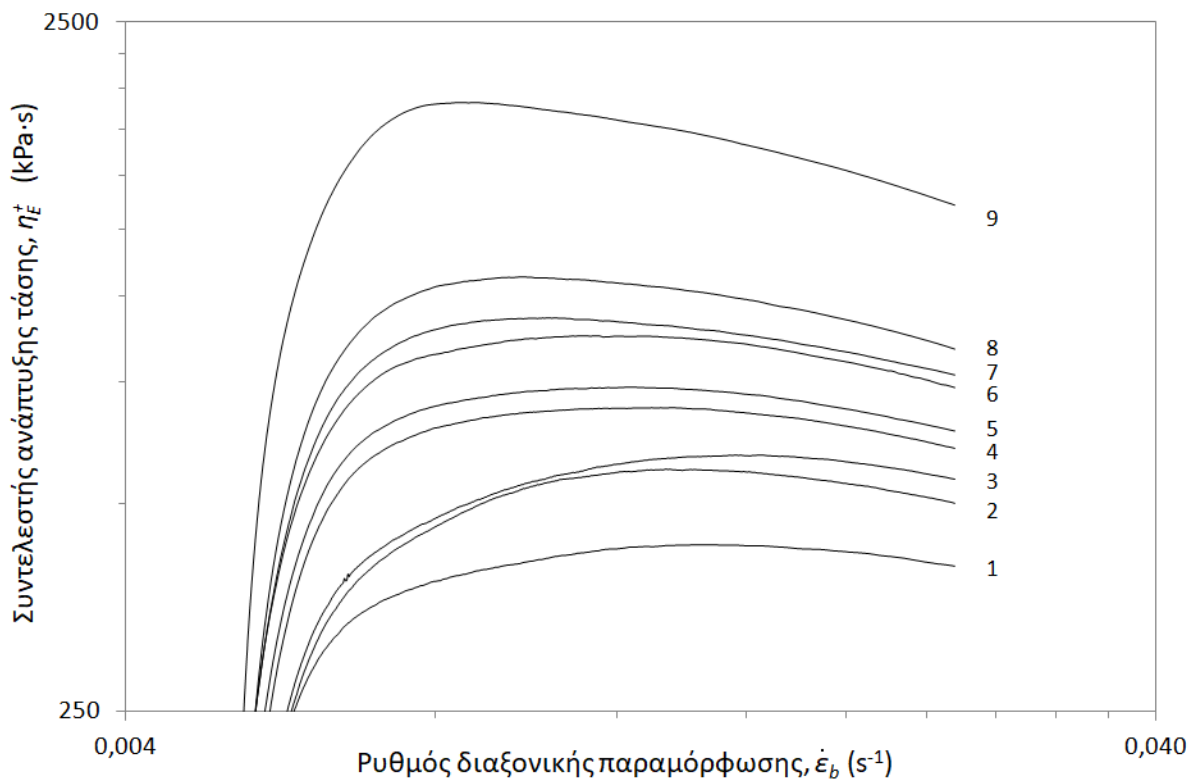
Όπως φαίνεται στο Σχ. 5.32, το μέτρο ελαστικότητας, E , αυξάνεται με την ελάττωση της λιποπεριεκτικότητας και αύξηση της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες των δειγμάτων (1 έως 9) ($p < 0,05$). Οι τιμές E των δειγμάτων κυμάνθηκαν από 10,18 έως 57,19 kPa. Η παράμετρος E είναι μέτρο της ακαμψίας ενός υλικού, καθώς και απόδειξη της ύπαρξης δομής πλέγματος (Corradini & Peleg, 2000). Οι Stamanoni & Noble (1991) επίσης παρατήρησαν αύξηση των τιμών του E και της σκληρότητας όταν μειώθηκε η λιποπεριεκτικότητα δειγμάτων απομίμησης τυριού. Σε πηκτές μετουσιωμένων πρωτεϊνών ορού (WPI-CaCl₂) με την αύξηση της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνη από 5 έως 9% w/w παρατηρήθηκε αύξηση των τιμών του E από 10 σε 55 kPa (Kuhn et al., 2010).

Δείγματα αυξανόμενης περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες (1 έως 9) είχαν αυξανόμενες τιμές και των δύο φαινομενικών τάσεων, $\sigma_{app@2mm}$ και $\sigma_{app@3min}$ ($p < 0,05$). Οι τιμές $\sigma_{app@2mm}$ των δειγμάτων κυμάνθηκαν από 9,85 έως 37,11 kPa. Καθώς αυτή η παράμετρος είναι ένα μέτρο της συνεκτικότητας των δειγμάτων (Cavallieri & Cunha, 2009), γίνεται εμφανής ο σημαντικός ρόλος των πρωτεϊνών στο σχηματισμό της δομής των δειγμάτων.

Οι Suwonsichon και Peleg (1999) ανέφεραν τιμές του $\sigma_{app@2mm}$ δειγμάτων τυριού Ricotta που κυμαίνονταν από 2,0 έως 12,7 kPa, οι οποίες προσδιορίστηκαν με δοκιμή ατελούς συμπίεσης ροής (ταχύτητα συμπίεσης 6 mm/min) και οι καμπύλες που προέκυψαν ήταν παρόμοιες με αυτές των δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος.

Οι τιμές $\sigma_{app@3min}$ των δειγμάτων κυμάνθηκαν από 3,51 έως 23,84 kPa. Η αυξανόμενη υπολειμματική τάση των δειγμάτων 1 έως 9 δείχνει ότι η αύξηση στην περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη οδήγησε σε αύξηση του στερεού χαρακτήρα των δειγμάτων.

Το Σχ. 5.34 απεικονίζει τη μεταβολή του συντελεστή ανάπτυξης τάσης, η_E^+ , των δειγμάτων, μέχρι παραμόρφωση 80%, σε σχέση με τον ρυθμό διαξονικής παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}_b$, σε λογαριθμικές κλίμακες. Σε όλες τις καμπύλες, είναι εμφανής μια αρχική απότομη αύξηση του η_E^+ , η οποία αντιστοιχεί στο καθεστώς μεταβατικής ροής, ακολουθούμενη από ένα περίπου γραμμικό τμήμα, που αντιστοιχεί στο καθεστώς συμπίεσης ροής. Η κλίση αυτού του τμήματος, που προσδιορίστηκε με απλή γραμμική παλινδρόμηση, ισούται με $n-1$, όπου n είναι ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς (Campanella & Peleg, 2002).



Σχ. 5.34. Μεταβολή του συντελεστή ανάπτυξης τάσης, η_E^+ , των δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης κατά τη λιπαινόμενη συμπίεση ροή (συμπίεση μέχρι παραμόρφωση 80% με ταχύτητα 6 mm/min), σε σχέση με το ρυθμό διαξονικής παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}_b$. Οι τιμές των καμπυλών αποτελούν τους μέσους όρους έξι (6) επαναλήψεων.

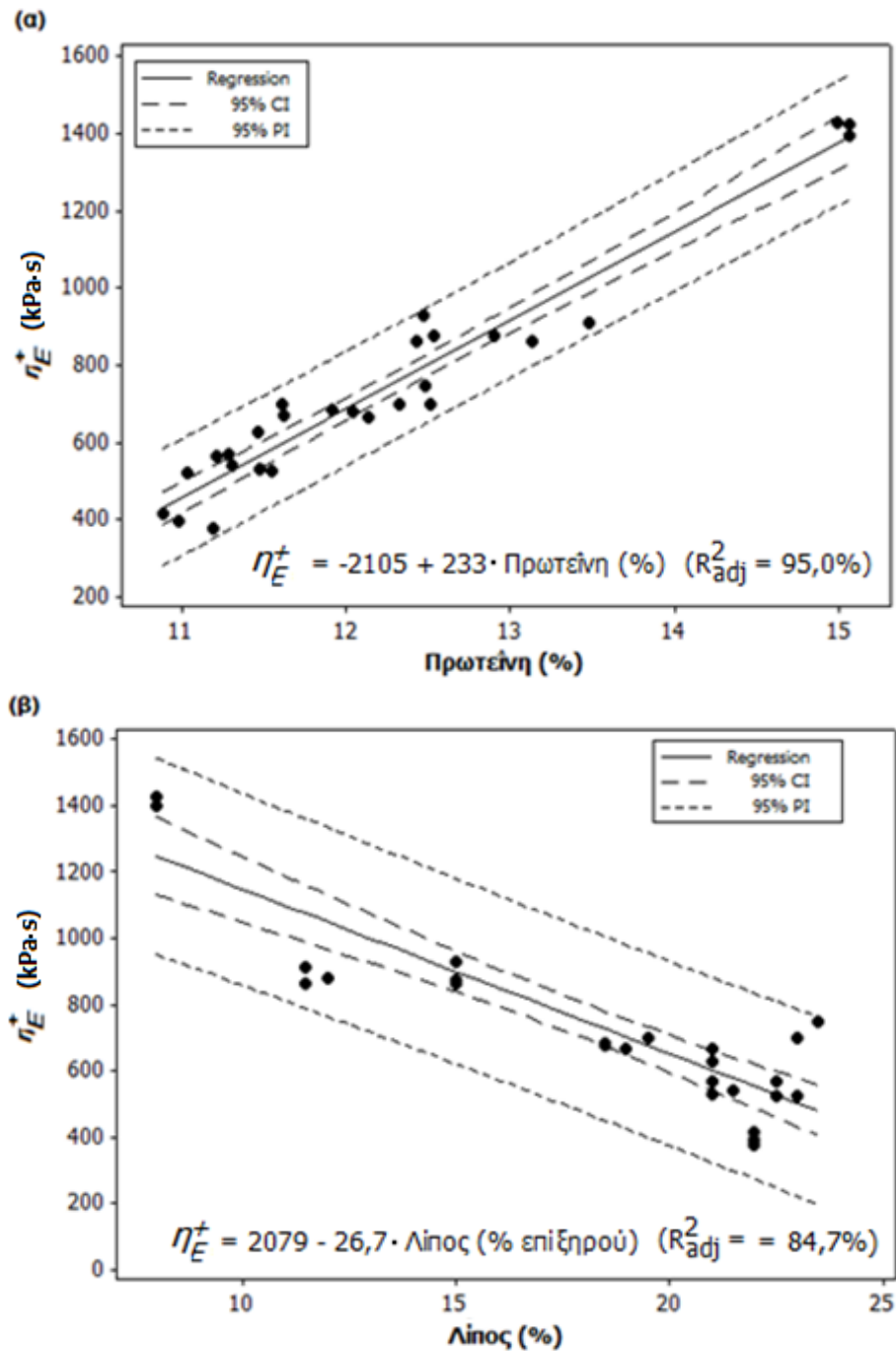
Για τα δείγματα 1 έως 6, που είχαν υψηλότερη λιποπεριεκτικότητα και σχετικά χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, τα γραμμικά τμήματα των καμπυλών παρέμειναν σχεδόν οριζόντια, όπου ο η_E^+ γίνεται ανεξάρτητος από τον $\dot{\epsilon}_b$. Ως εκ τούτου, αυτά τα δείγματα κατά τη διάρκεια της συμπίεσης ροής συμπεριφέρθηκαν ως σχεδόν νευτώνεια ρευστά,

παρουσιάζοντας δείκτη n κοντά στη μονάδα (0,94-1,09) (Σχ. 5.32). Τα παραπάνω αποδίδονται σε αυξημένη πλαστικότητα ή/και σε υψηλή τάση διαρροής (Corradini et al. 2000) και επίσης, δείχνουν την απουσία πυκνού δομικού πλέγματος (Casiraghi et al., 1985) και μεγαλύτερη επαλειψιμότητα στα εν λόγω προϊόντα (Campanella & Peleg, 1987). Στα υπόλοιπα δείγματα (7 έως 9), που είχαν χαμηλότερη λιποπεριεκτικότητα και σχετικά υψηλότερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, την αρχική άνοδο του η_E^+ ακολούθησε ένα πτωτικό γραμμικό τμήμα. Τα δείγματα 7 έως 9 είχαν δείκτη n χαμηλότερο της μονάδας (0,76-0,89) και συνεπώς συμπεριφέρθηκαν ως ψευδοπλαστικά, καταδεικνύοντας την παρουσία δομικού πλέγματος. Παρόμοια προφίλ μεταβολής του η_E^+ σε σχέση με τον $\dot{\epsilon}_b$ έχουν αναφερθεί σε μελέτη των Casiraghi et al. (1985), σχετική με τη ρεολογική συμπεριφορά επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών κατά τη διάρκεια λιπαινόμενης συμπίεσης ροής με παρόμοια ταχύτητα συμπίεσης (5 mm/min).

Για τη σύγκριση των δειγμάτων επιλέχθηκε να προσδιοριστούν οι τιμές του η_E^+ στο τέλος της συμπίεσης ($\dot{\epsilon}_b = 0,026 \text{ s}^{-1}$), που παρουσιάζονται επίσης στο Σχ. 5.32. Οι τιμές του η_E^+ κυμάνθηκαν από 395,39 έως 1416,02 kPa·s. Καθώς ο η_E^+ εκφράζει το διαξονικό εκτατό ιξώδες, παρατηρήθηκε ότι καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, τα δείγματα έγιναν περισσότερο ιξώδη. Οι Campanella et al. (1987) ανέφεραν ότι σε ανακατεργασμένα τυριά τύπου Αμερικής, οι τιμές του η_E^+ ήταν περίπου 50 έως 350 kPa·s (στον ίδιο ρυθμό $\dot{\epsilon}_b$, με ταχύτητα συμπίεσης 10 mm/min, στους 36-62°C). Οι Casiraghi et al. (1985) μελέτησαν τη ρεολογική συμπεριφορά ανακατεργασμένων τυριών κατά τη λιπαινόμενη συμπίεση ροή με ταχύτητες από 0,5 έως 50 mm/min. Ανέφεραν τιμές η_E^+ περίπου 350 kPa·s ($\dot{\epsilon}_b = 0,0407 \text{ s}^{-1}$) και 1400 kPa·s ($\dot{\epsilon}_b = 0,0075 \text{ s}^{-1}$) στους 7°C. Οι Ak & Gunasekaran (1995) έχουν αναφέρει τιμές η_E^+ περίπου 800 kPa·s ($\dot{\epsilon}_b = 0,015 \text{ s}^{-1}$) για φρέσκια Mozzarella στους 30°C, με ταχύτητα συμπίεσης 5 mm/min. Οι σχέσεις που προέκυψαν μεταξύ των παραμέτρων χημικής σύστασης και τις μετρούμενες ρεολογικές παραμέτρους παρουσιάζονται στις ακόλουθες εξισώσεις παλινδρόμησης, οι οποίες είναι μοντέλα απλής γραμμικής παλινδρόμησης που παράχθηκαν μετά την παράλειψη των στατιστικά μη σημαντικών όρων:

$E = -97,0 + 10,1 \cdot \text{Πρωτεΐνη (\%)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 89,4\%) \text{ Εξίσωση 5.14}$	
$E = 84,5 - 1,6 \cdot \text{Λίπος (\% επί ξηρού)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 81,5\%) \text{ Εξίσωση 5.15}$	
$\sigma_{\text{app}@2mm} = -52,6 + 5,8 \cdot \text{Πρωτεΐνη (\%)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 95,0\%) \text{ Εξίσωση 5.16}$	
$\sigma_{\text{app}@2mm} = 52,0 - 0,7 \cdot \text{Λίπος (\% επί ξηρού)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 84,7\%) \text{ Εξίσωση 5.17}$	
$\sigma_{\text{app}@3min} = -45,9 + 4,6 \cdot \text{Πρωτεΐνη (\%)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 93,0\%) \text{ Εξίσωση 5.18}$	
$\sigma_{\text{app}@3min} = 36,5 - 0,5 \cdot \text{Λίπος (\% επί ξηρού)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 84,9\%) \text{ Εξίσωση 5.19}$	
$n = 1,39 - 0,01 \cdot \text{Πρωτεΐνη (\% επί ξηρού)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 81,9\%) \text{ Εξίσωση 5.20}$	
$n = 0,46 + 0,01 \cdot \text{Λίπος (\% επί ξηρού)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 74,5\%) \text{ Εξίσωση 5.21}$	
$\eta_E^+ = -2105 + 233 \cdot \text{Πρωτεΐνη (\%)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 95,0\%) \text{ Εξίσωση 5.22}$	
$\eta_E^+ = 2079 - 26,7 \cdot \text{Λίπος (\% επί ξηρού)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 84,7\%) \text{ Εξίσωση 5.23}$	

Από τις ανωτέρω εξισώσεις γίνεται φανερή η πολύ σημαντική επίδραση των πρωτεϊνών στις ρεολογικές παραμέτρους των δειγμάτων, η οποία ήταν θετική για τις παραμέτρους E , $\sigma_{app@2mm}$, $\sigma_{app@3min}$ και η_E^+ , και αρνητική για το δείκτη n . Επιπλέον, καταδεικνύεται ότι η αύξηση της λιποπεριεκτικότητας στα δείγματα είχε το αντίθετο αποτέλεσμα στις παραπάνω ρεολογικές παραμέτρους. Ενδεικτικά παρουσιάζονται γραφήματα απλής γραμμικής παλινδρόμησης του συντελεστή ανάπτυξης τάσης με την περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη και λίπος (Σχ. 5.35).



Σχ. 5.35. Γραφήματα απλής γραμμικής παλινδρόμησης μεταξύ του συντελεστή ανάπτυξης τάσης, η_E^+ , των δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης και της περιεκτικότητας σε (α) πρωτεΐνη και (β) λίπος. Περιλαμβάνονται οι ευθείες των 95% διαστημάτων εμπιστοσύνης (— —) και των διαστημάτων πρόβλεψης (- - -).

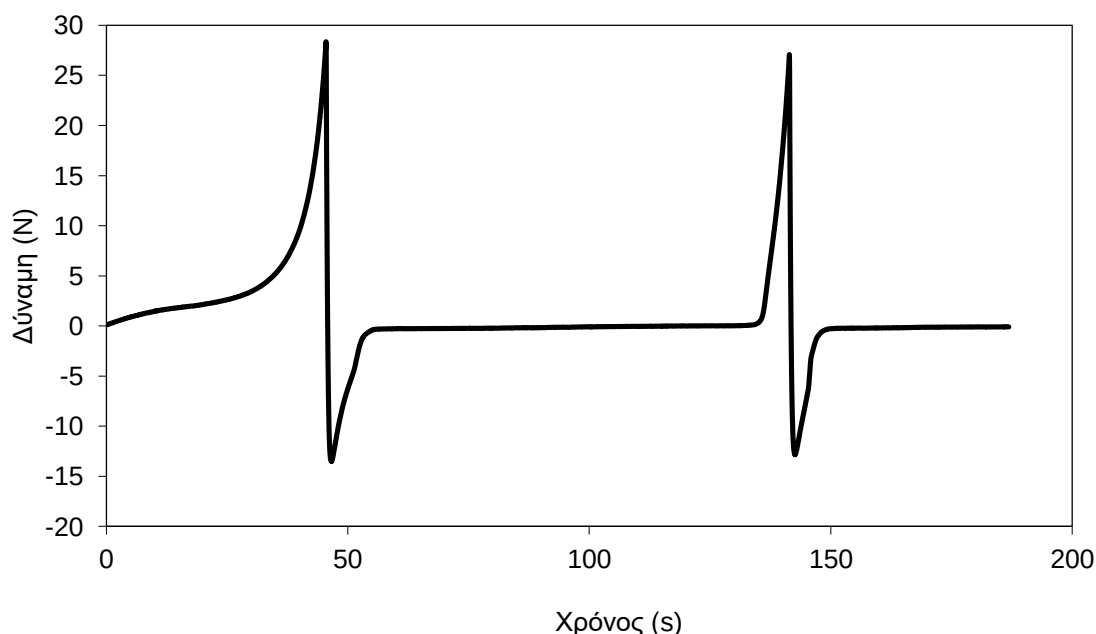
Συμπεραίνεται ότι η επίδραση των πρωτεϊνών ήταν πιο έντονη από εκείνη του λίπους, κάτι που παρατηρήθηκε επίσης από τους Dimitreli & Thomareis (2007). Η αύξηση των ρεολογικών ιδιοτήτων των δειγμάτων που προκαλείται από την αύξηση της περιεκτικότητας αυτών σε πρωτεΐνες μπορεί να αποδοθεί στις αλληλεπιδράσεις πρωτεϊνών, που ξεκίνησαν κατά τη μετουσίωση των πρωτεϊνών κατά τη θέρμανση και οδήγησαν στη συσσωμάτωσή τους και το σχηματισμό πηκτής (Mleko, 1999). Ως εκ τούτου, καθώς η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες αυξάνεται, το σχηματιζόμενο πρωτεϊνικό πλέγμα που παρέχει δομή στο προϊόν είναι πυκνότερο και ισχυρότερο. Η προσθήκη του κόμμεος γκουάρ προκάλεσε περαιτέρω αύξηση στις ρεολογικές ιδιότητες της πηκτής. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε διαχωριστικές αλληλεπιδράσεις των βιοπολυμερών, όπου το κόμμι γκουάρ προάγει τη συσσωμάτωση των μετουσιωμένων πρωτεϊνών ορού (Tavares et al., 2005). Πράγματι, λόγω της θερμοδυναμικής τους ασυμβατότητας, οι επιδράσεις αποκλεισμένου όγκου και ο διαχωρισμός φάσεων αυξάνουν την αποτελεσματική συγκέντρωση αμφοτέρων των βιοπολυμερών, γεγονός που εξηγεί την προκύπτουσα συνέργειά τους. Επίσης, το κόμμι γκουάρ συμπεριφέρεται ως ενεργό υλικό πλήρωσης εντός του πρωτεϊνικού πλέγματος, βελτιώνοντας την ισχύ της πηκτής, καθώς σχηματίζει μία συνεχή φάση με αυξημένο ιξώδες, πλούσια σε πολυσακχαρίτη. Αντίθετα, το λίπος έχει αποδειχθεί ότι δρα ως λιπαντικό και η αύξηση του έχει παρατηρηθεί ότι οδηγεί σε μαλακότερα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών (Černíková et al., 2010, Dimitreli & Thomareis, 2008, Dimitreli & Thomareis, 2007). Το παραπάνω γεγονός έχει αποδοθεί στο ότι όταν αυξάνεται η λιποπεριεκτικότητα, τα λιποσφαίρια διαταράσσουν τη συνέχεια του πρωτεϊνικού πλέγματος, οπότε, όταν υπόκειται σε εξωτερικές πιέσεις, ένα ορισμένο επίπεδο του δείγματος εμφανίζει μικρότερη αντίσταση προς ολίσθηση επάνω σε γειτονικό επίπεδο (Marshall, 1990).

Η σύγκριση των ρεολογικών ιδιοτήτων των δειγμάτων 6 και 7, τα οποία έχουν ίση περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες ($\approx 11\%$ w/w) αλλά διαφορετική λιποπεριεκτικότητα (23 και 15% w/w, αντίστοιχα), μπορεί να οδηγήσει σε συμπεράσματα για το αν τα λιποσφαίρια αποτελούν ενεργά σωματίδια που συμμετέχουν στο σχηματισμό της δομής ή αν αποτελούν ανενεργά υλικά πλήρωσης (Balakrishnan et al., 2017). Προκύπτει ότι το μέτρο ελαστικότητας, E , δεν διαφέρει μεταξύ των δύο δειγμάτων επομένως, είτε τα λιποσφαίρια αποτελούν κατά κύριο λόγο ανενεργά υλικά πλήρωσης και δεν συμμετέχουν ενεργά στο σχηματισμό της δομής, είτε η επίδρασή τους στο πρωτεϊνικό πλέγμα είναι ασήμαντη εξαιτίας της υψηλής ακαμψίας του πρωτεϊνικού πλέγματος. Γενικά, έχει αναφερθεί ότι σε πηκτές γαλακτώματος πρωτεϊνών ορού, τα συσσωματώματα πρωτεϊνών ορού παρουσιάζουν μικρότερη τάση προς αλληλεπίδραση (Chen & Dickinson, 1999a).

Τέλος, οι ρεολογικές ιδιότητες των δειγμάτων παρουσίασαν θετικές συσχετίσεις με την περιεκτικότητά τους σε υγρασία. Οι Lee et al. (2006) έδειξαν, επίσης, ότι τα σκληρότερα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών με χαμηλή λιποπεριεκτικότητα στα οποία έγινε προσθήκη πρωτεϊνών ορού, είχαν υψηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία. Οποιαδήποτε ελαφρά αύξηση της σκληρότητας που προκλήθηκε από την υγρασία στα ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος μπορεί να οφείλεται στην ενυδάτωση των πρωτεϊνών ορού και των μακρομορίων του κόμμεος γκουάρ, τα οποία οδηγούν στη διόγκωσή τους και συνεπώς, στη μείωση της κινητικότητάς τους.

5.3.4.2. Ιδιότητες υφής

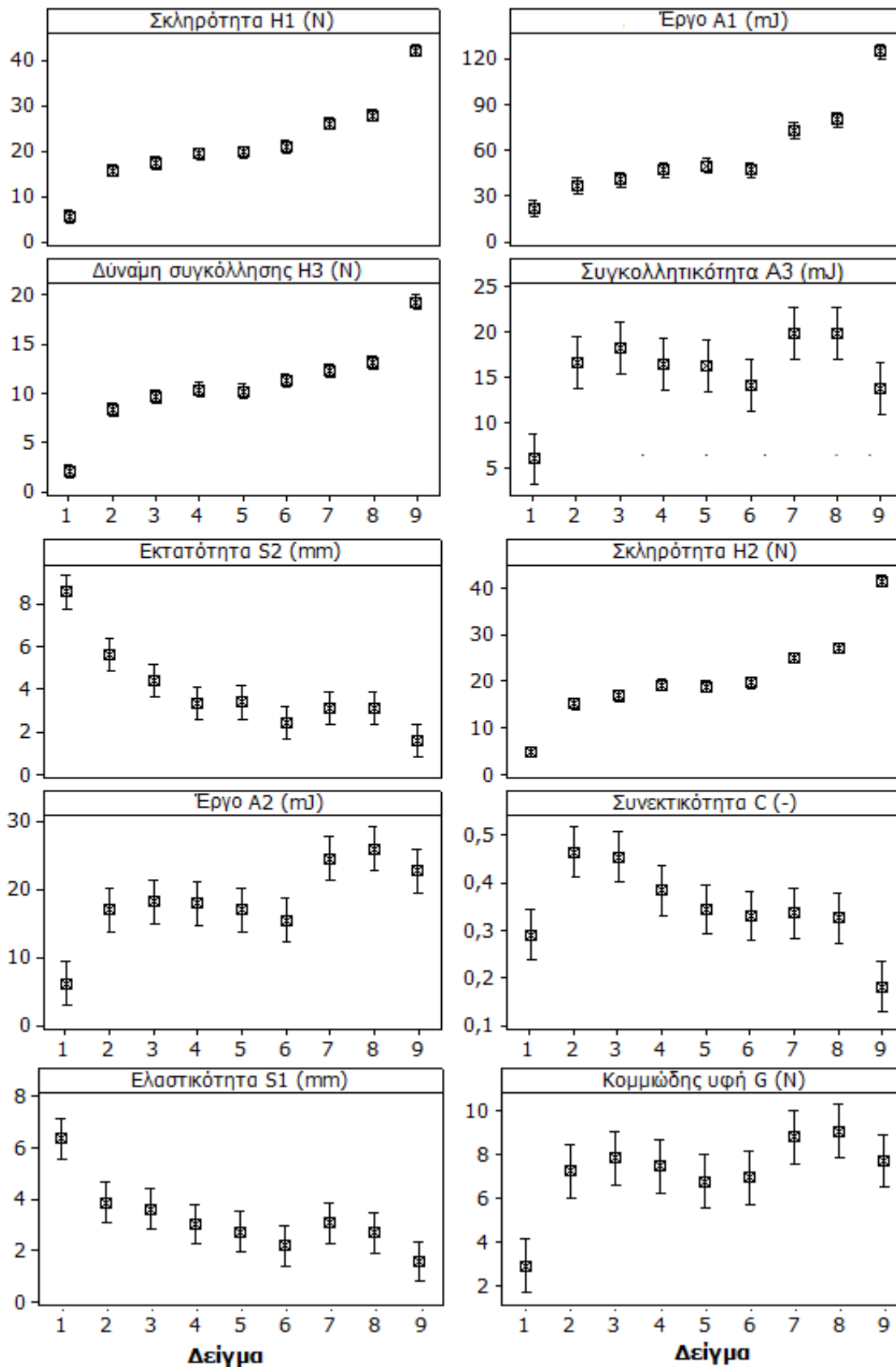
Στο Σχ. 5.36 παρουσιάζεται τυπική καμπύλη δύναμης – χρόνου των δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος κατά τη διάρκεια της δοκιμής ανάλυσης κατατομής υφής (TPA).



Σχ. 5.36. Τυπική καμπύλη ανάλυσης κατατομής υφής (TPA) δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης (παραμόρφωση 80%, ταχύτητα συμπίεσης 20 mm/min). Εμφανίζονται οι δύο διαδοχικοί κύκλοι συμπίεσης – αποσυμπίεσης.

Οι ιδιότητες υφής των δειγμάτων, όπως σκληρότητα κατά την πρώτη συμπίεση, *H1*, σκληρότητα κατά τη δεύτερη συμπίεση, *H2*, έργο πρώτης συμπίεσης, *A1*, έργο δεύτερης συμπίεσης, *A2*, συνεκτικότητα, *C*, δύναμη συγκόλλησης, *H3*, συγκολλητικότητα, *A3*, ελαστικότητα, *S1*, εκτατότητα, *S2* και κομμώδης υφή, *G*, όπως επηρεάζονται από τη χημική σύσταση, παρουσιάζονται στο Σχ. 5.37.

Η ανάλυση διακύμανσης ενός παράγοντα έδειξε ότι τα δείγματα παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) σε όλες τις παραμέτρους υφής. Συγκεκριμένα, η σκληρότητα ήταν η ιδιότητα που παρουσίασε μεγάλες διαφορές ανάμεσα στα δείγματα. Οι μέσες τιμές της *H1* κυμαίνονταν από 5,31 έως 42,21 N, της *H2* από 4,76 έως 41,44 N, της *A1* από 21,50 έως 124,75 mJ, της *A2* από 6,25 έως 25,60 mJ και της *A3* από 6,00 έως 20,00 mJ. Το δείγμα 9, το οποίο είχε τη μικρότερη λιποπεριεκτικότητα και υψηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία και πρωτεΐνη εμφάνισε τις υψηλότερες τιμές *H1*, *H2* και *A1*. Παρατηρήθηκε ελάττωση των ανωτέρω παραμέτρων υφής κατά την ελάττωση της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες στα δείγματα. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ασθενούς τρισδιάστατου πλέγματος. Οι Dimitreli & Thomareis (2007) παρατήρησαν παρόμοια τάση στις ιδιότητες υφής δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών, όπου αναπτύχθηκε πυκνότερο πρωτεϊνικό πλέγμα με αύξηση της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες. Σε αντίστοιχο αποτέλεσμα οδήγησε έρευνα σχετική με θερμικά σταθεροποιημένες πηκτές γαλακτώματος πρωτεϊνών ορού (Boutin et al., 2007). Τα δείγματα 3 έως 6 παρουσίασαν ίσες τιμές *H1*, *H2*, *A1* και *A2*.



Σχ. 5.37. Αποτελέσματα δοκιμής TPA δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης (μέσοι όροι έξι επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασισμένα στην κοινή διακύμανση της ANOVA).

Οι Karoor & Metzger (2004) ανέφεραν ότι η ενσωμάτωση του ορού γάλακτος (μέχρι 9,5% w/w), ως συστατικού στα ανακατεργασμένα τυριά, δεν επηρέασε δυσμενώς την ποιότητα των προϊόντων, παράγοντας δείγματα με σκληρότητα (προσδιοριζόμενη με TPA) που κυμάνθηκε από 12 N, σε παστεριωμένο επαλειφόμενο ανακατεργασμένο τυρί, έως 126 N, σε παστεριωμένα ανακατεργασμένα τυριά. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της δοκιμής TPA έδειξαν ότι η σκληρότητα εμπορικών δειγμάτων παστεριωμένων προϊόντων ανακατεργασμένων τυριών με προσθήκη πρωτεϊνών ορού κυμάνθηκε περίπου στα 30-40 N (Lu et al., 2007).

Σχετικά με τις παραμέτρους $A3$ και G , το δείγμα 1 είχε σημαντικά χαμηλότερες τιμές από όλα τα άλλα δείγματα που είχαν παρόμοιες τιμές. Έτσι, η συγκολλητικότητα, καθώς και η κομμώδης υφή, δεν φαίνεται να αποτελούν μέτρα καλής διαφοροποίησης της υφής των δειγμάτων.

Τα δείγματα αυξανόμενης περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες είχαν ελαττωμένες τιμές C , $S1$ και $S2$. Όσον αφορά στα ανακατεργασμένα τυριά, έχει αναφερθεί ότι η σκληρότητα αυξήθηκε, ενώ η συνεκτικότητα και η ελαστικότητα ελαττώθηκαν με την προσθήκη πρωτεϊνών ορού σε συμπυκνωμένη μορφή (WPC) (Thapa & Gupta, 1992). Τα δείγματα 2 έως 4 παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές C , ενώ οι παράμετροι $S1$ και $S2$ ήταν υψηλότερες στο δείγμα 1, το οποίο είχε χαμηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη και υψηλή λιποπεριεκτικότητα. Αυξημένη εκτατότητα έχει επίσης παρατηρηθεί σε ανακατεργασμένα τυριά με υψηλότερη λιποπεριεκτικότητα (Dimitreli & Thomareis, 2007). Όπως παρατηρήθηκε για τα δείγματα, η αύξηση της λιποπεριεκτικότητας έχει αναφερθεί ότι οδηγεί σε μαλακότερα και πιο συνεκτικά δείγματα απομίμησης τυριού (Stamparoni & Noble, 1991), καθώς και σε τυριά με προσθήκη κόμμεος γκουάρ, τα οποία είχαν μειωμένη σκληρότητα και κομμώδη υφή (Oliveira et al., 2011). Στα δείγματα η αύξηση της λιποπεριεκτικότητας οδήγησε σε αύξηση της συνεκτικότητας ($r = 0,601$), κάτι το οποίο έχει παρατηρηθεί και σε δείγματα τυριού Cheddar (Bryant et al., 1995). Η διακοπή της συνέχειας του πρωτεϊνικού πλέγματος από το λίπος έχει βρεθεί ότι οδηγεί σε μαλακότερη υφή, αλλά η κροκίδωση ή μερική συνένωση λιποσφαιρίων μπορεί να είναι η αιτία της παρατηρούμενης αύξησης της συνεκτικότητας και ελαστικότητας. Τα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος μπορούν να θεωρηθούν ως πηκτές γαλακτώματος, καθώς είναι πρωτεϊνικά γαλακτώματα λίπους σε νερό που τυποποιούνται σε μαλακά στερεά υλικά με τη βοήθεια θέρμανσης και ενζυμικής δράσης, των οποίων η σύνθετη δομή είναι ένα υβριδικό πλέγμα που αποτελείται από το συνδυασμό των συνδεδεμένων με σταυροδεσμούς μορίων βιοπολυμερών και των εν μέρει συσσωματωμένων λιποσφαιρίων (Dickinson, 2012). Η αύξηση της λιποπεριεκτικότητας έχει ιδιαίτερα σημαντική επίδραση σε συστήματα όπως τα δείγματα, όπου τα λιποσφαίρια είναι μεγάλα και ο δομικός ρόλος του λίπους γίνεται σημαντικός.

Παρακάτω περιγράφονται οι εξισώσεις παλινδρόμησης που περιγράφουν τη θετική επίδραση της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες και την αρνητική επίδραση της λιποπεριεκτικότητας των δειγμάτων στις παραμέτρους υφής:

$$H1 = -72,70 + 7,68 \cdot \text{Πρωτεΐνη (\%)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 89,3\%) \text{ Εξίσωση 5.24}$$

$$H1 = 64,60 - 0,86 \cdot \text{Λίπος (\% επί ξηρού)} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 75,8\%) \text{ Εξίσωση 5.25}$$

$$\begin{aligned}
 H2 &= -71,70 + 7,55 \cdot \text{Πρωτεΐνη (\%)} & (R^2_{\text{adj}} = 88,2\%) \text{ Εξίσωση 5.26} \\
 H2 &= 63,40 - 0,85 \cdot \text{Λίπος (\% επί ξηρού)} & (R^2_{\text{adj}} = 75,4\%) \text{ Εξίσωση 5.27} \\
 A1 &= -94,90 + 15,60 \cdot \text{Πρωτεΐνη (\%)} - 2,17 \cdot \text{Λίπος (\%)} & (R^2_{\text{adj}} = 96,4\%) \text{ Εξίσωση 5.28}
 \end{aligned}$$

Από την εξίσωση πολλαπλής παλινδρόμησης 5.28 γίνεται φανερό ότι το έργο κατά την 1^η συμπίεση, A1, είναι μια παράμετρος που μπορεί να προβλεφθεί από τις περιεκτικότητες σε λίπος και πρωτεΐνη με το υψηλότερο ποσοστό βεβαιότητας (96,4%).

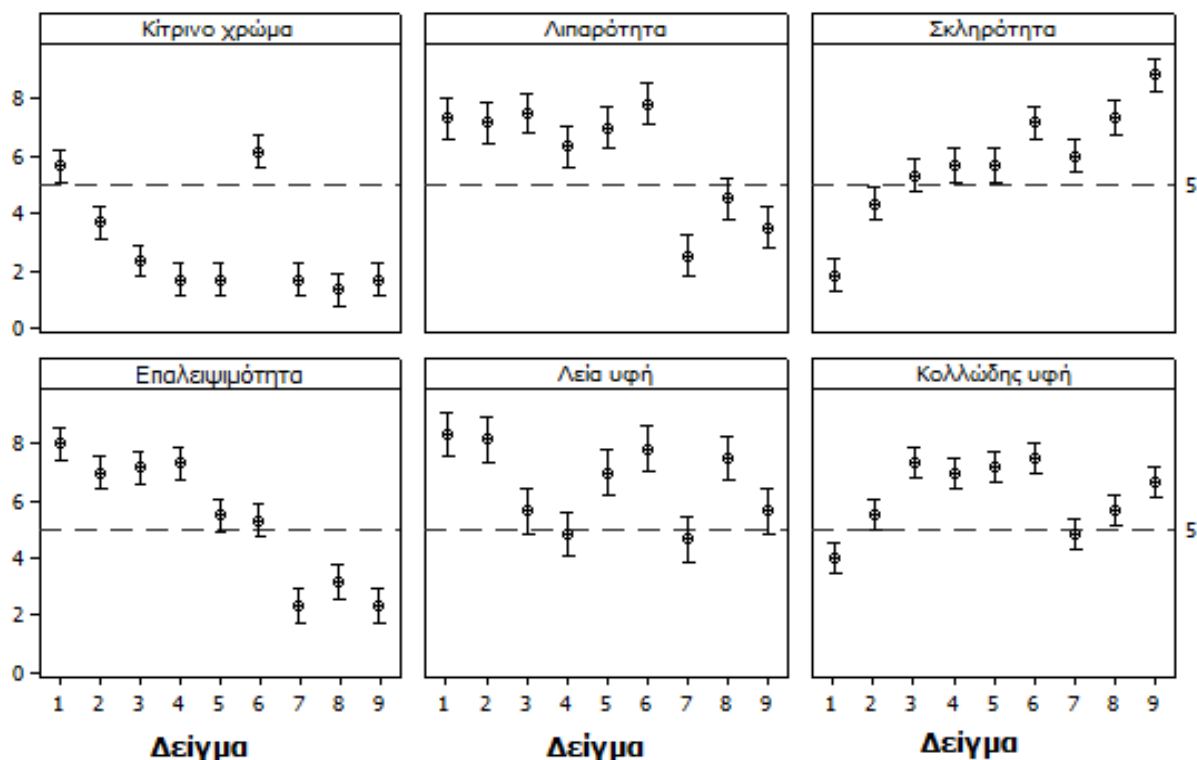
5.3.5. Οργανοληπτική αξιολόγηση δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της περιγραφικής και της ηδονικής οργανοληπτικής αξιολόγησης φαίνονται στο Σχ. 5.38. Η ανάλυση διακύμανσης ενός παράγοντα έδειξε ότι τα δείγματα παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) σε όλες τις οργανοληπτικές ιδιότητες. Τα δείγματα που βαθμολογήθηκαν με πιο έντονο κίτρινο χρώμα ήταν τα δείγματα 1 και 6, τα οποία είχαν την υψηλότερη λιποπεριεκτικότητα. Η λιποπεριεκτικότητα και η οργανοληπτικά αντιληπτή λιπαρότητα έδειξαν ισχυρή θετική συσχέτιση ($r = 0,788$). Αυξημένη λιπαρότητα αποδόθηκε στα δείγματα 1 έως 6, τα οποία είχαν ίσες τιμές, ενώ το δείγμα 7 εμφάνισε τη χαμηλότερη τιμή. Το δείγμα 7 είχε υψηλότερη λιποπεριεκτικότητα από τα δείγματα 8 και 9, αλλά χαμηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία, κάτι που θα μπορούσε να είναι η αιτία της μειωμένης αντίληψης της λιπαρότητας από τους δοκιμαστές.

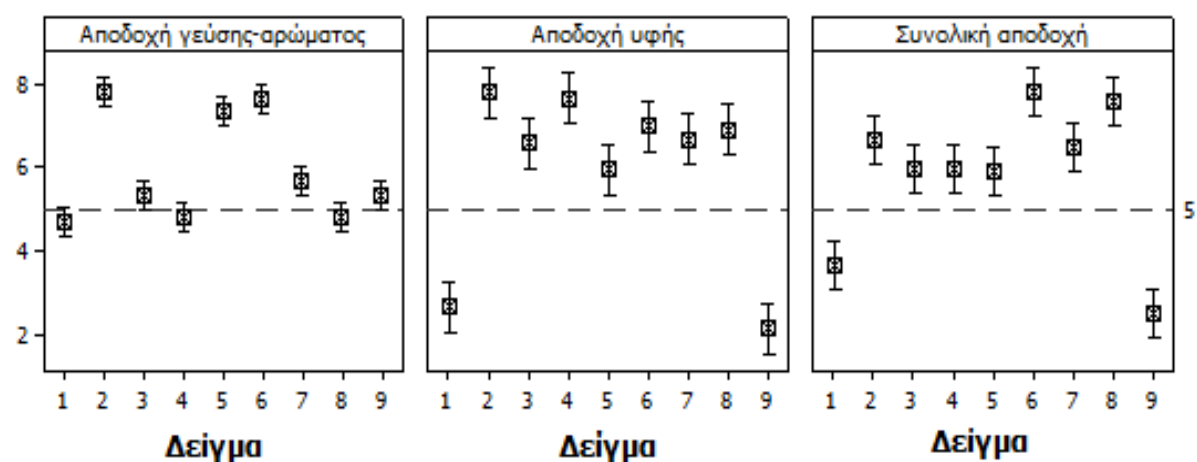
Το δείγμα 9 είχε την υψηλότερη τιμή οργανοληπτικής σκληρότητας, ενώ αυτή η παράμετρος μειωνόταν με την ελάττωση της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες στα δείγματα. Έτσι, η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες παρουσίασε ισχυρή θετική συσχέτιση με την οργανοληπτική σκληρότητα ($r = 0,857$), ωστόσο είχε ισχυρή αρνητική συσχέτιση με την επαλειψιμότητα ($r = -0,765$). Τα δείγματα που είχαν υψηλές τιμές οργανοληπτικής λιπαρότητας θεωρήθηκαν επίσης ως επαλείψιμα από τους δοκιμαστές ($r = 0,868$), κάτι το οποίο παρατηρήθηκε και για την ομάδα δειγμάτων μεταβαλλόμενου σταθεροποιητή (ομάδα PWC) (παρ. 5.1.6). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ισχυρή θετική συσχέτιση μεταξύ της λιποπεριεκτικότητας και της επαλειψιμότητας ($r = 0,856$). Αυξημένη επαλειψιμότητα αποδόθηκε στα δείγματα 1 έως 4, τα οποία είχαν ίσες τιμές, ενώ με την αύξηση της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν ως λιγότερο επαλείψιμα από τους δοκιμαστές. Τα δείγματα 1, 2, 5, 6 και 8 είχαν υψηλές τιμές λείας υφής, ενώ τα δείγματα 3, 4, 7 και 9 θεωρήθηκαν ότι είχαν λιγότερο λεία υφή, ωστόσο έλαβαν βαθμολογίες άνω του μέσου της κλίμακας. Υψηλά βαθμολογήθηκε ως προς τη λεία υφή και το δείγμα με κόμμι γκουάρ της ομάδας PWC (δείγμα G, παρ. 5.1.6). Μελέτη των Lee et al. (2006) ανέφερε ότι η προσθήκη πρωτεΐνης ορού που έχει υποστεί επεξεργασία υπερυψηλής πίεσης σε προϊόντα ανακατεργασμένων τυριών χαμηλής λιποπεριεκτικότητας μπορεί να οδηγήσει σε προϊόντα με αποδεκτή σταθερότητα, αλλά έχει ως αποτέλεσμα ανεπιθύμητη αμμώδη ή κοκκώδη υφή. Όλα τα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος έλαβαν άνω του μέσου τιμές για τη λεία υφή, αποδεικνύοντας ότι τυχόν εγγενή συσσωματώματα πρωτεϊνών δεν έγιναν αντιληπτά από τους δοκιμαστές.

Η προσθήκη του κόμμεος γκουάρ έχει δείξει ότι προκαλεί το σχηματισμό πλέγματος πρωτεϊνών ορού με περισσότερο λείες επιφάνειες, γεγονός που αποδόθηκε σε αυξημένες πρωτεϊνικές αλληλεπιδράσεις λόγω των φαινομένων αποκλειόμενου όγκου πολυσακχαρίτη/πρωτεϊνών (Cavallieri & Cunha, 2009). Η κολλώδης υφή ήταν αυξημένη στα δείγματα 3 έως 6, καθώς και στο δείγμα 9, που είχαν ίσες τιμές, ενώ ήταν λιγότερο έντονη στο δείγμα 1, το οποίο είχε επίσης χαμηλή τιμή συγκολλητικότητας, όπως προέκυψε από τη δοκιμή TPA (παράγραφος 5.3.4.2).

α) Περιγραφική οργανοληπτική αξιολόγηση



β) Ηδονική οργανοληπτική αξιολόγηση



Σχ. 5.38. Αποτελέσματα α) περιγραφικής και β) ηδονικής οργανοληπτικής αξιολόγησης δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης (μέσοι όροι έξι ή εικοσιτεσσάρων επαναλήψεων, αντίστοιχα, και 95% όρια εμπιστοσύνης βασιζόμενα στην κοινή διακύμανση της ANOVA).

Σχετικά με την αποδοχή των δειγμάτων, οι στατιστικά σημαντικές διαφορές που παρατηρήθηκαν ($p < 0,05$) έδειξαν ότι τα δείγματα 2, 5 και 6 είχαν πολύ αποδεκτή γεύση και άρωμα. Τα δείγματα 2 έως 8 βαθμολογήθηκαν ως έχοντα πολύ αποδεκτή υφή, ενώ τα δείγματα 1 και 9 έλαβαν χαμηλές βαθμολογίες. Όσον αφορά στη συνολική αποδοχή, τα δείγματα 2 έως 8 βαθμολογήθηκαν ως αποδεκτά, ενώ τα δείγματα 1 και 9, τα οποία είχαν ακραίες περιεκτικότητες σε πρωτεΐνες θεωρήθηκαν μη αποδεκτά. Δεν ήταν δυνατόν να καθοριστεί σαφής σχέση μεταξύ της αποδοχής των δειγμάτων και των παραμέτρων χημικής σύστασης, υποδεικνύοντας ότι η αποδοχή των ανακατεργασμένων τυριών που μελετήθηκαν καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ των περιεκτικοτήτων σε λίπος, υγρασία και πρωτεΐνες. Οι Brummel & Lee (1990) ανέφεραν ότι τα επαλειφόμενα ανακατεργασμένα τυριά με προσθήκη κόμμεος γκουάρ (1,7% w/w) είχαν μειωμένη σκληρότητα, καλή επαλειψιμότητα και καλή αίσθηση στο στόμα. Οι Pinto et al. (2007) ανέφεραν ότι η προσθήκη πρωτεϊνών ορού μέχρι 4,5% (w/w) σε επαλειφόμενα ανακατεργασμένα τυριά οδήγησε σε καλύτερη επαλειψιμότητα των τελικών προϊόντων.

5.3.6. Συσχετίσεις παραμέτρων δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης

Προέκυψαν ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ των ρεολογικών παραμέτρων (λιπαινόμενη συμπίεστη ροή) και των παραμέτρων υφής (ανάλυση κατατομής υφής), που δείχνει ότι τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων ήταν σε συμφωνία (Πίνακας 5.15).

Πίνακας 5.15. Στατιστικά σημαντικοί ($p < 0,05$) συντελεστές συσχέτισης, r , των ρεολογικών παραμέτρων (λιπαινόμενη συμπίεστη ροή) και των παραμέτρων υφής (ανάλυση τομής υφής) των δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης.

Παράμετροι ανάλυσης κατατομής υφής	Παράμετροι λιπαινόμενης συμπίεστης ροής			
	E (kPa)	$\sigma_{app@2mm}$ (kPa)	$\sigma_{app@3min}$ (kPa)	n
H1 (N)	0,973	0,980	0,971	-0,863
H2 (N)	0,976	0,978	0,971	-0,859
A1 (mJ)	0,984	0,990	0,989	-0,882
A2 (mJ)	0,523	0,614	0,582	-0,620
A3 (mJ)				
C (-)	-0,660	-0,709	-0,708	0,586
S1 (mm)	-0,737	-0,752	-0,722	0,561
S2 (mm)	-0,738	-0,761	-0,727	0,617
G (N)		0,455	0,455	-0,422

Ανάλυση κατατομής υφής (TPA)

H1: Σκληρότητα 1, H2: Σκληρότητα 2, A1: Έργο πρώτης συμπίεσης, A2: Έργο δεύτερης συμπίεσης, A3: Συγκολλητικότητα, C: Συνεκτικότητα ($A2/A1$), S1: Ελαστικότητα, S2: Εκτατότητα, G: Κομμώδης υφή ($H1 \times C$) (Bourne, 2002)

Λιπαινόμενη συμπίεστη ροή

E: Μέτρο ελαστικότητας (Cavallieri & Cunha, 2009), $\sigma_{app@2mm}$: Φαινομενική τάση στο τέλος συμπίεσης (στα 2 mm), $\sigma_{app@3min}$: Φαινομενική τάση στο τέλος της χαλάρωσης, έπειτα από 3 min (Corradini & Peleg, 2005), n : Δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς (Campanella & Peleg, 2002)

Οι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των οργανοληπτικών παραμέτρων υφής (σκληρότητα και επαλειψιμότητα) και των ρεολογικών παραμέτρων (λιπαινόμενη συμπίεστή ροή) και των ιδιοτήτων υφής (ανάλυση κατατομής υφής), φαίνονται στον Πίνακα 5.16.

Η οργανοληπτικά προσδιοριζόμενη σκληρότητα είχε ισχυρή θετική συσχέτιση με τις σχετικές με τη σκληρότητα των δειγμάτων παραμέτρους, αλλά αρνητική συσχέτιση με το δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς, τη συνεκτικότητα, την ελαστικότητα και την εκτατότητα. Ανάλογες συσχετίσεις παρατηρήθηκαν και στην ομάδα PWC, όπου οι δοκιμαστές αναγνώρισαν τη σκληρότητα των δειγμάτων (παρ. 5.1.7). Ισχυρές θετικές συσχετίσεις έχουν αναφερθεί σε παρόμοιες έρευνες σχετικά με την υφή και τις οργανοληπτικές ιδιότητες ανακατεργασμένων τυριών και μαλακών τυριών (Drake et al., 1999, Hennequin & Hardy, 1993). Στην παρούσα μελέτη, η συγκολλητικότητα που προσδιορίστηκε με τη δοκιμή TPA δεν παρουσίασε συσχέτιση με την οργανοληπτικά προσδιοριζόμενη κολλώδη υφή, εξαιτίας των μη σημαντικά διαφορετικών τιμών συγκολλητικότητας που είχε η πλειονότητα των δειγμάτων. Το ανωτέρω επίσης παρατηρήθηκε και από τους Drake et al. (1999).

Πίνακας 5.16. Στατιστικά σημαντικοί ($p < 0,05$) συντελεστές συσχέτισης, r , των οργανοληπτικών ιδιοτήτων υφής και των παραμέτρων ανάλυσης κατατομής υφής και λιπαινόμενης συμπίεστής ροής των δειγμάτων μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης.

	Οργανοληπτικές ιδιότητες υφής		
	Σκληρότητα	Επαλειψιμότητα	Λεία υφή
Παράμετροι λιπαινόμενης συμπίεστής ροής			
<i>E</i> (kPa)	0,832	-0,790	
$\sigma_{app@2min}$ (kPa)	0,855	-0,857	
$\sigma_{app@3min}$ (kPa)	0,824	-0,834	
<i>n</i>	-0,631	0,819	
Παράμετροι ανάλυσης κατατομής υφής			
<i>H1</i> (N)	0,923	-0,859	-0,396
<i>H2</i> (N)	0,919	-0,846	-0,408
<i>A1</i> (mJ)	0,838	-0,874	-0,367
<i>A2</i> (mJ)	0,781	-0,801	-0,361
<i>A3</i> (mJ)	0,389	-0,332	
<i>C</i> (-)	-0,377	0,505	
<i>S1</i> (mm)	-0,960	0,666	0,398
<i>S2</i> (mm)	-0,957	0,703	0,482
<i>G</i> (N)	0,572	-0,468	

Λιπαινόμενη συμπίεστή ροή

E: Μέτρο ελαστικότητας (Cavallieri & Cunha, 2009), $\sigma_{app@2mm}$: Φαινομενική τάση στο τέλος συμπίεσης (στα 2 mm), $\sigma_{app@3min}$: Φαινομενική τάση στο τέλος της χαλάρωσης, έπειτα από 3 min (Corradini & Peleg, 2005), *n*: Δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς (Campanella & Peleg, 2002)

Ανάλυση κατατομής υφής (TPA)

H1: Σκληρότητα 1, *H2*: Σκληρότητα 2, *A1*: Έργο πρώτης συμπίεσης, *A2*: Έργο δεύτερης συμπίεσης, *A3*: Συγκολλητικότητα, *C*: Συνεκτικότητα ($A2/A1$), *S1*: Ελαστικότητα, *S2*: Εκτατότητα, *G*: Κομμώδης υφή ($H1 \times C$) (Bourne, 2002)

Το οργανοληπτικά αντιληπτό κίτρινο χρώμα ήταν σε συμφωνία με την παράμετρο χρώματος b^* ($r = 0,788$), κάτι το οποίο παρατηρήθηκε και στην ομάδα PWC (παρ. 5.1.7). Η απελευθέρωση λίπους επίσης παρουσίασε ισχυρή θετική συσχέτιση με την παράμετρο b^* ($r = 0,909$), το οργανοληπτικά αντιληπτό κίτρινο χρώμα ($r = 0,812$), την οργανοληπτική λιπαρότητα ($r = 0,732$) και επαλειψιμότητα ($r = 0,721$), καθώς και το δείκτη n ($r = 0,760$). Η απελευθέρωση λίπους παρουσίασε ισχυρές αρνητικές συσχετίσεις με τις παραμέτρους $H1$, $H2$ και $A1$ ($r = -0,707$, $-0,714$ και $-0,742$, αντίστοιχα), ενώ είχε αρνητική συσχέτιση με την παράμετρο L^* ($r = -0,668$). Τα παραπάνω φανερώνουν ότι δείγματα με ελαττωμένη απελευθέρωση λίπους είχαν ελαττωμένο κίτρινο χρώμα, αυξημένη φωτεινότητα, ελαττωμένη λιπαρότητα και επαλειψιμότητα και αυξημένη σκληρότητα. Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί για δείγματα τυριού τύπου Mozzarella, όπου η φωτεινότητα έδειξε να αυξάνεται με την ελάττωση του ποσοστού απελευθέρωσης λίπους, καθώς και του μεγέθους λιποσφαιρίων, με παράλληλη ελάττωση του κίτρινου χρώματος (Rudan et al., 1998).

5.4. Επίδραση χρόνου αποθήκευσης στις ιδιότητες ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος

Το πειραματικό σχέδιο εστιάστηκε στη μελέτη ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος κανονικής (F, Full fat) και ελαττωμένης (R, Reduced fat) λιποπεριεκτικότητας με προσθήκη κόμμεος γκουάρ, για τον προσδιορισμό της διάρκειας ζωής των παστεριωμένων αυτών προϊόντων. Με γνώμονα την αύξηση της διάρκειας ζωής της Μυζήθρας, το οποίο είναι ένα ευαλλοίωτο τυρί τυρογάλακτος (Dermiki et al., 2008), στόχος του παρόντος σχεδίου ήταν η αποσαφήνιση της επίδρασης του χρόνου αποθήκευσης στα φυσικοχημικά και ρεολογικά χαρακτηριστικά, την υφή και τη μικροβιολογική σταθερότητα των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας. Η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης υπό ψύξη (4°C) και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C) μελετήθηκε για συνολικό διάστημα 24 και 12 εβδομάδων, αντίστοιχα. Η αποθήκευση στους 25°C στόχευσε στη διερεύνηση της δυνατότητας αποθήκευσης των δειγμάτων και εκτός ψυγείου.

5.4.1. Παρασκευή δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας

Όσον αφορά στη χημική σύσταση των πρώτων υλών, η Μυζήθρα είχε pH 5,82, υγρασία $60,07 \pm 1,10\%$, λίπος $16,33 \pm 0,29\%$ και πρωτεΐνη $15,83 \pm 0,10\%$. Η κρέμα γάλακτος είχε pH 6,70, υγρασία $47,60 \pm 0,64\%$, λίπος $48,17 \pm 0,29\%$ και πρωτεΐνη $1,30 \pm 0,22\%$.

Παρασκευάστηκαν δύο κατηγορίες δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος σε μεγάλες ποσότητες, ένα κανονικής λιποπεριεκτικότητας (26,0% w/w) και ένα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας (19,0% w/w). Οι χημικές συστάσεις που αξιολογήθηκαν θετικά κατά την ηδονική οργανοληπτική αξιολόγηση του προηγούμενου σταδίου της έρευνας (παρ. 5.3.5) χρησιμοποιήθηκαν ως βάση για την παρασκευή δειγμάτων ελαττωμένης και κανονικής λιποπεριεκτικότητας στο παρόν στάδιο της έρευνας. Οι αναλογίες ποσοτήτων Μυζήθρας προς κρέμα γάλακτος στα δείγματα κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας ήταν ίσες με 2,4:1 και 5,8:1 (w/w), αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα σε αλάτι και κόμμι γκουάρ ίση με 1,0 και 0,8%, αντίστοιχα. Η διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 4.2.1.2.2.

Ποσότητες των δειγμάτων μεταφέρθηκαν σε αποστειρωμένους, αδιαφανείς, γυάλινους περιέκτες με καπάκι και αποθηκεύτηκαν υπό ψύξη σε οικιακό ψυγείο ($4 \pm 1^\circ\text{C}$) και σε κλιματιζόμενο χώρο ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), για συνολικό διάστημα 24 και 12 εβδομάδων, αντίστοιχα. Δείγματα και των δύο κατηγοριών εξάγονταν κάθε τέσσερις (4) εβδομάδες για τη μελέτη των φυσικοχημικών, ρεολογικών και μικροβιολογικών χαρακτηριστικών, καθώς και των ιδιοτήτων υφής.

5.4.2. Επίδραση αποθήκευσης στη χημική σύσταση δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας

Προσδιορίστηκε η χημική σύσταση των δύο κατηγοριών δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας κατά τη διάρκεια του χρόνου αποθήκευσης στις δύο θερμοκρασίες (4 και 25°C). Η χημική σύσταση των

δειγμάτων, όπως η περιεκτικότητα σε υγρασία, λίπος, πρωτεΐνες, ήταν σε συμφωνία με τα αναμενόμενα ποσοστά που υπολογίστηκαν από το σχέδιο μείγματος και δεν παρουσίασαν αποκλίσεις μεγαλύτερες του 10%. Στον Πίνακα 5.17 παρουσιάζεται η χημική σύσταση των δύο κατηγοριών δειγμάτων αμέσως μετά την παρασκευή τους (Εβδομάδα 0).

Πίνακας 5.17. Χημική σύσταση των δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας αμέσως μετά την παρασκευή τους (μέσες τιμές τριών επαναλήψεων $\pm$ τυπική απόκλιση).

	Κανονικής λιποπεριεκτικότητας	Ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας
Υγρασία (%)	55,17 $\pm$ 1,06	58,92 $\pm$ 0,99
Ξηρό υπόλειμμα (%)	44,83 $\pm$ 1,06	41,08 $\pm$ 0,99
Υγρασία στα άνευ λίπους συστατικά (%)	74,72 $\pm$ 1,20	73,20 $\pm$ 1,23
Λίπος (%)	26,17 $\pm$ 0,29	19,50 $\pm$ 0,00
Λίπος επί ξηρού (%)	58,38 $\pm$ 0,91	47,49 $\pm$ 1,15
Πρωτεΐνες (%)	10,96 $\pm$ 0,33	13,12 $\pm$ 0,30
Πρωτεΐνες επί ξηρού (%)	24,45 $\pm$ 1,19	31,95 $\pm$ 1,31
Υδατοδιαλυτό άζωτο (%)	0,06 $\pm$ 0,01	0,07 $\pm$ 0,01
Μη πρωτεϊνικό άζωτο (%)	0,04 $\pm$ 0,01	0,04 $\pm$ 0,01
Τέφρα (%)	2,58 $\pm$ 0,04	2,86 $\pm$ 0,03
NaCl (%)	1,05 $\pm$ 0,05	1,02 $\pm$ 0,08
Οξύτητα εκφρασμένη σε γαλακτικό οξύ (%)	0,23 $\pm$ 0,01	0,25 $\pm$ 0,01

Από την ανάλυση διακύμανσης ενός παράγοντα προέκυψε ότι η υγρασία, το λίπος, η πρωτεΐνη, η οξύτητα και το pH των δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας που ήταν αποθηκευμένα στους 4°C, αλλά και στους 25°C, παρέμειναν αμετάβλητα καθ' όλη τη διάρκεια αποθήκευσής τους ($p>0,05$).

Συγκεκριμένα, καθ' όλη τη διάρκεια που αποθηκεύτηκαν στους 4°C και στους 25°C, η περιεκτικότητα των δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας σε υγρασία ήταν, αντίστοιχα, 55,2 και 58,9%, σε λίπος ήταν 26,2 και 19,5%, σε πρωτεΐνη ήταν 11,0 και 13,1%, ενώ σε τέφρα ήταν 2,6 και 2,9%. Η περιεκτικότητα σε μη πρωτεϊνικό και υδατοδιαλυτό άζωτο επίσης δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των δειγμάτων και των δύο κατηγοριών, γεγονός που δείχνει ότι δεν έλαβε χώρα έντονη πρωτεόλυση (Muir et al., 1999). Η οξύτητα κυμάνθηκε περίπου στο 0,35 και 0,34% (εκφρασμένη σε γαλακτικό οξύ), ενώ το pH κυμάνθηκε στο 5,25 και 5,23, για τα δείγματα κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας, αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα συμφωνούν με έρευνα σε ανακατεργασμένα τυριά που αποθηκεύτηκαν επί 12 μήνες σε θερμοκρασίες 5, 20 και 37°C, όπου το pH δεν εμφάνισε ιδιαίτερη μεταβολή (Kristensen et al., 2001). Επίσης, τα αποτελέσματα συμφωνούν και με μελέτη που έγινε σε ανακατεργασμένα τυριά που αποθηκεύτηκαν επί 4 μήνες στους 5°C, στα οποία δεν μεταβλήθηκαν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, παρά μόνον τα ρεολογικά χαρακτηριστικά (Tamime et al., 1999).

5.4.3. Επίδραση αποθήκευσης στις φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας

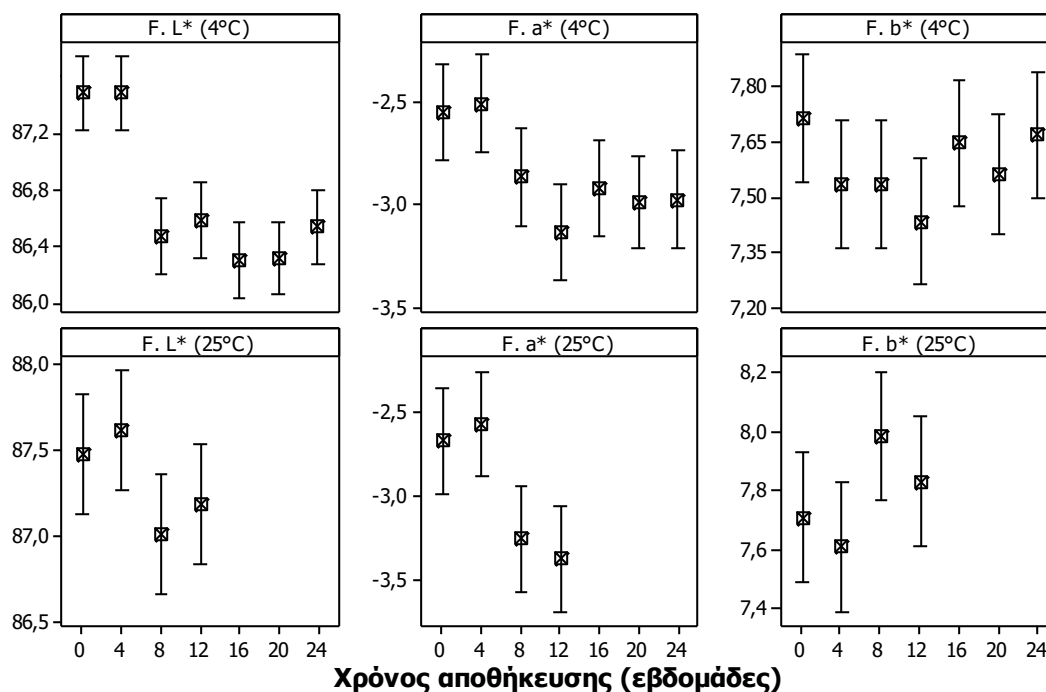
5.4.3.1. Χρώμα

Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις χρώματος και προσδιορίστηκαν οι συντεταγμένες κλίμακας L^* , a^* και b^* (C.I.E.) (Σχ. 5.39), όπου προέκυψε ότι τα δείγματα και των δύο κατηγοριών είχαν υπόλευκο χρώμα, με κιτρινωπή απόχρωση, καθώς και με ελαφρά πρασινωπή απόχρωση, οργανοληπτικά μη ανιληπτή.

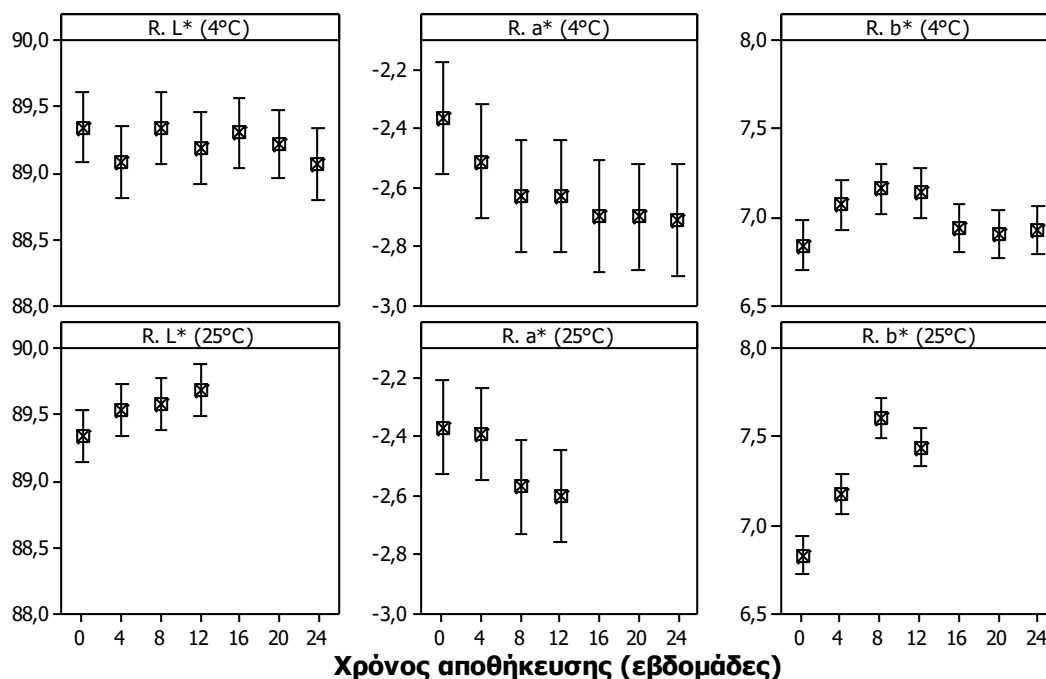
Στην αρχή της αποθήκευσης, τα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας είχαν εντονότερο κίτρινο χρώμα σε σύγκριση με τα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας, λόγω του αυξημένου περιεχόμενου λίπους (παρ. 5.3.3.1). Η ανάλυση διακύμανσης ενός παράγοντα έδειξε ότι η φωτεινότητα L^* και η παράμετρος a^* των δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας που ήταν αποθηκευμένα στους 4°C μειώθηκαν ελαφρώς κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, ενώ αντίθετα η παράμετρος b^* παρέμεινε σχετικά σταθερή. Η ελάττωση της φωτεινότητας στα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας πιθανώς σχετίζεται με μεταβολές στα λιποσφαίρια, όπως φαίνεται στην επόμενη παράγραφο, όπου παρατηρείται αύξηση στο μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων με την πάροδο του χρόνου αποθήκευσης (παρ. 5.4.3.2). Η αύξηση του μεγέθους λιποσφαιρίων οδηγεί σε χαμηλότερη φωτεινότητα λόγω της ελαττωμένης διάχυσης φωτός (McClements, 2002). Ελάττωση της φωτεινότητας έχει παρατηρηθεί και κατά την αποθήκευση δειγμάτων τυριού Mozzarella υπό ψύξη επί 6 εβδομάδες, η οποία ωστόσο αποδόθηκε σε μεταβολές της χημικής σύστασης και όχι στις μεταβολές της λιπαρής φάσης (Rudan et al., 1998). Μικρή αύξηση του πράσινου χρώματος (ελάττωση της παραμέτρου a^*) έχει επίσης παρατηρηθεί σε παστεριωμένα ανακατεργασμένα τυριά (65% λίπος επί ξηρού w/w) κατά την αποθήκευση επί 8 εβδομάδες στο σκοτάδι (Kristensen, 2001).

Η παράμετρος b^* των δειγμάτων ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας που ήταν αποθηκευμένα στους 4°C, αλλά και στους 25°C, αυξήθηκε ελαφρώς κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, ενώ οι παράμετροι L^* και a^* δεν μεταβλήθηκαν. Η μικρή αύξηση του κίτρινου χρώματος των δειγμάτων ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας ήταν εντονότερη κατά την αποθήκευση στους 25°C ($p < 0,05$) και μπορεί να οφείλεται στη δημιουργία κίτρινων χρωστικών από την ανάπτυξη ζυμών-μυκήτων (Rao et al., 2017), η οποία ήταν εντονότερη στα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας που αποθηκεύτηκαν στους 25°C (παρ. 5.4.5). Παρόμοιες τιμές για τις παραμέτρους L^* και a^* έχουν αναφερθεί σε δείγματα “κρέμας Ricotta”, όπου επίσης παρατηρήθηκε αύξηση της παραμέτρου b^* κατά τις 8 εβδομάδες αποθήκευσης στους 5°C (Fritzen-Freire et al., 2013). Εντονότερη αύξηση της παραμέτρου b^* έχει βρεθεί κατά την αποθήκευση αποστεριωμένων ανακατεργασμένων τυριών (λίπος 19% w/w) που αποθηκεύτηκαν επί 12 εβδομάδες στους 23°C, από ότι των δειγμάτων που αποθηκεύτηκαν στους 8°C (Buňka et al., 2008).

α) Κανονικής λιποπεριεκτικότητας



β) Ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας



Σχ. 5.39. Αποτελέσματα ανάλυσης χρώματος των δειγμάτων α) κανονικής (F) και β) ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας (R) σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης στους 4 και 25°C (μέσοι όροι εννέα επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασιζόμενα στην κοινή διακύμανση της ANOVA).

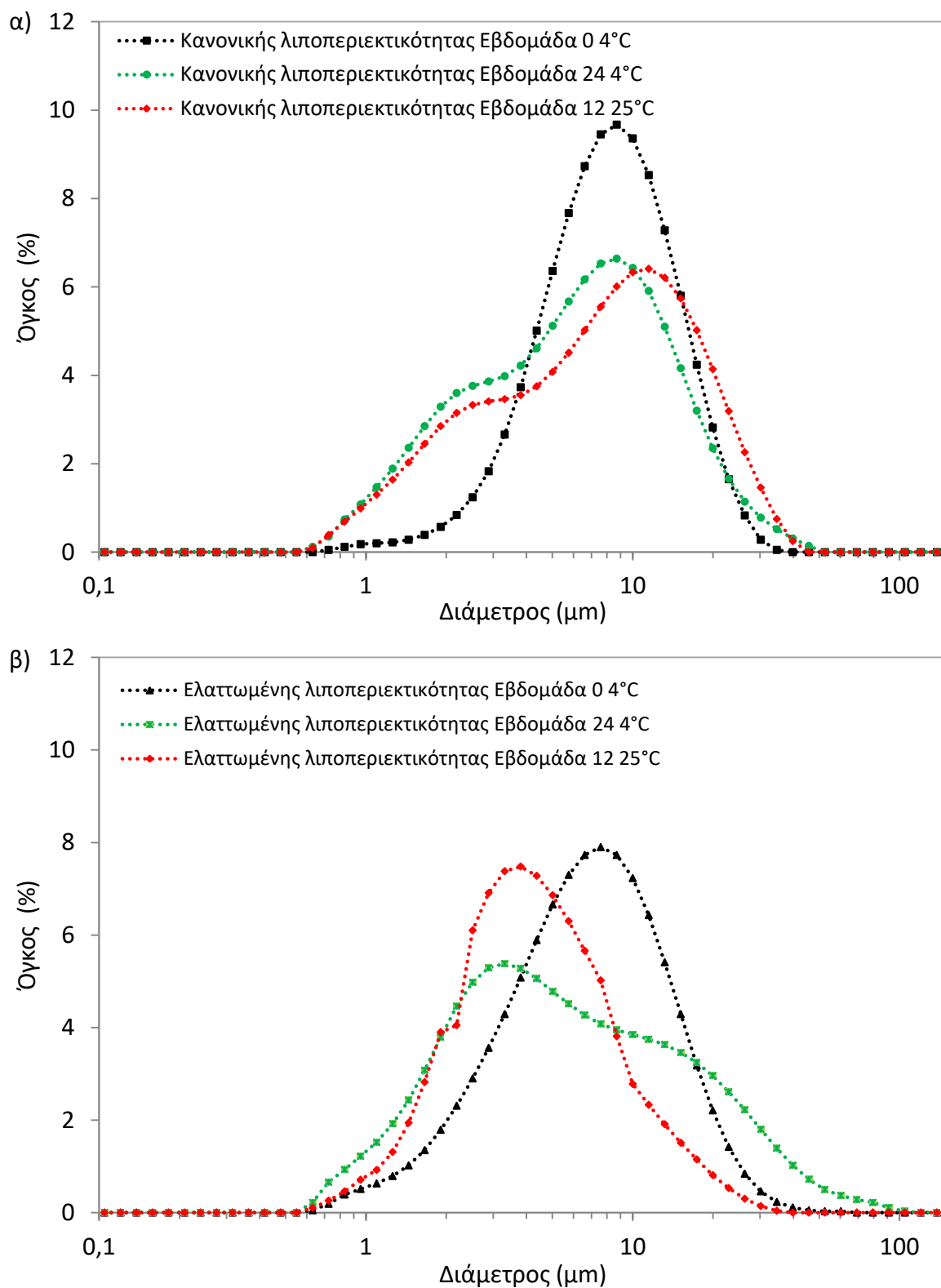
5.4.3.2. Μέγεθος λιποσφαιρίων

Στο Σχ. 5.40 παρουσιάζονται οι καμπύλες κατανομής μεγέθους σωματιδίων των δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας αμέσως μετά την παρασκευή τους (εβδομάδα 0) και στο τέλος της διάρκειας αποθήκευσής τους στους 4 και 25°C (εβδομάδα 24 και εβδομάδα 12, αντίστοιχα). Στην αρχή της αποθήκευσης, τα δείγματα και των δύο ομάδων εμφάνισαν καμπύλες με χαρακτήρα σχεδόν μονοδιασποράς. Συγκεκριμένα, εμφάνισαν μία κύρια καμπύλη μεγέθους λιποσφαιρίων ($\approx 8 \mu\text{m}$), καθώς και μία πολύ μικρή καμπύλη σε μικρότερα μεγέθη ($\approx 1 \mu\text{m}$). Καθώς η χημική σύσταση δεν επηρέασε σε μεγάλο βαθμό την κατανομή λιποσφαιρίων, τα σχηματισμένα λιποσφαίρια προέκυψαν από παρόμοιες συνθήκες κατά τη θέρμανση υπό διάτμηση. Η μέση διάμετρος d_{43} δεν διέφερε μεταξύ των κατηγοριών δειγμάτων στην αρχή της αποθήκευσης ($p > 0,05$). Ωστόσο, η καμπύλη των μικρών μεγεθών λιποσφαιρίων ήταν λιγότερο διακριτή στα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας. Αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί από το γεγονός ότι στα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας, η αυξημένη συγκέντρωση λίπους οδηγεί σε συντομότερο χρόνο μεταξύ των συγκρούσεων λιποσφαιρίων κατά τη γαλακτωματοποίηση, οπότε μεγάλα λιποσφαίρια σχηματίζονται σε μεγαλύτερο ποσοστό (Walstra, 2003).

Η ανάλυση της κατανομής μεγέθους σωματιδίων (Σχ. 5.40) έδειξε ότι η γαλακτωματοποίηση ήταν σχετικά σταθερή στην αρχή της αποθήκευσης και στη συνέχεια η καμπύλη κατανομής των μεγεθών λιποσφαιρίων παρουσίασε εντονότερη πολυδιασπορά και έγινε δίλοβη, γεγονός που υποδεικνύει μεταβολές στα γαλακτωματοποιημένα λιποσφαίρια.

Το μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων, d_{43} (μm), οι παράμετροι κατανομής $d_{0.1}$, $d_{0.5}$, $d_{0.9}$, καθώς και ο δείκτης διασποράς, span , παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.18.

Το μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων και των κροκιδωμάτων αυτών, d_{43} , αυξήθηκε μόνο κατά την αποθήκευση των δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας στους 4°C και στους 25°C ($p < 0,05$). Η μη ομαλή μεταβολή του d_{43} κατά την αποθήκευση στους 4°C (ελάττωση κατά την 24^η εβδομάδα), έδειξε ότι η ανάλυση μεγέθους έχριζε περαιτέρω διερεύνησης. Συγκεκριμένα, από την αυξητική τάση των δεικτών διασποράς, span , φαίνεται πως οι καμπύλες κατανομής κατά την αποθήκευση είχαν όλο και εντονότερο χαρακτήρα πολυδιασποράς, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία αποθήκευσης και τη λιποπεριεκτικότητα ($p < 0,05$). Όταν η κατανομή μεγεθών έχει χαρακτήρα πολυδιασποράς, τα μέσα μεγέθη λιποσφαιρίων d_{32} και d_{43} αποτελούν υποεκτίμηση και υπερεκτίμηση των μέσων μεγεθών σωματιδίων, αντίστοιχα. Επομένως, περισσότερο αντιπροσωπευτική παράμετρος σχετική με την αύξηση του μεγέθους λιποσφαιρίων είναι η παράμετρος $d_{0.9}$. Η αύξηση των δεικτών διασποράς, span , των καμπυλών κατανομής λιποσφαιρίων των δύο κατηγοριών δειγμάτων με το χρόνο αποθήκευσης και στις δύο θερμοκρασίες υποδεικνύει ότι εμφανίστηκαν ολοένα αυξανόμενου αλλά και ελαττούμενου μεγέθους λιποσφαίρια. Τα λιποσφαίρια ελαττούμενου μεγέθους δεν μπορούν να αποδοθούν σε νεοσχηματισθέντα σταθεροποιημένα λιποσφαίρια μικρότερου μεγέθους, αλλά σε ήδη υπάρχοντα λιποσφαίρια τα οποία ήταν κροκιδωμένα (McClements, 2004) και λόγω της γήρανσης της διεπιφάνειας διαχωρίζονται ευκολότερα με την πάροδο του χρόνου αποθήκευσης.



Σχ. 5.40. Καμπύλες κατανομής μεγέθους σωματιδίων των δειγμάτων α) κανονικής λιποπεριεκτικότητας και β) ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας, αμέσως μετά την παρασκευή τους (Εβδομάδα 0) και στο τέλος της αποθήκευσης στους 4 και 25°C (Εβδομάδα 24 και Εβδομάδα 12, αντίστοιχα).

Πίνακας 5.18. Παράμετροι¹ κατανομής σωματιδίων στα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας, κατά την αποθήκευση στους 4 και 25°C.

Κανονικής λιποπεριεκτικότητας						
Θερμοκρασία αποθήκευσης (°C)	Χρόνος αποθήκευσης (εβδομάδες)	d_{43} (μm)	$d_{0.1}$ (μm)	$d_{0.5}$ (μm)	$d_{0.9}$ (μm)	Span (-)
4	0	$9,5 \pm 0,5^{cd\ 2}$	$4,2 \pm 0,1^a$	$8,7 \pm 0,0^a$	$16,6 \pm 0,8^c$	$1,4 \pm 0,1^c$
	4	$10,0 \pm 0,2^{bc}$	$3,4 \pm 0,1^b$	$8,3 \pm 0,3^a$	$18,0 \pm 0,5^{bc}$	$1,6 \pm 0,0^{bc}$
	8	$11,5 \pm 0,9^a$	$2,8 \pm 0,3^c$	$9,6 \pm 0,8^a$	$17,4 \pm 1,0^c$	$1,5 \pm 0,3^c$
	12	$11,0 \pm 0,6^{ab}$	$2,1 \pm 0,4^d$	$8,9 \pm 0,4^a$	$17,0 \pm 0,7^c$	$1,7 \pm 0,1^{bc}$
	16	$10,5 \pm 0,3^{abc}$	$2,1 \pm 0,1^d$	$9,2 \pm 0,3^a$	$20,3 \pm 0,8^a$	$2,0 \pm 0,1^b$
	20	$10,5 \pm 0,3^{abc}$	$2,1 \pm 0,1^d$	$9,2 \pm 0,4^a$	$19,9 \pm 0,7^a$	$1,9 \pm 0,1^b$
	24	$8,6 \pm 0,1^d$	$2,1 \pm 0,0^d$	$7,0 \pm 0,4^b$	$19,6 \pm 0,6^{ab}$	$2,5 \pm 0,2^a$
25	0	$9,5 \pm 0,5^{ab}$	$4,2 \pm 0,1^a$	$8,7 \pm 0,0^a$	$16,6 \pm 0,8^b$	$1,4 \pm 0,1^b$
	4	$9,0 \pm 0,8^b$	$1,8 \pm 0,0^b$	$7,3 \pm 0,6^a$	$17,0 \pm 0,6^b$	$2,1 \pm 0,2^{ab}$
	8	$9,1 \pm 0,3^b$	$2,0 \pm 0,1^b$	$7,5 \pm 0,7^a$	$17,0 \pm 0,7^b$	$2,0 \pm 0,2^{ab}$
	12	$10,7 \pm 0,3^a$	$2,0 \pm 0,3^b$	$8,2 \pm 1,2^a$	$23,3 \pm 2,7^a$	$2,7 \pm 0,8^a$
Ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας						
Θερμοκρασία αποθήκευσης (°C)	Χρόνος αποθήκευσης (εβδομάδες)	d_{43} (μm)	$d_{0.1}$ (μm)	$d_{0.5}$ (μm)	$d_{0.9}$ (μm)	Span (-)
4	0	$9,0 \pm 0,6^a$	$2,7 \pm 0,1^a$	$7,3 \pm 0,1^a$	$16,4 \pm 0,2^{ab}$	$1,9 \pm 0,0^b$
	4	$8,7 \pm 1,4^a$	$2,2 \pm 0,1^b$	$6,9 \pm 0,6^a$	$16,9 \pm 2,0^{ab}$	$2,1 \pm 0,1^b$
	8	$8,4 \pm 0,4^a$	$2,1 \pm 0,1^b$	$6,8 \pm 0,9^a$	$16,5 \pm 0,3^{ab}$	$2,2 \pm 0,4^b$
	12	$7,9 \pm 0,6^a$	$2,1 \pm 0,1^b$	$6,1 \pm 0,7^a$	$16,0 \pm 0,4^b$	$2,2 \pm 0,3^b$
	16	$8,6 \pm 0,6^a$	$2,2 \pm 0,1^b$	$6,4 \pm 0,4^a$	$17,9 \pm 1,3^{ab}$	$2,5 \pm 0,0^{ab}$
	20	$8,6 \pm 0,5^a$	$2,2 \pm 0,2^b$	$6,3 \pm 0,3^a$	$17,7 \pm 1,2^{ab}$	$2,5 \pm 0,1^{ab}$
	24	$9,1 \pm 1,0^a$	$2,0 \pm 0,2^b$	$5,8 \pm 0,6^a$	$20,7 \pm 3,3^a$	$3,3 \pm 0,8^a$
25	0	$9,0 \pm 0,6^a$	$2,7 \pm 0,1^a$	$7,3 \pm 0,1^a$	$16,4 \pm 0,2^a$	$1,9 \pm 0,0^c$
	4	$7,8 \pm 0,3^b$	$2,2 \pm 0,3^b$	$6,1 \pm 0,6^b$	$16,2 \pm 0,8^a$	$2,3 \pm 0,1^{bc}$
	8	$7,7 \pm 0,5^b$	$2,3 \pm 0,1^b$	$6,2 \pm 0,3^b$	$15,1 \pm 1,0^a$	$2,1 \pm 0,1^{ab}$
	12	$7,4 \pm 0,4^b$	$2,2 \pm 0,0^b$	$5,4 \pm 0,1^b$	$15,1 \pm 1,1^a$	$2,4 \pm 0,2^a$

¹Μέσοι όροι τριών επαναλήψεων $\pm$ τυπική απόκλιση

²Διαφορετικοί εκθέτες στις στήλες δείχνουν ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0,05$)

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ πρωτεϊνικών νηματίων και λιποσφαιρίων, καθώς οι δεσμοί σε πηκτές γαλακτώματος δεν είναι στατικοί και μπορούν να αλλάξουν αυθόρμητα ή με την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων κατά τη διάρκεια του χρόνου (Renard et al., 2006). Γενικά, έχει αποδειχτεί ότι σε pH 5,0, που είναι το pH που σχηματίστηκαν τα ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος, σημαντικότερο ρόλο στην ανάπτυξη της δομής θερμικά σταθεροποιημένων πηκτών β-γαλακτογλοβουλίνης (η οποία βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στον ορό γάλακτος) έχουν οι δισουλφιδικοί δεσμοί μεταξύ των πρωτεϊνών ορού (Otte et al., 2000). Οι μεταβολές των πρωτεϊνών στη διεπιφάνεια κατά την αποθήκευση των

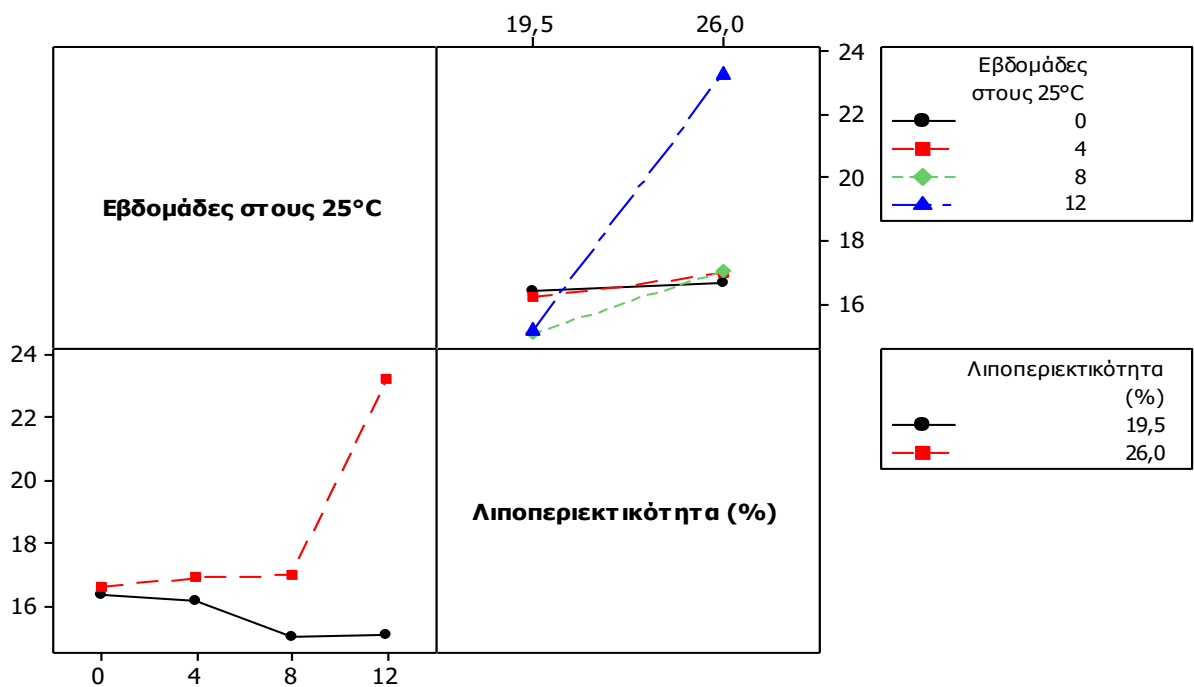
δειγμάτων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος μπορεί να οφείλονται σε υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις (Murray, 2011), τοπική πρωτεόλυση λόγω της δραστηριότητας υπολειμματικών θερμοάντοχων πρωτεασών (Bubelová et al., 2015) ή της ανάπτυξης μικροοργανισμών (Everett & Auty, 2008, Lopez & Briard-Bion, 2007), με παράλληλη διάσπαση δισουλφιδικών δεσμών (Murray, 2011). Οι μικροοργανισμοί γενικά συναθροίζονται κατά προτίμηση στη διεπιφάνεια νερού-λίπους (Everett & Auty, 2008, Lopez & Briard-Bion, 2007), οπότε τα λιπολυτικά και πρωτεολυτικά τους ένζυμα θα έχουν μεγάλη προσβασιμότητα στις πρωτεΐνες της διεπιφάνειας. Σε συμφωνία με τα ανωτέρω, σε γαλακτώματα (σογιέλαιο 40% w/w) σταθεροποιημένα από πρωτεΐνες ορού (12% w/w) σε pH 4,5, η κατανομή λιποσφαιρίων είχε χαρακτήρα σχεδόν μονοδιασποράς, με μεγέθη από 1 έως 50 μm . Η μείωση της επιφανειακής υδροφοβικότητας και των ελεύθερων σουλφυδρυλομάδων, καθώς και η διάσπαση δισουλφιδικών δεσμών των πρωτεϊνών ορού, είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό γαλακτωμάτων με πολυδιασπορά (1-10 και 10-100 μm), που παρουσίασαν κροκίδωση των μικρών λιποσφαιρίων και διάσπαση των κροκιδωμάτων (Tan et al., 2016).

Όσον αφορά στα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας, παράμετρος $d_{0.9}$ αυξήθηκε κατά την αποθήκευση και στις δύο θερμοκρασίες ($p < 0,05$). Κατά τις 8 πρώτες εβδομάδες αποθήκευσης στους 25°C η παράμετρος $d_{0.9}$ έμεινε αμετάβλητη, ωστόσο στο τέλος της αποθήκευσης παρατηρήθηκε μεγαλύτερη αύξησή της στους 25°C (από 17 σε 23 μm), από ότι στους 4°C (από 17 σε 20 μm). Αυτό επιβεβαιώθηκε από την ανάλυση δύο παραγόντων, όπου προέκυψε αλληλεπίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης με το χρόνο αποθήκευσης ($p < 0,05$). Η παράμετρος $d_{0.9}$ ήταν μεγαλύτερη στο τέλος της αποθήκευσης στους 25°C, που υποδεικνύει ότι έλαβαν χώρα εντονότερα φαινόμενα συγχώνευσης λιποσφαιρίων στους 25°C. Η αύξηση στο μέγεθος των σωματιδίων ήταν συνέπεια της μεγαλύτερης εγγύτητας των λιποσφαιρίων, που προέκυψε από φαινόμενα κροκίδωσης εκκένωσης και κροκίδωσης γεφύρωσης, λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πρωτεϊνών και του κόμμεος γκουάρ.

Αύξηση στην παράμετρο $d_{0.9}$ είχαν και τα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας κατά την 24^η εβδομάδα αποθήκευσης στους 4°C. Αντίθετα, δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μεταβολή στην παράμετρο $d_{0.9}$ στους 25°C, λόγω της απουσίας μερικής συνένωσης λιποσφαιρίων σε αυτήν την κατηγορία δειγμάτων που αποθηκεύτηκαν εκτός ψυγείου, καθότι το λίπος ήταν στο μεγαλύτερο ποσοστό του σε υγρή μορφή (Lopez et al., 2001). Δεν προέκυψε αλληλεπίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης με το χρόνο αποθήκευσης ($p > 0,05$), γεγονός που δείχνει ότι οι μεταβολές στην παράμετρο $d_{0.9}$ στα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας δεν επηρεάστηκαν από τη θερμοκρασία κατά τις 12 πρώτες εβδομάδες αποθήκευσης. Αυτό οφείλεται στο ότι στην αρχή της αποθήκευσης, η απόσταση μεταξύ των λιποσφαιρίων στα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας ήταν πολύ μεγάλη για να επιτρέψει τη μερική συνένωσή τους μέσω γεφυρών κρυστάλλων κατά την αποθήκευση στους 4°C. Η αύξηση στην παράμετρο $d_{0.9}$ έγινε εμφανής κατά την αποθήκευση για μεγαλύτερες περιόδους στους 4°C (24 εβδομάδες), όπου έλαβαν χώρα φαινόμενα διαχωρισμού των κροκιδωμένων λιποσφαιρίων και κροκίδωσης εκκένωσης.

Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί κατά την αποθήκευση επί 1 εβδομάδα θερμικά επεξεργασμένων πηκτών γαλακτωμάτων σταθεροποιημένων από μετουσιωμένες πρωτεΐνες ορού, όπου στα δείγματα με 20% w/w βούτυρο γάλακτος τα λιποσφαίρια δεν αυξήθηκαν κατά την αποθήκευση στους 25°C, ενώ αυξήθηκαν ελαφρώς κατά την αποθήκευση στους 5°C. Επιπλέον, τα δείγματα με αυξημένη λιποπεριεκτικότητα (50% w/w βούτυρο γάλακτος) παρουσίασαν αποσταθεροποίηση και συγχώνευση κατά την αποθήκευση επί 1 εβδομάδα στους 5 και 25°C (Ruttarattanamongkol et al., 2015). Σε ανάλογη έρευνα, τα δείγματα με 50% w/w σογιέλαιο, παρουσίασαν μικρή αύξηση στο μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων μετά από 2 και 4 εβδομάδες αποθήκευσης στους 4 και 25°C, αντίστοιχα (Mustapha et al., 2012).

Τα αποτελέσματα ανάλυσης δύο παραγόντων έδειξαν ότι στο τέλος της αποθήκευσης στους 25°C τα λιποσφαίρια ($d_{0.9}$) ήταν μεγαλύτερα στα δείγματα της κατηγορίας κανονικής λιποπεριεκτικότητας από ότι στα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας ($p < 0,05$) (Σχ. 5.41). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι τα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας είχαν ελαττωμένη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη και αυξημένη λιποπεριεκτικότητα, οπότε οι πρωτεΐνες πιθανώς σχημάτισαν λεπτότερο επιφανειακό υμένιο γύρω από τα λιποσφαίρια που φαίνεται ότι επέτρεψε σε κάποιο βαθμό την κροκίδωση και συγχώνευσή τους, λόγω του μειωμένου χωροταξικού περιορισμού τους (McClements et al., 1993).



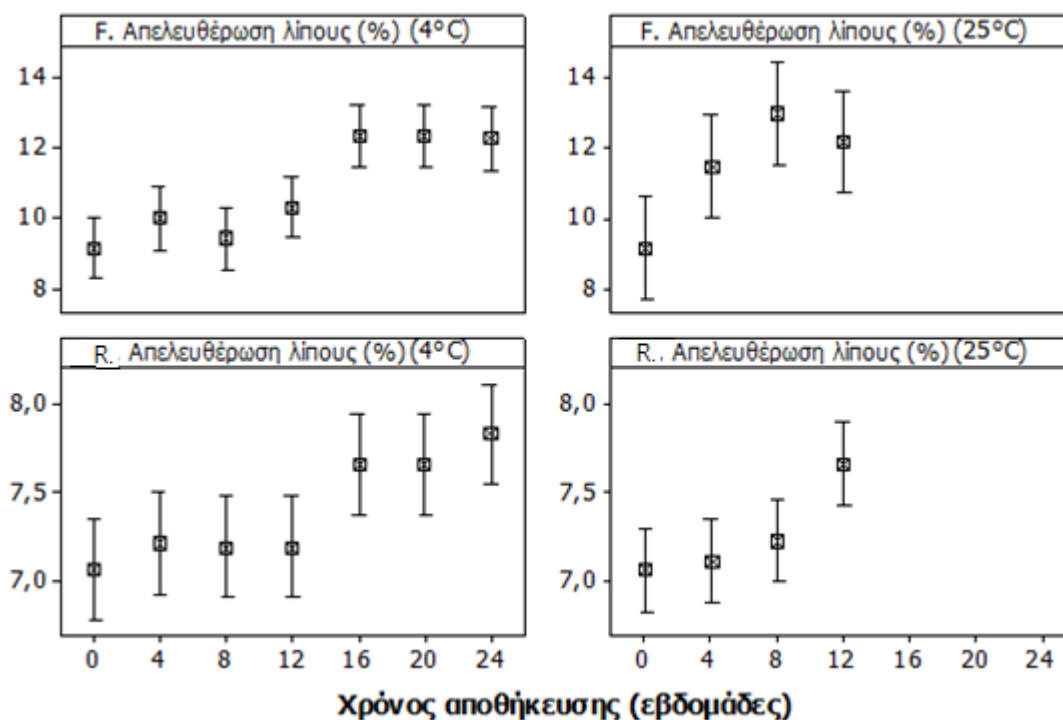
Σχ. 5.41. Διάγραμμα αλληλεπίδρασης των παραγόντων «λιποπεριεκτικότητα» και «χρόνος αποθήκευσης» στο μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων, $d_{0.9}$, των δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας κατά την αποθήκευση επί 12 εβδομάδες στους 25°C (μέσες τιμές τριών επαναλήψεων υπολογισμένες από την ανάλυση διακύμανσης δύο παραγόντων).

Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα δειγμάτων ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας, σε μοντέλα τυριών τύπου Mozzarella που αποθηκεύτηκαν στους 4°C επί μία εβδομάδα δεν παρατηρήθηκε αύξηση του μεγέθους λιποσφαιρίων που σταθεροποιήθηκαν από καζεϊνικό νάτριο. Αυτό αποδόθηκε στην ομοιόμορφη σταθεροποίηση των λιποσφαιρίων σε όλη τη μάζα των τυριών, όπου ελαχιστοποιήθηκε η πιθανότητα συγχώνευσής τους κατά την αποθήκευση (Luo et al., 2018). Επιπροσθέτως, αύξηση στο μέγεθος λιποσφαιρίων παρατηρήθηκε μόνο σε δείγματα τυριού Cheddar κανονικής λιποπεριεκτικότητας που αποθηκεύτηκαν επί 6 μήνες υπό ψύξη, ενώ τα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας δεν είχαν μεταβολές. Ωστόσο, η ειδική επιφάνεια των λιποσφαιρίων φαίνεται πως αυξήθηκε μετά από 6 μήνες αποθήκευσης στα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας (Khanal et al., 2019), κάτι που προέκυψε και για τα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος, πιθανώς λόγω τοπικής πρωτεόλυσης. Εντονότερη αύξηση του μεγέθους λιποσφαιρίων έχει αναφερθεί ότι έλαβε χώρα σε θερμικά επεξεργασμένα γαλακτώματα πρωτεϊνών ορού, όταν ελαττώθηκε η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη (Kioikias & Bot, 2005).

5.4.3.3. Απελευθέρωση λίπους

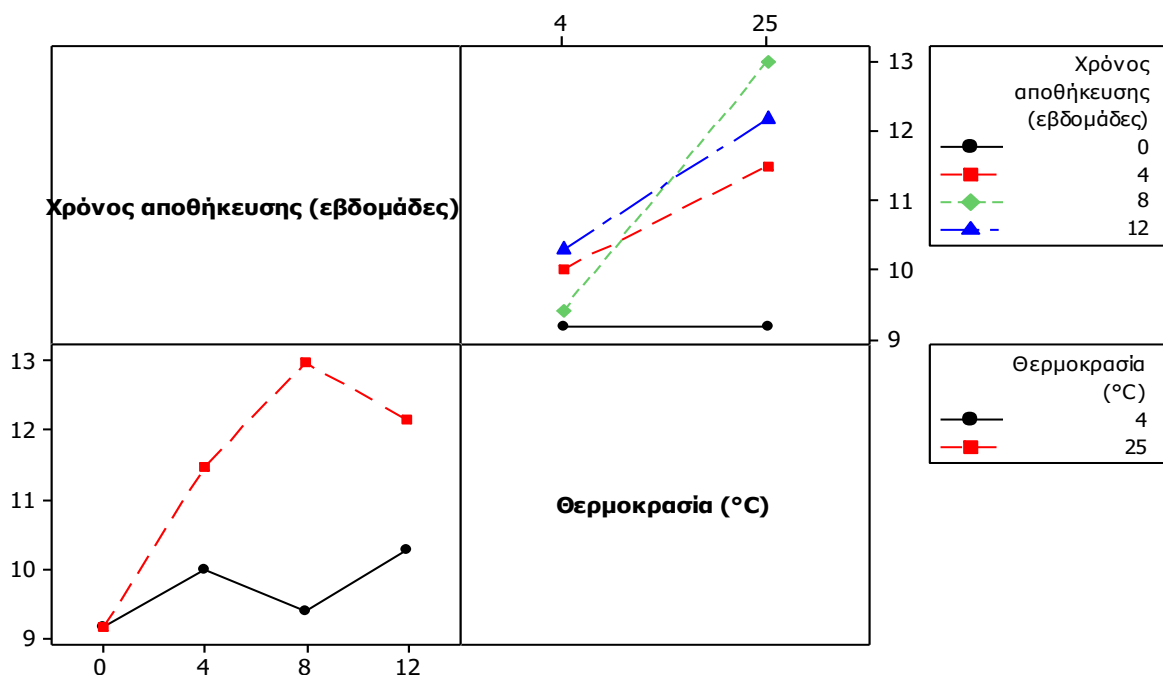
Τα δείγματα και των δύο κατηγοριών δεν παρουσίασαν μακροσκοπικές μεταβολές ως προς τη συναίρεση και αποβολή λίπους καθ' όλη τη διάρκεια της αποθήκευσής τους επί 24 και 12 εβδομάδες, στους 4 και 25°C, αντίστοιχα. Σταθερότητα στη συγχώνευση λιποσφαιρίων και στη συναίρεση έχει επίσης παρατηρηθεί σε δείγματα πηκτών γαλακτωμάτων από θερμικά επεξεργασμένες πρωτεΐνες ορού κατά την αποθήκευση επί 4 μήνες (Britten & Giroux, 1991).

Τα αποτελέσματα προσδιορισμού της απελευθέρωσης λίπους (Σχ. 5.42) έδειξαν ότι τα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας είχαν μεγαλύτερη απελευθέρωση λίπους από ότι τα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας από την αρχή και καθ' όλη τη διάρκεια της αποθήκευσης ($p < 0,05$). Αυτό παρατηρήθηκε και στα δείγματα μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης, όπου η αύξηση της λιποπεριεκτικότητας προκάλεσε αύξηση στην απελευθέρωση λίπους (παρ. 5.3.3.3). Το ανωτέρω οφείλεται στην αυξημένη πίεση που υπόκεινται τα γειτονικά λιποσφαίρια στα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας λόγω της εγγύτητάς τους (Everett & Auty, 2008). Επιπροσθέτως, οι ιδιότητες του κυρίως όγκου των πηκτών κανονικής λιποπεριεκτικότητας, όπως το χαμηλότερο ιξώδες (παρ. 5.4.4.1), αναμένεται να υποβοηθούν τη συγχώνευση λιποσφαιρίων (Mellema & Isenbart, 2004) και την αύξηση της απελευθέρωσης λίπους. Σε συμφωνία με τα ανωτέρω αποτελέσματα, η απελευθέρωση λίπους ήταν μεγαλύτερη σε δείγματα τυριού Mozzarella κανονικής λιποπεριεκτικότητας από ότι σε δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας (Rudan et al., 1998).



Σχ. 5.42. Επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας αποθήκευσης (4 και 25°C) στο ποσοστό απελευθέρωσης λίπους των δειγμάτων κανονικής (F) και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας (R) (μέσοι όροι τριών επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασιζόμενα στην κοινή διακύμανση της ANOVA). Σημειώνεται ότι οι κλίμακες κρατήθηκαν τέτοιες ώστε να αποδώσουν τις μεταβολές κάθε παραμέτρου.

Προέκυψε ότι η αποθήκευση στους 4°C οδήγησε σε αύξηση της απελευθέρωσης λίπους και για τις δύο κατηγορίες δειγμάτων, η οποία παρατηρήθηκε κατά την 16^η εβδομάδα αποθήκευσης. Η απελευθέρωση λίπους κατά την αποθήκευση στους 25°C αυξήθηκε κατά την 8^η και 12^η εβδομάδα αποθήκευσης για τα δείγματα κανονικής και ελαττωμένης περιεκτικότητας, αντίστοιχα ($p < 0,05$). Η θερμοκρασία δεν βρέθηκε να επηρεάζει την απελευθέρωση λίπους στα δείγματα και των δύο κατηγοριών στο τέλος της αποθήκευσης, καθώς οι τιμές μετά τις 24 και 12 εβδομάδες αποθήκευσης στους 4 και 25°C ήταν ίσες. Για τα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας, τα αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης δύο παραγόντων για τις πρώτες 12 εβδομάδες αποθήκευσης έδειξαν ότι η θερμοκρασία αποθήκευσης δεν επηρέασε την απελευθέρωση λίπους ($p < 0,05$). Ωστόσο, βρέθηκε αλληλεπίδραση μεταξύ της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης ($p < 0,05$) για τα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας, όπου η αύξηση της απελευθέρωσης λίπους ήταν εντονότερη στους 25°C (Σχ. 5.43).



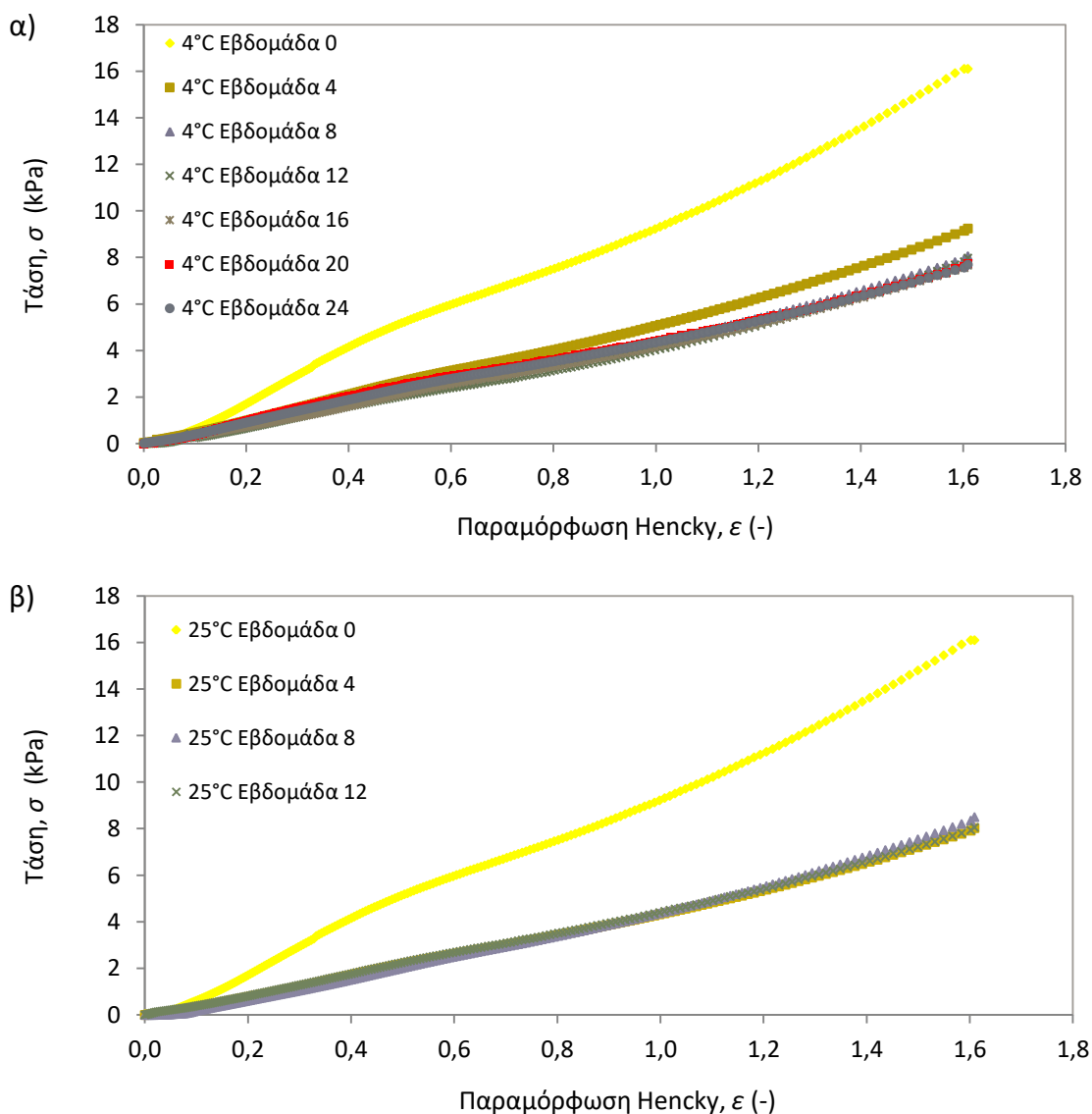
Σχ. 5.43. Διάγραμμα αλληλεπίδρασης των παραγόντων «χρόνος αποθήκευσης» και «θερμοκρασία αποθήκευσης» στο ποσοστό απελευθέρωσης λίπους των δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας κατά την αποθήκευση επί 12 εβδομάδες (μέσες τιμές τριών επαναλήψεων υπολογισμένες από την ανάλυση διακύμανσης δύο παραγόντων).

Τα ανωτέρω δείχνουν ότι η αποθήκευση υπό ψύξη πιθανώς επέτρεψε τη μερική συνένωση των λιποσφαιρίων μέσω του μηχανισμού διάτρησης της διεπιφάνειας από κρυστάλλους λίπους (Luo, 2018, Tavernier et al., 2016), καθώς έχει βρεθεί ότι στους 4°C το 56% του λίπους γάλακτος είναι σε κρυσταλλική μορφή (Lopez & Briard-Bion, 2007). Ωστόσο, αυτός δεν ήταν ο κύριος μηχανισμός αποσταθεροποίησης των λιποσφαιρίων. Κατά την αποθήκευση, οι μεταβολές στη διαμόρφωση των πρωτεϊνών οδηγούν σε σχηματισμούς νέων δεσμών με τις γειτονικές στη διεπιφάνεια πρωτεΐνες και σε αποσταθεροποίηση των γαλακτωμάτων (Lam & Nickerson, 2014). Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις πολυμερισμού των πρωτεϊνών στην επιφάνεια των λιποσφαιρίων (διεπιφανειακή γήρανση) μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό διεπιφανειακού υμενίου που είναι λιγότερο άκαμπτο και περισσότερο εύθραυστο, επομένως θα διαρρηγνύεται ευκολότερα (Mellema & Isenbart, 2004). Το μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων $d_{0.9}$ των δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας δεν αυξήθηκε κατά τις πρώτες 8 εβδομάδες αποθήκευσης στους 25°C, επομένως τα λιποσφαίρια διατήρησαν την εγγύτητά τους. Αυτό σημαίνει ότι σε αυτήν την κατηγορία δειγμάτων, στη μεταξύ των λιποσφαιρίων απόσταση θα παρεμβάλλονταν πρωτεϊνικές αλυσίδες μικρότερου πάχους (Michalski et al., 2003), κάτι που πιθανώς συνεισέφερε στην απελευθέρωση λίπους κατά την αποθήκευση στους 25°C.

5.4.4. Επίδραση αποθήκευσης στις ρεολογικές ιδιότητες και ιδιότητες υφής δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας

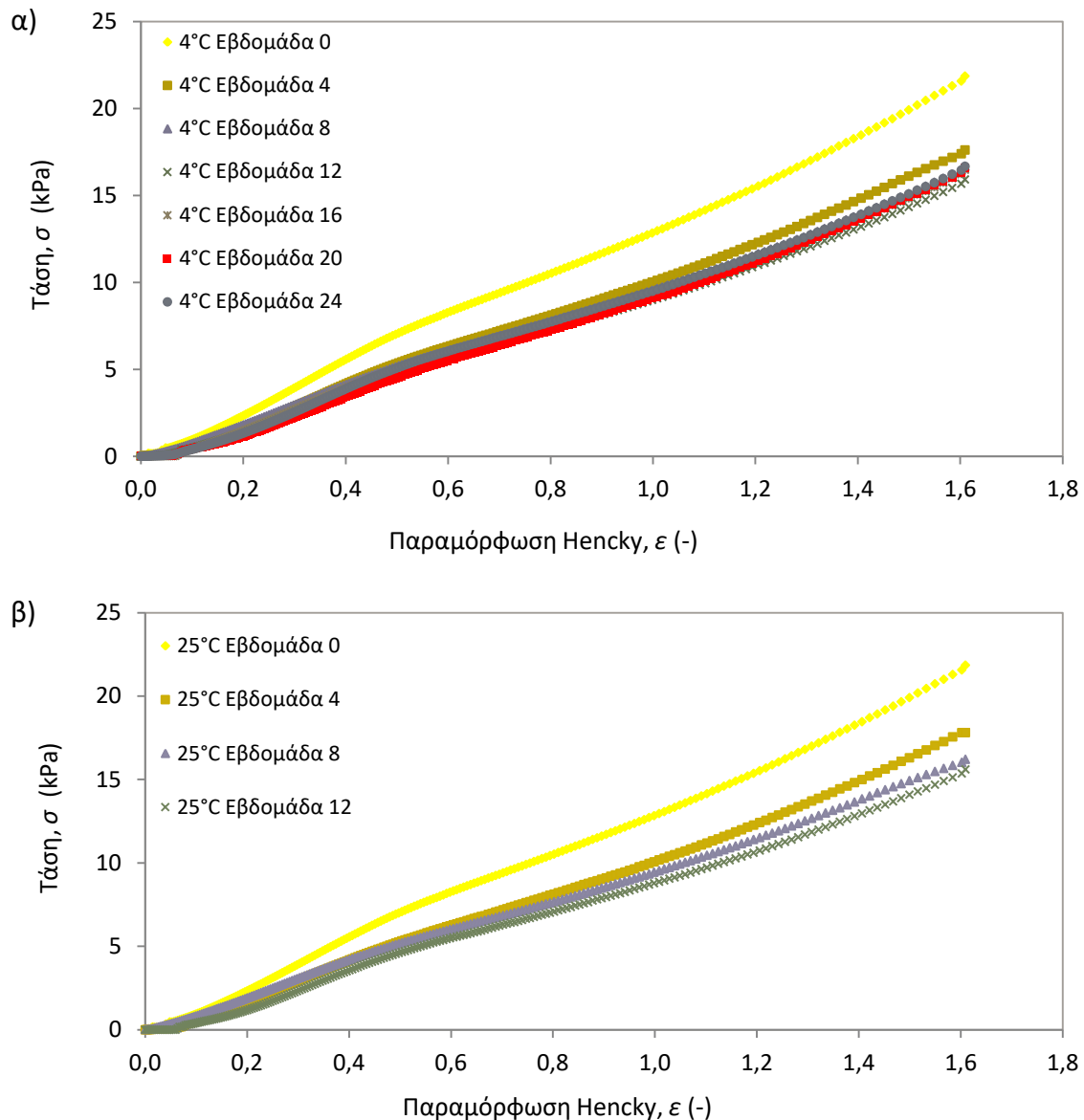
5.4.4.1. Ρεολογικές ιδιότητες

Κατά τη δοκιμή λιπαινόμενης συμπιεστής ροής, τα δείγματα συμπίεστηκαν κατά 80% και ακολούθησε χαλάρωση τάσης επί 3 min. Από τα διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης Hencky των δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας που φαίνονται στο Σχ. 5.44, για την αποθήκευση στους 4 και 25°C, προκύπτει ότι τα δείγματα παρουσίασαν ελαφρώς διαφορετική συμπεριφορά κατά τη συμπίεση, καθώς οι καμπύλες διαφοροποιούνται από τη μορφή τους. Συγκεκριμένα, τα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας φαίνεται πως γίνονται λιγότερο συνεκτικά κατά τη διάρκεια αποθήκευσης και στις δύο θερμοκρασίες.



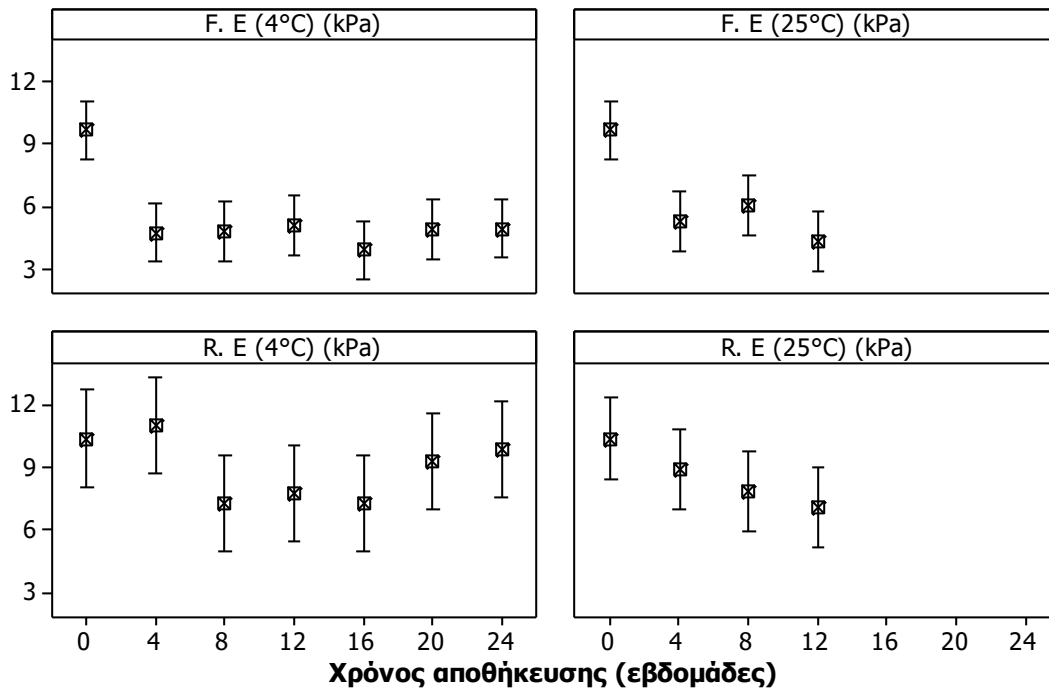
Σχ. 5.44. Μεταβολή της τάσης, σ , των δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας κατά τη διάρκεια αποθήκευσης α) στους 4°C και β) στους 25°C, κατά τη λιπαινόμενη συμπιεστή ροή (συμπίεση μέχρι παραμόρφωση 80% με ταχύτητα 6 mm/min), σε σχέση με την παραμόρφωση Hencky, ϵ . Οι τιμές των καμπυλών αποτελούν τους μέσους όρους έξι (6) επαναλήψεων.

Από τα διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης Hencky των δειγμάτων ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας που φαίνονται στο Σχ. 5.45 για την αποθήκευση στους 4 και 25°C, προκύπτει ότι τα δείγματα παρουσίασαν ελαφρώς διαφορετική συμπεριφορά κατά τη συμπίεση. Κατ' αναλογία με τα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας, τα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας φαίνεται ότι γίνονται επίσης λιγότερο συνεκτικά κατά τη διάρκεια αποθήκευσης και στις δύο θερμοκρασίες.



Σχ. 5.45. Μεταβολή της τάσης, σ , των δειγμάτων ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας κατά τη διάρκεια αποθήκευσης α) στους 4°C και β) στους 25°C, κατά τη λιπαινόμενη συμπιεστή ροή (συμπίεση μέχρι παραμόρφωση 80% με ταχύτητα 6 mm/min), σε σχέση με την παραμόρφωση Hencky, ϵ . Οι τιμές των καμπυλών αποτελούν τους μέσους όρους έξι (6) επαναλήψεων.

Από το αρχικό τμήμα συμπίεσης μέχρι παραμόρφωση 80% προσδιορίστηκαν οι ρεολογικές παράμετροι: μέτρο ελαστικότητας, E (kPa) (Cavallieri & Cunha, 2009) και φαινομενική τάση στο τέλος της συμπίεσης (στα 1,2 mm), $\sigma_{app@1,2mm}$ (kPa). Από το επακόλουθο τμήμα χαλάρωσης τάσης επί 3 min προσδιορίστηκε η φαινομενική τάση χαλάρωσης, $\sigma_{app@3min}$ (kPa) (Corradini & Peleg, 2005). Τα αποτελέσματα των ρεολογικών παραμέτρων E , $\sigma_{app@1,2mm}$ και $\sigma_{app@3min}$ παρουσιάζονται στα σχήματα που ακολουθούν (Σχ. 5.46, Σχ. 5.47 και Σχ. 5.48, αντίστοιχα).



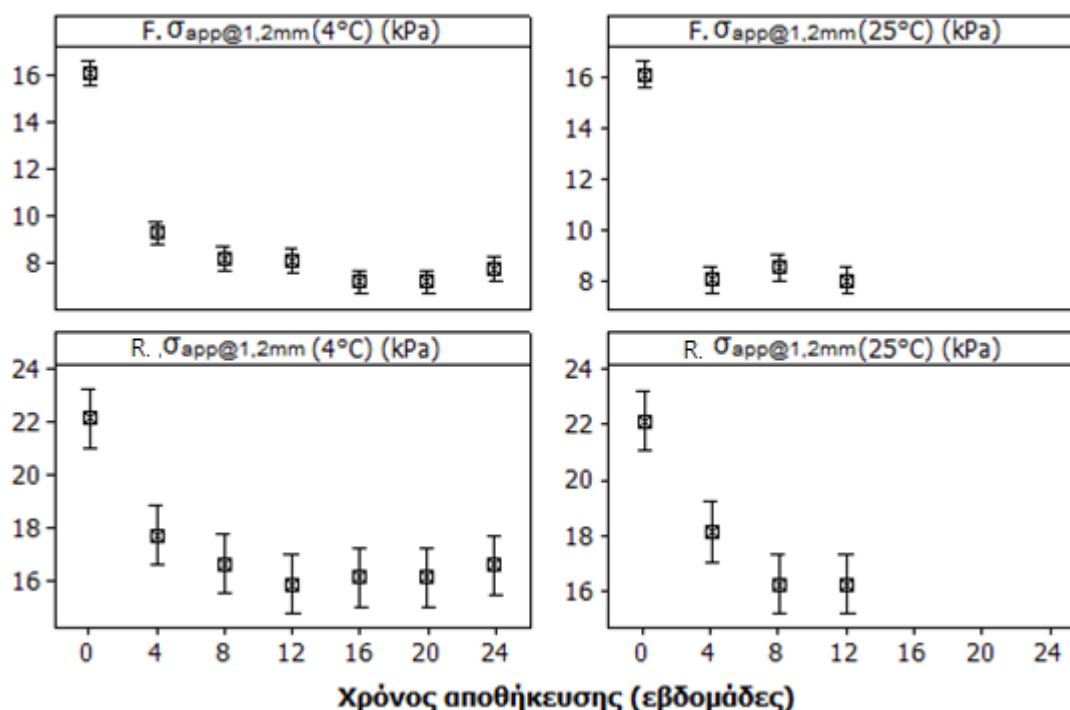
Σχ. 5.46. Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας, E , των δειγμάτων κανονικής (F) και ελαττωμένης (R) λιποπεριεκτικότητας, σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης στους 4 και 25°C (μέσοι όροι έξι επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασισμένα στην κοινή διακύμανση της ANOVA).

Το μέτρο ελαστικότητας των δειγμάτων ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας δεν παρουσίασε στατιστικά σημαντική μεταβολή ($p > 0,05$) κατά την αποθήκευση και στις δύο θερμοκρασίες και ήταν μεγαλύτερο από αυτό των δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας ($p < 0,05$). Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η αυξημένη περιεκτικότητα αυτού σε πρωτεΐνη δημιούργησε ισχυρότερο πλέγμα, στο οποίο δεν μεταβλήθηκαν έντονα οι δεσμοί κατά την αποθήκευση. Μετά τη θερμική σταθεροποίηση της πηκτής, οι αλληλεπιδράσεις διαχωρισμού των πρωτεϊνών ορού με το κόμμι γκουάρ φαίνεται ότι απέτρεψαν την ενίσχυση του πρωτεϊνικού πλέγματος.

Ελάττωση του μέτρου ελαστικότητας, E , παρατηρήθηκε από την 4^η εβδομάδα αποθήκευσης κι έπειτα ($p < 0,05$) μόνο στην περίπτωση των δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας και στις δύο θερμοκρασίες αποθήκευσης (4 και 25°C), όπου προέκυψε ότι δεν επηρεάζεται από τη θερμοκρασία ($p > 0,05$), καθώς μεταβαλλόταν σχεδόν ανάλογα ($r = 0,829$). Η ελάττωση της ακαμψίας του πλέγματος των δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας σχετίζεται με μεταβολές στην υδατική φάση που περιέχει τον πολυσακχαρίτη, καθώς έχει παρατηρηθεί

το κόμμι γκουάρ υδρολύεται κατά την αποθήκευση (Chenlo et al., 2010, Laaman, 2010, Wang et al., 2003). Οι μεταβολές αυτές έγιναν εμφανείς στην κατηγορία δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας, όπου το περισσότερο αδύναμο πρωτεϊνικό πλέγμα υποστηριζόταν σε μεγαλύτερο βαθμό από το ιξώδες που του προσέδιδε το κόμμι γκουάρ.

Σε συμφωνία με τα ανωτέρω αποτελέσματα, έχει παρατηρηθεί σταθερότητα του μέτρου ελαστικότητας των θερμικά σταθεροποιημένων μικτών πηκτών πρωτεϊνών ορού (15,0% w/w) με πολυσακχαρίτες (1,2% w/w) κατά την αποθήκευση επί μία εβδομάδα, η οποία αποδόθηκε στην έλλειψη ενυδάτωσης και διόγκωσης των συσσωματωμάτων πρωτεϊνών ορού λόγω των αλληλεπιδράσεων με τους πολυσακχαρίτες (Purwanti et al., 2013). Κατά την αποθήκευση μικτών πηκτών πρωτεϊνών ορού και πολυσακχαριτών παρατηρήθηκε αποδυνάμωση του πλέγματος πολυσακχαριτών λόγω υδρόλυσης (Kozlov et al., 2004).



Σχ. 5.47. Μεταβολή της φαινομενικής τάσης σε παραμόρφωση 80%, $\sigma_{app@1.2mm}$, των δειγμάτων κανονικής (F) και ελαττωμένης (R) λιποπεριεκτικότητας, σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης στους 4 και 25°C (μέσοι όροι έξι επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασιζόμενα στην κοινή διακύμανση της ANOVA). Σημειώνεται ότι οι κλίμακες κρατήθηκαν τέτοιες ώστε να αποδώσουν τις μεταβολές κάθε παραμέτρου.

Η παράμετρος $\sigma_{app@1.2mm}$, που εκφράζει τη συνεκτικότητα (Corradini & Peleg, 2005), παρατηρήθηκε ότι από την αρχή της αποθήκευσης ήταν υψηλότερη κατά 30% στα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας σε σχέση με τα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας ($p < 0,05$). Το ανωτέρω συμφωνεί με τα αποτελέσματα της μελέτης ανακατεργασμένων τυριών μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης (παρ. 5.3.4.1), αλλά και έρευνας που έδειξε ότι τα ανακατεργασμένα τυριά χαμηλών λιπαρών τείνουν να έχουν υψηλότερη σκληρότητα (Gwartney et al., 2002). Αυτό παρατηρείται γιατί τα δείγματα της κατηγορίας ελαττωμένης

λιποπεριεκτικότητας, παρότι έχουν υψηλότερη υγρασία, έχουν και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη και μικρότερη λιποπεριεκτικότητα.

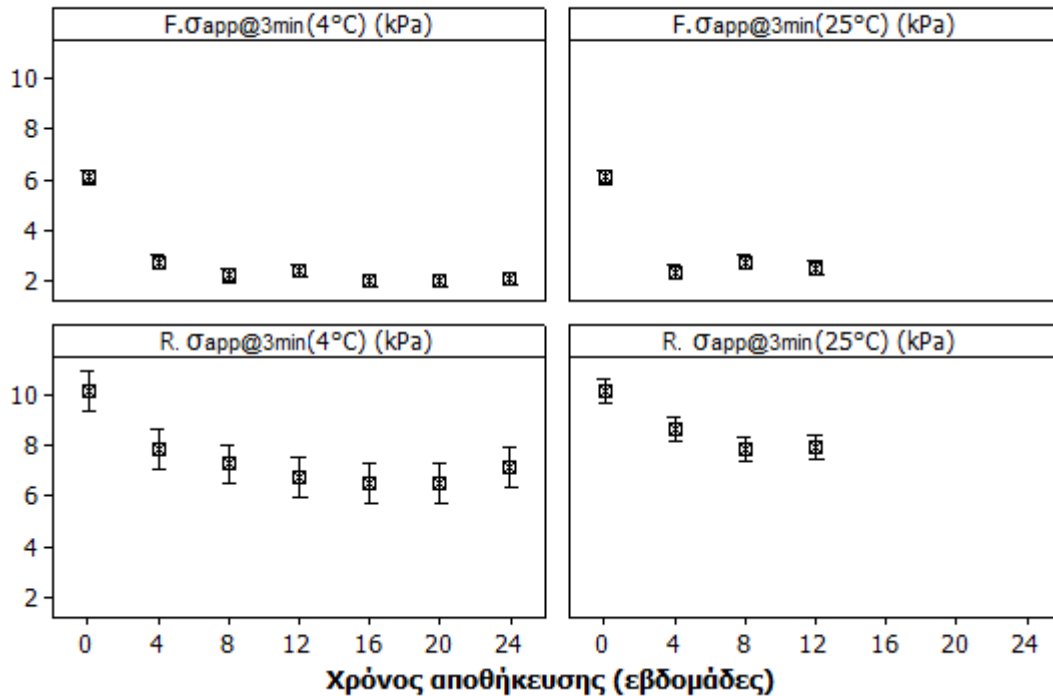
Στα δείγματα κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας, η $\sigma_{app@1,2mm}$ είχε έντονη μείωση κατά την 4^η εβδομάδα αποθήκευσης, ωστόσο στη συνέχεια παρέμεινε σχετικά σταθερή και στις δύο θερμοκρασίες αποθήκευσης (4 και 25°C). Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι λαμβάνει χώρα μερική όξινη υδρόλυση του κόμμεος γκουάρ (Chenlo et al., 2010). Ακόμη, η ελάττωση της $\sigma_{app@1,2mm}$ ενδέχεται να προέκυψε λόγω του μικροσκοπικού διαχωρισμού φάσεων και της αποσταθεροποίησης των μειγμάτων πρωτεϊνών ορού με πολυσακχαρίτες που δεν αλληλεπιδρούν με αυτές, όπως είναι το κόμμι γκουάρ, κόμμι χαρουπιού και άλλοι (Corredig et al., 2011, Thaiudom & Goff, 2003). Γενικά, έχει αποδειχθεί ότι σε μικτά συστήματα πηκτών WPI και κόμμεος γκουάρ, με παρόμοιες συγκεντρώσεις (13,0 και 1,6%, αντίστοιχα), υπάρχει συνεχής πρωτεϊνική φάση στην οποία υπάρχει διασπαρμένη και διαχωρισμένη φάση του κόμμεος σε χονδρικά σφαιρικό σχήμα. Η ίδια η φύση του συστήματος αυτού οδηγεί σε περαιτέρω αλληλεπιδράσεις των πρωτεϊνών μεταξύ τους, λόγω της θερμοδυναμικής ασυμβατότητας τους με το κόμμι γκουάρ. Με την πάροδο του χρόνου, το σύστημα οδηγείται σε σχηματισμό περισσότερων συσσωματωμάτων πρωτεϊνών ορού, τα οποία δεν συνεισφέρουν στη συνοχή του πλέγματος, με συνέπεια την ελάττωση της σκληρότητας της πηκτής (Fitzsimons et al., 2008). Τα ανωτέρω αιτιολογούν και τις υπόλοιπες ρεολογικές παραμέτρους που παρουσιάζουν ελάττωση κατά τις πρώτες 4 εβδομάδες αποθήκευσης.

Η ελάττωση της $\sigma_{app@1,2mm}$ των δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας στους 4 και 25°C είναι της τάξης του 42,6 και 50,1%, αντίστοιχα. Η ελάττωση της $\sigma_{app@1,2mm}$ των δειγμάτων ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας στους 4°C είναι της τάξης του 19,9%, ενώ στους 25°C είναι 18,0%. Επομένως, υπήρξε εντονότερη ελάττωση της $\sigma_{app@1,2mm}$ κατά την αποθήκευση των δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας και στις δύο θερμοκρασίες αποθήκευσης. Τα ανωτέρω επιβεβαιώνονται και από την ανάλυση διακύμανσης δύο παραγόντων, όπου η λιποπεριεκτικότητα επηρεάζει τη μεταβολή της παραμέτρου $\sigma_{app@1,2mm}$ ($p < 0,05$). Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην ελαττωμένη υποστήριξη του πρωτεϊνικού πλέγματος κατά την όξινη υδρόλυση του κόμμεος γκουάρ, καθώς και σε παράγοντες που σχετίζονται με τη συνοχή του πρωτεϊνικού πλέγματος, η οποία είναι ανάλογη της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνη. Γενικά, οι μεταβολές των μικτών πηκτών συσσωματωμάτων πρωτεϊνών ορού με ξανθάνη και κόμμι χαρουπιού κατά την αποθήκευση έχουν βρεθεί να είναι εντονότερες όσο ελαττώνεται η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες (Purwanti et al., 2013).

Η θερμοκρασία αποθήκευσης και των δύο κατηγοριών δειγμάτων δεν βρέθηκε να επηρεάζει την ελάττωση αυτή, καθώς οι τιμές της $\sigma_{app@1,2mm}$ στο τέλος της αποθήκευσης για την κάθε κατηγορία ανακατεργασμένων τυριών ήταν ίσες, ανεξαρτήτως θερμοκρασίας αποθήκευσης ($p > 0,05$). Ισχυρές συσχετίσεις προέκυψαν μεταξύ των παραμέτρων $\sigma_{app@1,2mm}$ στις δύο θερμοκρασίες αποθήκευσης για τα δείγματα κανονικής ($r = 0,977$) και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας ($r = 0,857$).

Ανάλογα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί σε ανακατεργασμένα τυριά, όπου κατά την αποθήκευση επί 3 μήνες παρατηρήθηκε μείωση της σκληρότητας (Tamime et al., 1999).

Όξινη υδρόλυση του κόμμεος γκουάρ έχει επίσης παρατηρηθεί κατά την αποθήκευση δειγμάτων μαγιονέζας, η οποία οδήγησε σε ελάττωση του ιξώδους των δειγμάτων (Laaman, 2010).

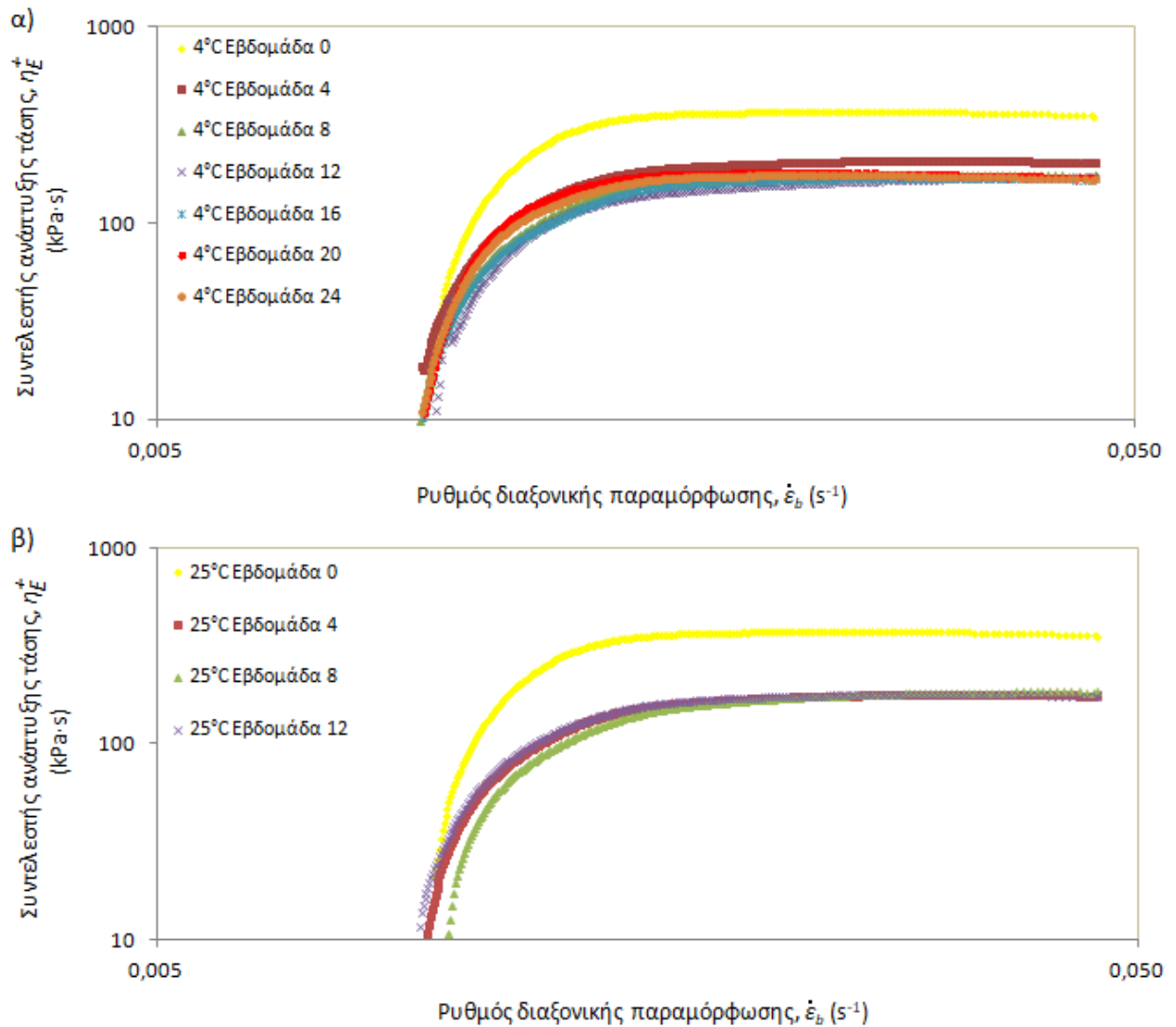


Σχ. 5.48. Μεταβολή της φαινομενικής τάσης χαλάρωσης, $\sigma_{app@3min}$, των δειγμάτων κανονικής (F) και ελαττωμένης (R) λιποπεριεκτικότητας, σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης στους 4 και 25°C (μέσοι όροι έξι επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασιζόμενα στην κοινή διακύμανση της ANOVA).

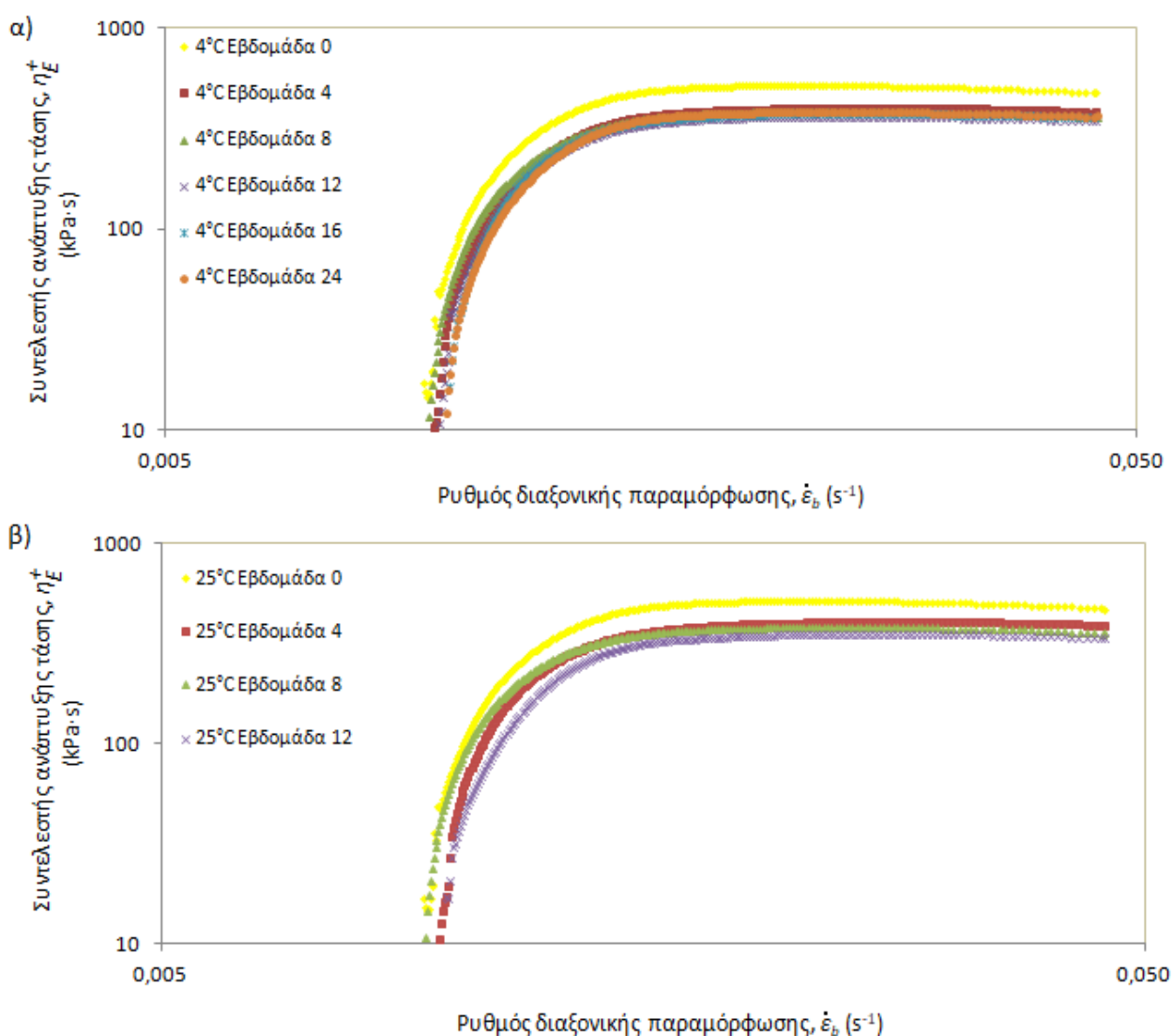
Η φαινομενική τάση χαλάρωσης, $\sigma_{app@3min}$, είναι ένδειξη της αντίστασης στην έναρξη ροής (Corradini & Peleg, 2000) και εκφράζει το στερεό χαρακτήρα σε μεγάλες παραμορφώσεις. Παρατηρήθηκε ότι είναι αρχικά μεγαλύτερη, σχεδόν διπλάσια, στα δείγματα της κατηγορίας ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας, σε σύγκριση με αυτά της κανονικής λιποπεριεκτικότητας ($p < 0,05$). Ανάλογα αποτελέσματα με αυτά της παραμέτρου $\sigma_{app@1,2mm}$ προέκυψαν και για την παράμετρο $\sigma_{app@3min}$, η οποία παρουσίασε έντονη μείωση την 4^η εβδομάδα αποθήκευσης, ωστόσο στη συνέχεια παρέμεινε σχετικά σταθερή και στις δύο θερμοκρασίες αποθήκευσης για τα δείγματα και των δύο κατηγοριών. Υπήρξε εντονότερη ελάττωση της $\sigma_{app@3min}$ κατά την αποθήκευση των δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας από ότι στα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας και στις δύο θερμοκρασίες αποθήκευσης ($p < 0,05$). Η θερμοκρασία αποθήκευσης και των δύο κατηγοριών δειγμάτων δεν βρέθηκε να επηρεάζει την ελάττωση της $\sigma_{app@3min}$ ($p > 0,05$), καθώς προέκυψαν ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ των παραμέτρων $\sigma_{app@3min}$ στις δύο θερμοκρασίες αποθήκευσης για τα δείγματα κανονικής ($r = 0,969$) και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας ($r = 0,836$).

Το Σχ. 5.49 και το Σχ. 5.50 απεικονίζουν τη μεταβολή του συντελεστή ανάπτυξης τάσης, η_E^+ , των δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας, αντίστοιχα, μέχρι παραμόρφωση 80%, σε σχέση με τον ρυθμό διαξονικής παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}_b$, σε λογαριθμικές κλίμακες.

Σε όλες τις καμπύλες, είναι εμφανής μια αρχική απότομη αύξηση του η_E^+ , η οποία αντιστοιχεί στο καθεστώς μεταβατικής ροής, ακολουθούμενη από ένα σχεδόν απόλυτα γραμμικό τμήμα, που αντιστοιχεί στο καθεστώς συμπίεστης ροής. Τα γραμμικά τμήματα των καμπυλών παρέμειναν σχεδόν οριζόντια, όπου ο η_E^+ γίνεται ανεξάρτητος από τον $\dot{\epsilon}_b$, το οποίο είναι ενδεικτικό της έλλειψης έντονης διατμητικής λέπτυνσης στα δείγματα και των δύο κατηγοριών καθ' όλη τη διάρκεια της αποθήκευσης, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία. Από την κλίση αυτού του τμήματος προσδιορίστηκε ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς, n , με απλή γραμμική παλινδρόμηση (Campanella & Peleg, 2002).



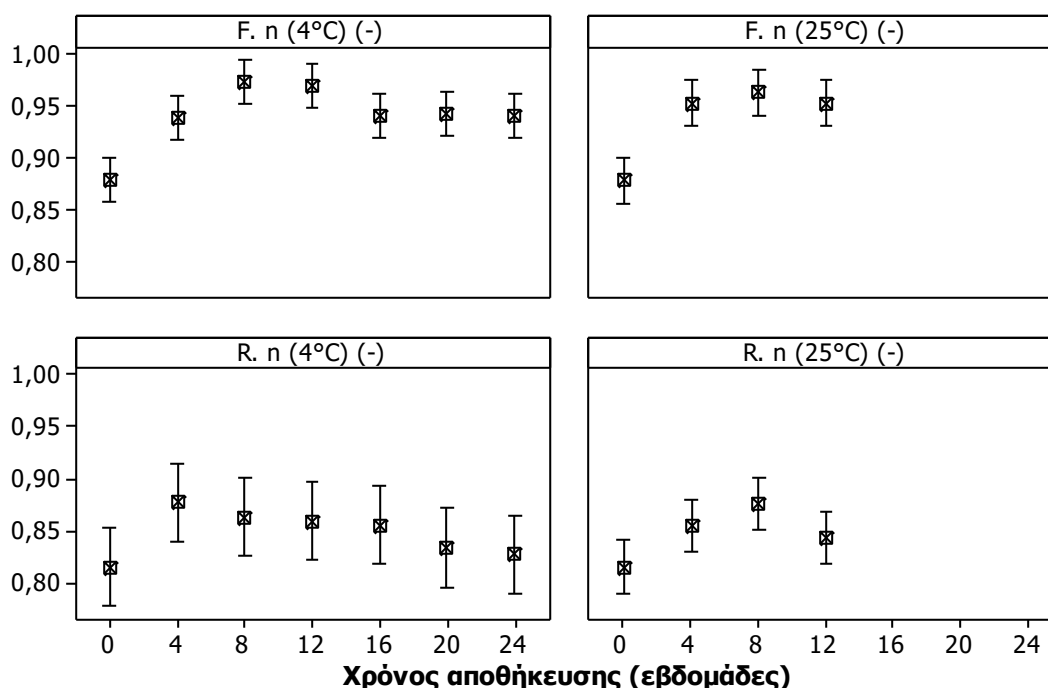
Σχ. 5.49. Μεταβολή κατά τη διάρκεια αποθήκευσης α) στους 4°C και β) στους 25°C του συντελεστή ανάπτυξης τάσης, η_E^+ , των δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας κατά τη λιπαινόμενη συμπίεστη ροή (συμπίεση μέχρι παραμόρφωση 80% με ταχύτητα 6 mm/min), σε σχέση με το ρυθμό διαξονικής παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}_b$. Οι τιμές των καμπυλών αποτελούν τους μέσους όρους έξι (6) επαναλήψεων.



Σχ. 5.50. Μεταβολή κατά τη διάρκεια αποθήκευσης α) στους 4°C και β) στους 25°C του συντελεστή ανάπτυξης τάσης, η_E^+ , των δειγμάτων ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας κατά τη λιπαινόμενη συμπίεσή ροή (συμπίεση μέχρι παραμόρφωση 80% με ταχύτητα 6 mm/min), σε σχέση με το ρυθμό διαξονικής παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}_b$. Οι τιμές των καμπυλών αποτελούν τους μέσους όρους έξι (6) επαναλήψεων.

Στο Σχ. 5.51 παρουσιάζεται ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς, n , των δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας, σε σχέση με τη θερμοκρασία και το χρόνο αποθήκευσης. Από το Σχ. 5.51 προκύπτει ότι στην αρχή της αποθήκευσης τα δείγματα κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας ήταν ελαφρώς ψευδοπλαστικά ($n < 1$). Τα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας ήταν ελαφρώς περισσότερο ψευδοπλαστικά ($p < 0,05$), κάτι που οφείλεται στο υψηλότερο πρωτεϊνικό περιεχόμενο. Η εντονότερη ψευδοπλαστικότητα των δειγμάτων ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας υποδεικνύει ότι είχαν ελαφρώς αυξημένα χαρακτηριστικά διατμητικής λέπτυνσης, επομένως φαίνεται ότι έλαβε χώρα ελαφρώς εντονότερη δομική διάσπαση. Αυτή είναι αποτέλεσμα της χωρικής ανακατανομής των σωματιδίων κατά το πεδίο διάτμησης και της ευθυγράμμισής τους με το

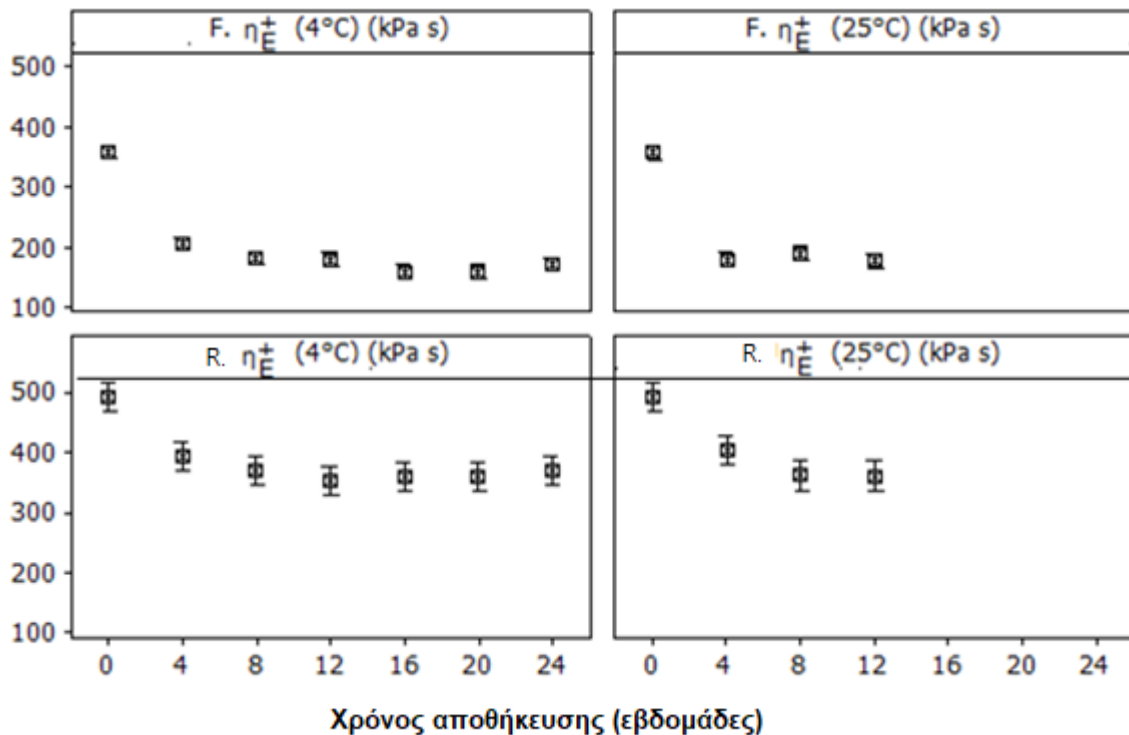
πεδίο ροής ή της παραμόρφωσης και διάσπασης των πρωτεϊνικών συσσωματωμάτων (Moakes et al., 2015). Ο δείκτης n των δειγμάτων ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας αυξήθηκε ελαφρώς μόνο κατά την 8^η εβδομάδα αποθήκευσης στους 25°C και πιθανώς σχετίζεται με την αυξημένη μοριακή ευελιξία και κινητικότητα των πρωτεϊνικών μορίων (Zhou et al., 2008) και τις αυξημένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους.



Σχ. 5.51. Μεταβολή του δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς, n , των δειγμάτων κανονικής (F) και ελαττωμένης (R) λιποπεριεκτικότητας, σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης στους 4 και 25°C (μέσοι όροι έξι επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασιζόμενα στην κοινή διακύμανση της ANOVA).

Για τα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας, παρατηρήθηκε μικρή αύξηση του δείκτη n κατά την 4^η εβδομάδα αποθήκευσης και μετέπειτα και στις δύο θερμοκρασίες αποθήκευσης, οπότε τα δείγματα έγιναν ελαφρώς λιγότερο ψευδοπλαστικά ($p < 0,05$). Η ελάττωση της ψευδοπλαστικότητας κατά τις πρώτες εβδομάδες αποθήκευσης συνδέεται με την ελάττωση του ιξώδους των δειγμάτων, το οποίο φαίνεται ότι συνοδεύεται από ελαττωμένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πρωτεϊνικών συσσωματωμάτων, αλλά και των λιποσφαιρίων (Floury et al., 2000). Έχει αναφερθεί ότι υδατικά διαλύματα του κόμμεος γκουάρ κατά τη διάρκεια αποθήκευσης 3 εβδομάδων παρουσιάζουν συνεχόμενη ελάττωση του ιξώδους, που λαμβάνει χώρα λόγω υδρόλυσης του πολυσακχαρίτη. Αντίθετα, παρουσίασαν πολύ μικρή ελάττωση του δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς (Chenlo et al., 2010). Επομένως, η παρατηρούμενη αύξηση του δείκτη n στα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών κατά την αποθήκευση θα πρέπει να αποδοθεί στις μεταβολές που υφίσταται το πρωτεϊνικό πλέγμα και η λιπαρή φάση κατά την αποθήκευση και όχι σε μεταβολές του πολυσακχαρίτη.

Για το χαρακτηρισμό του ιξώδους χαρακτήρα των δειγμάτων, προσδιορίστηκαν οι τιμές του η_E^+ στο τέλος της συμπίεσης ($\dot{\epsilon}_b = 0,045 \text{ s}^{-1}$) που παρουσιάζονται στο Σχ. 5.52. Οι τιμές του η_E^+ κατά την αποθήκευση ελαττώθηκαν στα δείγματα κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας από 358 έως 171 kPa·s και από 493 έως 353 kPa·s, αντίστοιχα. Κατ' αντιστοιχία με τη φαινομενική τάση στο 80%, $\sigma_{app@1,2mm}$, η ελάττωση του η_E^+ ήταν ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία αποθήκευσης ($p > 0,05$) και ήταν εντονότερη στα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας ($p < 0,05$). Καθώς ο η_E^+ εκφράζει το εκτατό ιξώδες, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης τα δείγματα και των δύο κατηγοριών έγιναν λιγότερο ιξώδη, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία αποθήκευσης.



Σχ. 5.52. Μεταβολή του συντελεστή ανάπτυξης τάσης, η_E^+ , σε ρυθμό διαξονικής παραμόρφωσης $0,045 \text{ s}^{-1}$, των δειγμάτων κανονικής (F) και ελαττωμένης (R) λιποπεριεκτικότητας, σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης στους 4 και 25°C (μέσοι όροι έξι επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασισμένα στην κοινή διακύμανση της ANOVA).

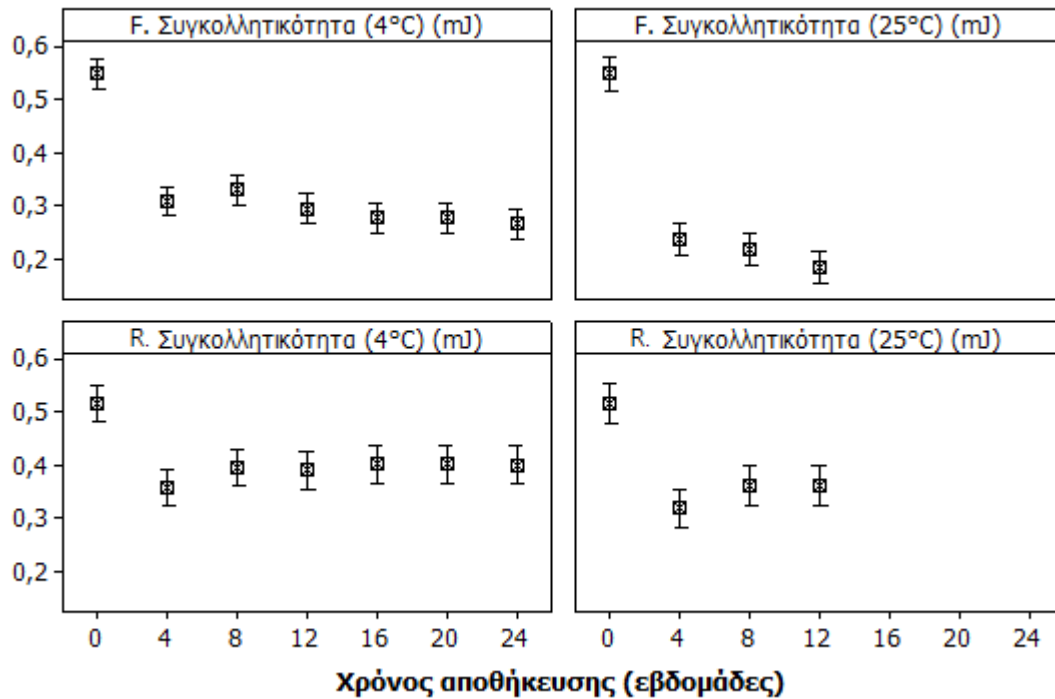
5.4.4.2. Ιδιότητες υφής

Τα αποτελέσματα συγκολλητικότητας και δύναμης συγκόλλησης που προέκυψαν από τη δοκιμή διείδυσης και των δύο κατηγοριών δειγμάτων σε σχέση με το χρόνο και τη θερμοκρασία αποθήκευσης παρουσιάζονται στο Σχ. 5.53.

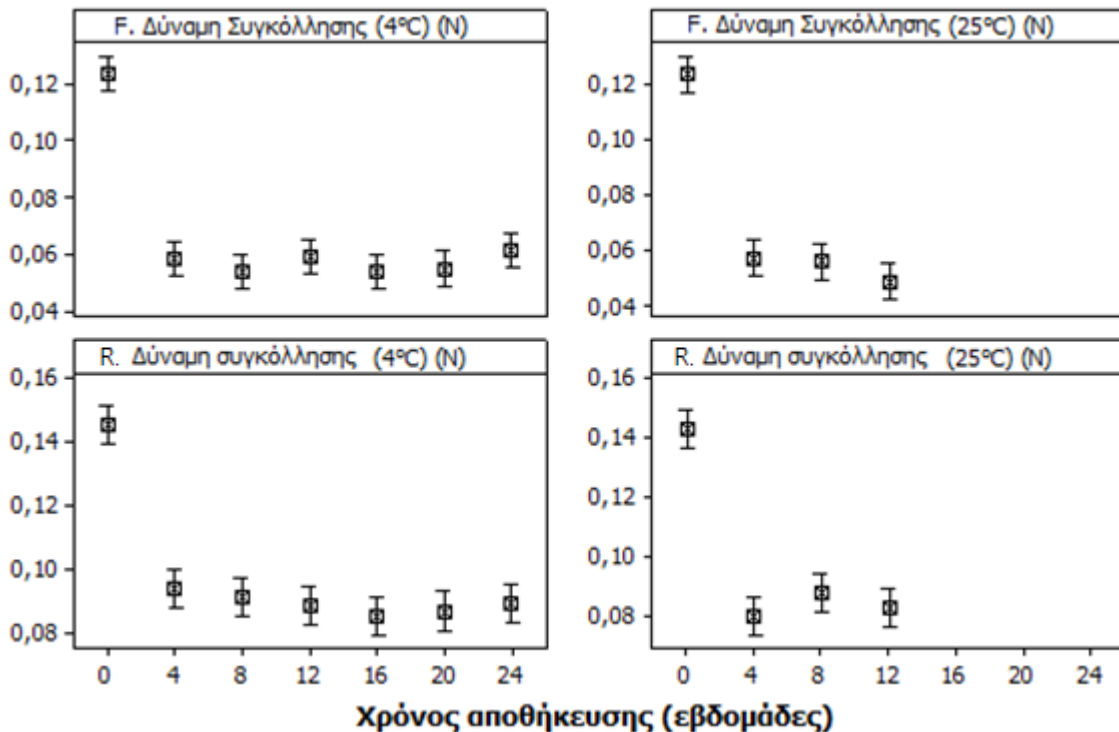
Η συγκολλητικότητα αρχικά ήταν σχεδόν όμοια και για τις δύο κατηγορίες δειγμάτων. Η συγκολλητικότητα και η δύναμη συγκόλλησης ήταν ελαφρώς μεγαλύτερες στα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας από ότι στα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και στις δύο θερμοκρασίες ($p < 0,05$), λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας αυτών σε υγρασία και πρωτεΐνες (Lesme et al., 2019, Adhikari et al., 2001). Στα δείγματα και των δύο κατηγοριών, η συγκολλητικότητα και η δύναμη

συγκόλλησης παρουσίασαν έντονη μείωση κατά την 4^η εβδομάδα αποθήκευσης, ωστόσο στη συνέχεια παρέμειναν σταθερές και στις δύο θερμοκρασίες αποθήκευσης.

α)



β)



Σχ. 5.53. Μεταβολή της α) συγκολλητικότητας και της β) δύναμης συγκόλλησης των δειγμάτων κανονικής (F) και ελαττωμένης (R) λιποπεριεκτικότητας κατά τη δοκιμή διείδυσης σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης στους 4 και 25°C (μέσοι όροι εννέα επαναλήψεων και 95% όρια εμπιστοσύνης βασιζόμενα στην κοινή διακύμανση της ANOVA). Σημειώνεται ότι οι κλίμακες κρατήθηκαν τέτοιες ώστε να αποδώσουν τις μεταβολές κάθε παραμέτρου.

Τα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας είχαν εντονότερη ελάττωση της συγκολλητικότητας από ότι τα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας μόνο κατά την αποθήκευση στους 25°C ($p < 0,05$). Τα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας φαίνεται ότι διατήρησαν περισσότερο τις ιδιότητες συνοχής τους κατά την αποθήκευση, γεγονός που έγινε φανερό και από τη σταθερότητα που παρουσίασε το μέτρο ελαστικότητας (Σχ. 5.46). Προέκυψαν ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ της συγκολλητικότητας στις δύο θερμοκρασίες αποθήκευσης για τα δείγματα κανονικής ($r = 0,972$) και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας ($r = 0,851$).

Η ελάττωση της δύναμης συγκόλλησης στα δείγματα και των δύο κατηγοριών δεν επηρεάστηκε από τη θερμοκρασία αποθήκευσης ($p > 0,05$) και η ελάττωση αυτή δεν διέφερε μεταξύ των κατηγοριών δειγμάτων και στις δύο θερμοκρασίες αποθήκευσης ($p > 0,05$). Προέκυψαν ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ της δύναμης συγκόλλησης στις δύο θερμοκρασίες αποθήκευσης για τα δείγματα κανονικής ($r = 0,958$) και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας ($r = 0,942$).

Η συγκολλητικότητα και δύναμη συγκόλλησης είχαν ισχυρή συσχέτιση μεταξύ τους και στις δύο θερμοκρασίες αποθήκευσης και για τις δύο κατηγορίες δειγμάτων ($r = 0,769$ έως $0,985$). Αυτό δείχνει ότι η συγκολλητικότητα και η δύναμη συγκόλλησης είχαν ανάλογη μεταβολή και επηρεάστηκαν από τους ίδιους παράγοντες.

Η συγκολλητικότητα επηρεάζεται από το είδος και τη διαμόρφωση των πρωτεϊνών. Όσο αυξάνεται ο χρόνος αποθήκευσης, οι πρωτεΐνες ορού συσσωματώνονται, πιθανώς μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων. Αυτό δεν συνεπάγεται απαραίτητα την αύξηση του μεγέθους των πρωτεϊνικών συσσωματωμάτων, αλλά από την αύξηση του δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς, n (Σχ. 5.51) φαίνεται ότι επηρεάζεται η συνοχή τους. Η αυξανόμενη ανομοιογένεια των συστημάτων με την πάροδο του χρόνου θα προκαλεί ελάττωση της συνοχής τους και κατά συνέπεια της συγκολλητικότητας. Επίσης, με τον παραπάνω τρόπο, ο υδρόφοβος χαρακτήρας του πρωτεϊνικού πλέγματος ελαττώνεται, λόγω των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων των πρωτεϊνών μεταξύ τους, γεγονός που οδηγεί σε ελαττωμένη συγκολλητικότητα (Michalski et al., 1997). Η εντονότερη επίδραση της αυξημένης θερμοκρασίας αποθήκευσης στην ελάττωση της συγκολλητικότητας των δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας μπορεί να αιτιολογηθεί από το ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αυξημένη μοριακή ευελιξία και κινητικότητα των πρωτεϊνικών μορίων και αυξημένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Έχει αναφερθεί ότι οι αλληλεπιδράσεις αυτές, όταν οδηγούν σε διαχωρισμένα πρωτεϊνικά συσσωματώματα και δεν συνοδεύονται από αύξηση στη συνδεσιμότητα των πρωτεϊνικών συσσωματωμάτων, δεν προκαλούν μεταβολές στη σκληρότητα πηκτών πρωτεϊνών ορού (Zhou et al., 2008).

Σε δείγματα τυριού κρέμα με προσθήκη πολυσακχαρίτη, η συγκολλητικότητα και δύναμη συγκόλλησης επίσης βρέθηκαν να είναι ελαττωμένες όσο ελαττωνόταν η υγρασία και όσο αυξάνονταν οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πρωτεϊνών. Τα δείγματα με ελαττωμένες τις παραπάνω παραμέτρους βρέθηκε ότι είχαν λιγότερο ισχυρό πρωτεϊνικό πλέγμα (Bemer et al., 2016). Επίσης, μείωση της δύναμης συγκόλλησης, καθώς και της σκληρότητας, έχει παρατηρηθεί σε δείγματα ανακατεργασμένων τυριών με προσθήκη σωματιδιακών πρωτεϊνών ορού που ήταν αποθηκευμένα επί 3 μήνες (Tamime et al., 1999).

5.4.5. Επίδραση αποθήκευσης στα μικροβιολογικά χαρακτηριστικά δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας

Τα μικροβιολογικά χαρακτηριστικά που μελετήθηκαν ήταν η ολική μεσόφιλη χλωρίδα, *ΟΜΧ*, και οι πληθυσμοί ζυμών-μυκήτων, κολοβακτηριδίων, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, θειοαναγωγικών κλωστριδίων, *Listeria spp.*, *Listeria monocytogenes* και *Salmonella*. Στον Πίνακα 5.19 παρουσιάζεται η ολική μεσόφιλη χλωρίδα, *ΟΜΧ* (cfu/g), των δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας, σε σχέση με τη θερμοκρασία και το χρόνο αποθήκευσης. Τα δείγματα και των δύο κατηγοριών που ήταν αποθηκευμένα στους 25°C δεν αλλοιώθηκαν μέχρι τις 12 εβδομάδες αποθήκευσης, αφού τα όρια αυτά είναι χαμηλότερα του ορίου 10^5 cfu/g που χρησιμοποιείται ως κριτήριο οριακά αποδεκτής ποιότητας στις βιομηχανίες. Κατά τη 12^η εβδομάδα αποθήκευσης στους 25°C, η *ΟΜΧ* στα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας αυξήθηκε από <10 σε $5,5 \times 10^3$ cfu/g, ενώ στα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας αυξήθηκε από <10 σε 110 cfu/g. Πράγματι, τα αποτελέσματα της ανάλυσης διακύμανσης δύο παραγόντων για τους τρεις πρώτους μήνες αποθήκευσης έδειξε ότι υπήρχε αλληλεπίδραση μεταξύ των παραγόντων «θερμοκρασία» και «χρόνος αποθήκευσης» ($p < 0,05$) για τα δείγματα και των δύο κατηγοριών και ότι η αύξηση της *ΟΜΧ* ήταν εντονότερη στους 25°C. Η εντονότερη αύξηση της *ΟΜΧ* στα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας στο τέλος της αποθήκευσης στους 25°C σε σχέση με αυτήν των δειγμάτων ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας δείχνει την προστατευτική δράση του λίπους στους μικροοργανισμούς. Το παραπάνω έχει αναφερθεί ότι παρατηρείται σε τρόφιμα με υψηλή λιποπεριεκτικότητα (Glass et al., 1998, Δεληγκάρης, 1997). Ισχυρή θετική συσχέτιση μεταξύ της *ΟΜΧ* στις δύο θερμοκρασίες αποθήκευσης προέκυψε μόνο για τα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας ($r = 0,869$).

Πίνακας 5.19. Πληθυσμός *ΟΜΧ* και ζυμών-μυκήτων (cfu/g) στα δείγματα κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας, σε σχέση με τη θερμοκρασία και το χρόνο αποθήκευσης.

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος αποθήκευσης (εβδομάδες)	Κανονικής λιποπεριεκτικότητας		Ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας	
		ΟΜΧ (cfu/g)	Ζύμες-Μύκητες (cfu/g)	ΟΜΧ (cfu/g)	Ζύμες-Μύκητες (cfu/g)
4	0	<10 ± 0,0	<10	<10 ± 0,0	<10
	4	40 ± 7,1	<10	25 ± 7,1	<10
	8	45 ± 7,1	<10	45 ± 7,1	10
	12	60 ± 7,1	<10	45 ± 7,1	10
	16	75 ± 7,1	<10	55 ± 7,1	10
	20	75 ± 7,1	<10	55 ± 7,1	30
	24	80 ± 7,1	<10	65 ± 7,1	30
25	0	<10 ± 0,0	<10	<10 ± 0,0	<10
	4	50 ± 14,1	10	25 ± 7,1	10
	8	60 ± 14,1	10	65 ± 7,1	30
	12	5.500 ± 707,1	10	110 ± 7,1	120

Τα αποτελέσματα σχετικά με τον πληθυσμό ζυμών-μυκήτων των δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας σε σχέση με το χρόνο και τη θερμοκρασία αποθήκευσης παρουσιάζονται επίσης στον Πίνακα 5.19. Παρατηρήθηκε ότι ο πληθυσμός ζυμών-μυκήτων για τα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας παρέμεινε σταθερός και στις δύο θερμοκρασίες αποθήκευσης. Ο πληθυσμός ζυμών-μυκήτων για τα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας αυξήθηκε σε μικρό βαθμό κατά την αποθήκευση στους 4°C, ενώ πιο έντονη αυξητική πορεία παρουσίασαν τα δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους 25°C. Τα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας κατά την 12^η εβδομάδα αποθήκευσης περιείχαν πληθυσμό ζυμών-μυκήτων ίσο με 120 cfu/g. Η εντονότερη αύξηση του πληθυσμού ζυμών-μυκήτων στα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας οφείλεται στα αυξημένα ποσοστά υγρασίας των δειγμάτων αυτών, η οποία υποβοηθά την ανάπτυξή τους (Murcia et al., 2003), κάτι που φαίνεται ότι εντάθηκε στην αυξημένη θερμοκρασία αποθήκευσης. Έχει αναφερθεί ότι σε ανακατεργασμένα τυριά ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας η μικροβιακή σταθερότητα επηρεάζεται αρνητικά, επειδή το ποσοστό του νερού είναι αυξημένο (Lund et al., 2000).

Ο προσδιορισμός κολοβακτηριδίων, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* και θειοαναγωγικών κλωστριδίων είχε αποτέλεσμα <10 cfu/g, σε όλες τις θερμοκρασίες και εβδομάδες αποθήκευσης. Έχει βρεθεί σε ανακατεργασμένα επαλειφόμενα τυριά ότι ο *Staphylococcus aureus* αναπτύσσεται σε θερμοκρασία 30°C, αλλά η ανάπτυξή του αναστέλλεται πλήρως σε θερμοκρασία 4-8°C. Επιπροσθέτως, η αποθήκευση στους 20°C είχε ανασταλτική επίδραση στην ανάπτυξη του *Staphylococcus aureus*, η οποία μετά από 11 ημέρες επώασης είχε βρεθεί να είναι ίση με έναν μόνο λογαριθμικό κύκλο (Magrini et al., 1983). Οι προσδιορισμοί για *Listeria* spp., *Listeria monocytogenes* και *Salmonella* έδειξαν απουσία των μικροοργανισμών αυτών σε όλες τις θερμοκρασίες και εβδομάδες αποθήκευσης (0 cfu/25g).

5.4.6. Συσχετίσεις παραμέτρων κατά την αποθήκευση

Προέκυψαν ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ των παραμέτρων των δοκιμών διείδυσης και λιπαινόμενης συμπιεστής ροής, οι συντελεστές, r , των οποίων φαίνονται στον Πίνακα 5.20. Η συγκολλητικότητα και η δύναμη συγκόλλησης είχαν ισχυρή συσχέτιση με τη φαινομενική τάση στο τέλος της συμπίεσης, $\sigma_{app@1,2mm}$, και κατά συνέπεια με το συντελεστή ανάπτυξης τάσης, η_E^+ ($r = 0,751$ έως $0,924$). Ισχυρότερες συσχετίσεις προέκυψαν κατά την αποθήκευση στους 25°C των δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας. Σε συμφωνία με τα ανωτέρω, έχει βρεθεί ότι η δύναμη συγκόλλησης είναι ανάλογη του ιξώδους δειγμάτων σιροπιού (Adhikari et al., 2001), καθώς και ότι δείγματα διαφόρων φυσικών τυριών, ανακατεργασμένων τυριών και δειγμάτων τυριών απομίμησης με υψηλή δύναμη συγκόλλησης είχαν αυξημένη σκληρότητα (Fritzen-Freire et al., 2013, Liu et al., 2007, Tamime et al., 1999). Επιπροσθέτως, δείγματα τυριού κρέμα με προσθήκη πολυσακχαρίτη που είχαν χαμηλή συγκολλητικότητα και δύναμη συγκόλλησης βρέθηκε ότι είχαν λιγότερο ισχυρό πρωτεϊνικό πλέγμα (Bemer et al., 2016).

Πίνακας 5.20. Στατιστικά σημαντικοί ($p < 0,05$) συντελεστές συσχέτισης, r , των παραμέτρων λιπαινόμενης συμπίεστης ροής και δοκιμής διείδυσης κατά την αποθήκευση των δειγμάτων κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας στους 4 και 25°C.

Παράμετροι λιπαινόμενης συμπίεστης ροής	Παράμετροι δοκιμής διείδυσης			
	Συγκολλητικότητα (mJ)	Δύναμη συγκόλλησης (N)	Συγκολλητικότητα (mJ)	Δύναμη συγκόλλησης (N)
	Κανονικής λιποπεριεκτικότητας (4°C)		Ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας (4°C)	
E (kPa)	0,779	0,766		
$\sigma_{app@1,2mm}$ (kPa)	0,870	0,909	0,539	0,774
n	-0,472	-0,600		
η_E^+	0,873	0,911	0,544	0,776
$\sigma_{app@3min}$ (kPa)	0,857	0,905	0,501	0,719
	Κανονικής λιποπεριεκτικότητας (25°C)		Ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας (25°C)	
E (kPa)	0,852	0,819		
$\sigma_{app@1,2mm}$ (kPa)	0,913	0,922	0,541	0,751
n	-0,704	-0,733		
η_E^+	0,916	0,924	0,549	0,752
$\sigma_{app@3min}$ (kPa)	0,904	0,918	0,600	0,752

Λιπαινόμενη συμπίεστη ροή

E : Μέτρο ελαστικότητας (Cavallieri & Cunha, 2009), $\sigma_{app@1,2mm}$: Φαινομενική τάση στο τέλος της συμπίεσης (στα 1,2 mm), $\sigma_{app@3min}$: Φαινομενική τάση στο τέλος της χαλάρωσης, έπειτα από 3 min (Corradini & Peleg, 2005), n : Δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς (Campanella & Peleg, 2002), η_E^+ : Συντελεστής ανάπτυξης τάσης (Shukla et al., 1995)

Διείδυση

Συγκολλητικότητα και δύναμη συγκόλλησης (Strohmaier et al., 1992)

Σχετικά με τις άλλες φυσικοχημικές παραμέτρους, κατά την αποθήκευση των δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας στους 4°C προέκυψαν ισχυρές θετικές συσχετίσεις της απελευθέρωσης λίπους με τη διάμετρο λιποσφαιρίων $d_{0.9}$ ($r = 0,775$) και με το δείκτη διασποράς, $span$ ($r = 0,750$). Τα ανωτέρω δείχνουν ότι η αύξηση της απελευθέρωσης λίπους συνοδευόταν από ταυτόχρονη αύξηση τόσο του μεγέθους των μεγαλύτερων λιποσφαιρίων όσο και του χαρακτήρα πολυδιασποράς των γαλακτωμάτων. Επομένως, προέκυψε ότι, κατά την αποθήκευση υπό ψύξη, η αποσταθεροποίηση των γαλακτωμάτων και η συγχώνευση των λιποσφαιρίων σε μεγαλύτερα μεγέθη υποβοήθησε την απελευθέρωση λίπους από τα ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος με κανονική λιποπεριεκτικότητα. Τα λιποσφαίρια μέσω της συγχώνευσής τους οδηγούν σε αυξημένη απελευθέρωση λίπους από τα δείγματα, καθώς μεγαλύτερα λιποσφαίρια διαρρηγνύονται με μικρότερη πίεση και είναι πιθανότερο να οδηγήσουν σε απελευθέρωση λίπους (Everett & Auty, 2008). Σε συμφωνία με τα ανωτέρω, σε δείγματα τυριού Mozzarella αναφέρθηκε ότι η συσσωμάτωση των λιποσφαιρίων οδήγησε σε αύξηση της απελευθέρωσης λίπους (Rudan et al., 1998).

Κατά την αποθήκευση των δειγμάτων κανονικής λιποπεριεκτικότητας στους 25°C προέκυψαν ισχυρές αρνητικές συσχετίσεις της απελευθέρωσης λίπους με τις φαινομενικές τάσεις $\sigma_{app@1,2mm}$ και $\sigma_{app@3min}$ ($r = -0,776$ και $r = -0,762$, αντίστοιχα), το συντελεστή ανάπτυξης τάσης, η_E^+ ($r = -0,773$), τη συγκολλητικότητα ($r = -0,750$) και τη δύναμη συγκόλλησης ($r = -0,742$). Αντίθετα, προέκυψε ισχυρή θετική συσχέτιση της απελευθέρωσης λίπους με το δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς, n ($r = 0,771$). Τα ανωτέρω υποδεικνύουν ότι στην περίπτωση των δειγμάτων με αυξημένη λιποπεριεκτικότητα, οι μεταβολές που σχετίζονται με την απελευθέρωση λίπους οδήγησαν σε αύξηση του νευτώνειου χαρακτήρα και προκάλεσαν ελάττωση στις ρεολογικές ιδιότητες και ιδιότητες υφής των ανακατεργασμένων τυριών κατά την αποθήκευση σε αυξημένη θερμοκρασία. Η απελευθέρωση λίπους πιθανώς να αφορά σε μεγάλο ποσοστό το σχηματισμένο ελεύθερο λίπος, το οποίο είναι νευτώνειο και μπορεί να αποτελέσει σημείο συγκέντρωσης τάσης (Rudan et al., 1998) αποδυναμώνοντας τη συνδεσιμότητα του πρωτεϊνικού πλέγματος.

Κατά την αποθήκευση των δειγμάτων ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας στους 25°C προέκυψε ισχυρή αρνητική συσχέτιση του δείκτη διασποράς λιποσφαιρίων, s_{pan} , με τη δύναμη συγκόλλησης ($r = -0,727$). Αυτό δείχνει ότι τα δείγματα που είχαν κατανομή λιποσφαιρίων με αυξημένη πολυδιασπορά είχαν ελαττωμένη δύναμη συγκόλλησης, που πιθανώς να οφείλεται στην ελάττωση της επιφανειακής υδροφοβικότητας των λιποσφαιρίων με την πάροδο του χρόνου αποθήκευσης.

5.4.7. Συνοπτική οικονομοτεχνική μελέτη

Τα προτεινόμενα στην παρούσα εργασία ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος μπορούν να θεωρηθούν ως προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, κυρίως λόγω της χρησιμοποίησης φθηνής πρώτης ύλης.

Πράγματι, η παραγωγή των προϊόντων αυτών στηρίζεται στην αξιοποίηση του ορού γάλακτος, που αποτελεί ακόμη και σήμερα το κύριο υποπροϊόν της βιομηχανίας τυροκομίας, όπως ήδη αναφέρθηκε στην Εισαγωγή. Ο ορός γάλακτος έχει μηδενικό κόστος για τις επιχειρήσεις που θα επιλέξουν να τον αξιοποιήσουν ή να τον συγκεντρώσουν από άλλες. Επιπροσθέτως, το κόστος διάθεσης του ορού γάλακτος είναι ένας παράγοντας οικονομικής επιβάρυνσης για τις μικρές και μεσαίες επιχειρήσεις. Με την παραγωγή ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος θα δοθεί η δυνατότητα στις επιχειρήσεις να παράξουν νέα προϊόντα με οικονομικά αποδοτικότερο τρόπο.

Στην ιδιαίτερη περίπτωση προμήθειας της Μυζήθρας ως πρώτης ύλης, μπορεί να υπολογιστεί το κόστος αγοράς των πρώτων υλών. Η τιμή πώλησης της Μυζήθρας (λιποπεριεκτικότητα 16% w/w) είναι 1,6 €/kg και της κρέμας γάλακτος (λιποπεριεκτικότητα 50% w/w) είναι 2,7 €/kg (ΝΕΟΓΑΛ, 2019). Το κόστος αγοράς πρώτων υλών, για τα ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος ελαττωμένης και κανονικής λιποπεριεκτικότητας της παρούσας μελέτης, θα ισούται με $\approx 1,7$ και 2,0 €/kg, αντίστοιχα. Το τελικό κόστος παραγωγής των προϊόντων θα προκύπτει μετά την πρόσθεση του άμεσου κόστους (λειτουργίας και εργατικών) και των γενικών βιομηχανικών εξόδων (Δημοπούλου-Δημάκη, 2002), τα οποία ποικίλουν ανάλογα με το είδος της επιχείρησης.

Εφόσον η επιχείρηση θα είναι ήδη στελεχωμένη με προσωπικό και έχει επενδύσει στον αρχικό εξοπλισμό, το άμεσο κόστος θα είναι χαμηλό. Ο λόγος είναι ότι για την παραγωγή ≈ 1000 kg προϊόντος/ημέρα απαιτείται η λειτουργία τριών συσκευών (ενός μύλου κολλοειδών, ενός αναμίκτη-παστεριωτήρα και μιας γεμιστικής μηχανής) και τέσσερα άτομα εργατικού προσωπικού. Αν για τον υπολογισμό του τελικού κόστους παραγωγής προϊόντος οριστεί συντελεστής 35% επί του κόστους αγοράς πρώτων υλών (Δημοπούλου-Δημάκη, 2002), για τα προϊόντα ελαττωμένης και κανονικής λιποπεριεκτικότητας της παρούσας μελέτης προκύπτει τελικό κόστος ίσο με 2,3 και 2,7 €/kg, αντίστοιχα. Εφόσον μια ανταγωνιστική τιμή λιανική πώλησης των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος θα είναι ίση με 9,5 €/kg, είναι εμφανές ότι τα καινοτόμα αυτά γαλακτοκομικά προϊόντα αποτελούν προϊόντα με υψηλή προστιθέμενη αξία.

Στην περίπτωση αξιοποίησης της Μυζήθρας που ήδη παράγεται από τις επιχειρήσεις, η υψηλή προστιθέμενη αξία των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος έγκειται στο ότι τα καινοτόμα αυτά προϊόντα θα έχουν ακόμη χαμηλότερο τελικό κόστος παραγωγής.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παρούσα εργασία προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα, ανά εξεταζόμενη ενότητα:

A. Επίδραση είδους σταθεροποιητή στις ιδιότητες ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος

- Το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή (ξανθάνη, κόμμι γκουάρ, κόμμι χαρουπιού, κ-καραγενάνη) επηρέασε τις φυσικοχημικές, ρεολογικές και οργανοληπτικές ιδιότητες, καθώς και τις ιδιότητες υφής των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος (ομάδα PWC).
- Το χρώμα των δειγμάτων PWC δεν επηρεάστηκε έντονα από το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή. Όλα τα δείγματα είχαν αυξημένη φωτεινότητα (συντεταγμένη L^* : 90,2 έως 91,8), κιτρινωπή απόχρωση (συντεταγμένη b^* : 6,2 έως 7,2) και ελαφρά πρασινωπή απόχρωση (συντεταγμένη a^* : -1,7 έως -1,1), μη αντιληπτή οργανοληπτικά.
- Στην ομάδα PWC, το δείγμα με ξανθάνη (X) είχε τις μεγαλύτερες τιμές μέσου μεγέθους λιποσφαιρίων, d_{43} , ενώ το δείγμα με κ-καραγενάνη και κόμμι χαρουπιού (C/L) τις μικρότερες.
- Από τη σύγκριση των ρεολογικών ιδιοτήτων των δειγμάτων της ομάδας PWC, προέκυψε ότι τα δείγματα με ξανθάνη ή κόμμι γκουάρ και χαρουπιού μεμονωμένα (δείγματα X, G, L, αντίστοιχα) είχαν χαμηλές τιμές σκληρότητας σε παραμόρφωση 25%, $H_{25\%}$, φαινομενικής τάσης συμπίεσης, $\sigma_{app@2mm}$, φαινομενικής τάσης χαλάρωσης, $\sigma_{app@3min}$, συντελεστή ανάπτυξης τάσης, η_E^+ , καθώς και υψηλές τιμές δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς, n . Τα δείγματα αυτά αξιολογήθηκαν από τους δοκιμαστές ως λιγότερο σκληρά, με περισσότερο λεία και κολλώδη υφή και μεγαλύτερη επαλειψιμότητα, ενώ βαθμολογήθηκαν ως περισσότερο αποδεκτά ως προς τη γεύση και το άρωμα, καθώς και την υφή.
- Η ξανθάνη και η κ-καραγενάνη είχαν συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις με το κόμμι χαρουπιού, οι οποίες έγιναν έκδηλες στα δείγματα PWC (δείγματα X/L και C/L, αντίστοιχα). Τα δείγματα αυτά παρουσίασαν υψηλή τάση θραύσης, σ_f , υψηλή παραμόρφωση κατά τη θραύση, ε_f , τις υψηλότερες τιμές $\sigma_{app@2mm}$ και $\sigma_{app@3min}$ και τις χαμηλότερες τιμές n . Κατά τις οργανοληπτικές δοκιμές, αξιολογήθηκαν ως τα πιο σκληρά και τα λιγότερο λιπαρά, κολλώδη, λεία και επαλείψιμα, ενώ βαθμολογήθηκαν ως μη αποδεκτά ως προς τη γεύση και το άρωμα, καθώς και την υφή.
- Στα δείγματα όπου οι γαλακτομαννάνες είχαν εν μέρει υποκατασταθεί από την ξανθάνη και την κ-καραγενάνη (X/G, X/L και C/G, C/L, αντίστοιχα) παρουσιάστηκε αύξηση του ψευδοπλαστικού χαρακτήρα.
- Το δείγμα με κ-καραγενάνη (C) είχε χαμηλή τιμή ε_f και αξιολογήθηκε ως σκληρό, με ελαττωμένη επαλειψιμότητα, ενώ έλαβε χαμηλή βαθμολογία ως προς τη γεύση και το άρωμα, την υφή και τη συνολική αποδοχή.
- Το δείγμα με κ-καραγενάνη και κόμμι γκουάρ (C/G) είχε τη χαμηλότερη τιμή σ_f και επίσης χαμηλή τιμή ε_f . Το δείγμα C/G είχε την υψηλότερη απελευθέρωση λίπους, το οποίο είναι ενδεικτικό ασθενούς μακρομοριακού φράγματος ενάντια στη συγχώνευση των λιποσφαιρίων.
- Οι ρεολογικές ιδιότητες και ιδιότητες υφής των μειγμάτων της ξανθάνης με το κόμμι γκουάρ και την κ-καραγενάνη (δείγματα X/G και C/X, αντίστοιχα) ήταν συγκρίσιμες. Τα

δείγματα αυτά αξιολογήθηκαν ως λιγότερο λιπαρά και κολλώδη, αλλά με αυξημένη επαλειψιμότητα. Η μερική υποκατάσταση της κ-καραγενάνης με ξανθάνη ή κόμμι γκουάρ (δείγματα C/X, C/G) βρέθηκε ότι παράγει δείγματα με μειωμένη σκληρότητα, αλλά αυξημένη επαλειψιμότητα και λεία υφή.

- Η ανάλυση κατατομής υφής (TPA) έδειξε ότι η συγκολλητικότητα, A_3 , ελαττώθηκε στα δείγματα όπου είχαν προστεθεί μείγματα των σταθεροποιητών. Η A_3 γενικά ελαττωνόταν με την αύξηση παραμέτρων που σχετίζονται με τη σκληρότητα, καθώς και με την αύξηση της συνεκτικότητας (C).
- Το δείγμα X/G, καθώς και τα δείγματα G και L έλαβαν τις υψηλότερες βαθμολογίες ως προς τη συνολική αποδοχή.
- Η αποδοχή υφής είχε ισχυρή συσχέτιση με τη συνολική αποδοχή των δειγμάτων, γεγονός που δείχνει ότι η υφή ήταν πολύ σημαντική για την αποδοχή των δειγμάτων PWC από τους δοκιμαστές.
- Συγκεντρωτικά, παρατηρήθηκαν ομοιότητες στις ιδιότητες υφής και τις οργανοληπτικές ιδιότητες μεταξύ των δειγμάτων PWC που περιείχαν ξανθάνη ή γαλακτομαννάνες, καθώς και μεταξύ των δειγμάτων που περιείχαν κ-καραγενάνη μεμονωμένα και μείγματα του κόμμι χαρουπιού με τους ανιονικούς πολυσακχαρίτες. Το ανωτέρω δείχνει ότι μπορεί να προκύψει παρόμοια υφή σε επαλειφόμενα ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος με την προσθήκη διαφορετικών σταθεροποιητών, παρόλο που αυτά τα πολύπλοκα συστήματα εμπεριέχουν διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών τους.
- Το κόμμι γκουάρ επιλέχθηκε ως ο επικρατέστερος σταθεροποιητής για τις μελέτες σε επόμενα στάδια της έρευνας.

B. Επίδραση είδους σταθεροποιητή στις ιδιότητες συστημάτων διασποράς

- Τα δείγματα των ομάδων απλούστερων μικτών συστημάτων διασποράς, όπως οι πηκτές πρωτεϊνών ορού (SW), τα γαλακτώματα/πηκτές γαλακτωμάτων (SC) και οι πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού (SWC), είχαν παρόμοιο χρώμα με τα ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος (ομάδα PWC). Η προσθήκη σταθεροποιητών προκάλεσε ελάττωση της φωτεινότητας (συντεταγμένη L^*) στα δείγματα της ομάδας SW. Τις χαμηλότερες τιμές L^* παρουσίασαν τα δείγματα των ομάδων SWC και PWC με κ-καραγενάνη μεμονωμένα.
- Το μέσο μέγεθος λιποσφαιρίων, d_{43} , επηρεάστηκε από το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή σε όλες τις ομάδες δειγμάτων με κρέμα γάλακτος. Οι τιμές d_{43} της ομάδας SC είχαν ισχυρή αρνητική συσχέτιση με αυτές της ομάδας SWC, το οποίο υποδεικνύει ότι στην ομάδα SWC, η επίδραση των σταθεροποιητών ήταν ανταγωνιστική στη γαλακτωματοποίηση από τις πρωτεΐνες γάλακτος.
- Η ξανθάνη οδήγησε στο σχηματισμό μεγαλύτερων λιποσφαιρίων σε σχέση με τον άλλον ανιονικό πολυσακχαρίτη (κ-καραγενάνη) σε όλες τις ομάδες δειγμάτων (SC, SWC, PWC).
- Η απελευθέρωση λίπους επηρεάστηκε τόσο από το είδος του σταθεροποιητή όσο και από το είδος του συστήματος διασποράς. Ήταν υψηλότερη στα δείγματα της ομάδας SC, από ότι στα δείγματα της ομάδας SWC. Τα δείγματα G και L είχαν την υψηλότερη απελευθέρωση λίπους της ομάδας SC, ενώ τα δείγματα που περιείχαν ξανθάνη είχαν σχεδόν μηδενική απελευθέρωση λίπους στις ομάδες SC και SWC.

- Σχετικά με τα ρευστά/ημίρρευστα δείγματα των ομάδων S και SC, τα αιωρήματα (S) παρουσιάστηκαν περισσότερο λεπτόρρευστα και λιγότερο ψευδοπλαστικά από τα γαλακτώματα (SC). Μεγαλύτερα ιξώδη είχαν τα δείγματα με προσθήκη μείγματος ξανθάνης/κόμμεος γκουάρ (X/G), σε σχέση με τα δείγματα με προσθήκη των εν λόγω σταθεροποιητών μεμονωμένα, γεγονός που φανερώνει τη συνέργειά τους. Τα δείγματα X/G των δύο ομάδων S και SC παρουσίασαν θιξοτροπία και ψευδοπλαστικότητα. Η ξανθάνη έδωσε αιωρήματα (ομάδα S) και γαλακτώματα (ομάδα SC) με μεγαλύτερο συντελεστή συνεκτικότητας και εντονότερη ψευδοπλαστικότητα από ότι οι γαλακτομαννάνες.
- Όσον αφορά στις πηκτές που ήταν δυνατόν να μελετηθούν με δοκιμές συμπίεσης, τα δείγματα χωρίς σταθεροποιητή (-S) των ομάδων SW και SWC ήταν τα πιο ανομοιογενή δείγματα, με έντονη παρουσία συσσωματωμάτων πρωτεϊνών και συναίρεσης. Δεν παρουσίασαν σημείο θραύσης και ήταν από πιο μαλακά και εύκαμπτα δείγματα. Σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, τα δείγματα -S είχαν χαμηλές τιμές συγκολλητικότητας, A3, και σχετικά υψηλές τιμές εκτατότητας, S2, συνεκτικότητας, C, και ελαστικότητας, S1. Τα δείγματα -S των ομάδων SW και SWC είχαν σχεδόν όμοιες τιμές σκληρότητας σε παραμόρφωση 25%, $H_{25\%}$, σκληρότητας, H2, και έργου (εμβαδού), A2, ελαστικότητας, S1, εκτατότητας, S2, και κομμώδους υφής, G.
- Τα δείγματα X, G, L των ομάδων SW, SC, SWC, είχαν χαμηλές τιμές $H_{25\%}$ και τις χαμηλότερες τιμές μέτρου ελαστικότητας, E, στην εκάστοτε ομάδα.
- Η πηκτή πρωτεϊνών ορού με κόμμι γκουάρ (δείγμα G της ομάδας SW) εμφάνισε σημείο θραύσης, αλλά είχε μικρότερη τιμή E από αυτήν του μάρτυρα -S. Επομένως, οι διαχωριστικές αλληλεπιδράσεις του κόμμεος γκουάρ με τις πρωτεΐνες ορού οδήγησαν σε έντονη συσσωμάτωση με περισσότερο ανοικτή δομή.
- Η πηκτή γαλακτώματος πρωτεϊνών ορού με ξανθάνη (δείγμα X της ομάδας SWC) είχε υψηλή σκληρότητα H1, αλλά όμοια τιμή E με το μάρτυρα -S της ομάδας, επομένως οι συσχετιστικές αλληλεπιδράσεις οδήγησαν σε περισσότερο τραχιά και συμπαγή δομή, χωρίς μεταβολές στη συνδεσιμότητα του πρωτεϊνικού πλέγματος.
- Η σύγκριση των δειγμάτων που απέδωσαν πηκτές στις ομάδες S, SW, SC, SWC έδειξε ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυσακχαριτών εκδηλώθηκαν και στα απλούστερα συστήματα διασποράς με πρωτεΐνες ορού ή κρέμα γάλακτος ή και συνδυασμό τους. Συγκεκριμένα, οι ανιονικοί πολυσακχαρίτες είχαν ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, ωστόσο έντονη συνέργεια με το κόμμι χαρουπιού. Το κόμμι γκουάρ είχε συνέργεια με την ξανθάνη, ενώ παρατηρήθηκε ανταγωνισμός αυτού με την κ-καραγενάνη. Ο ανταγωνισμός αυτός δεν παρουσιάστηκε στα δείγματα PWC. Οι παρόμοιες τιμές των ιδιοτήτων υφής μέχρι και τη θραύση (E, $H_{25\%}$, ε_f , B) των δειγμάτων C/G, στις ομάδες S, SW, SC και SWC, δείχνουν ότι το πλέγμα που σχηματίζεται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της κ-καραγενάνης και του κόμμεος γκουάρ είναι συνεχές και είναι αυτό που καθορίζει τη συμπεριφορά όλων των δειγμάτων στην ελαστική περιοχή και μέχρι τη θραύση.
- Η παραμόρφωση κατά τη θραύση, ε_f , των δειγμάτων με κ-καραγενάνη (C), ήταν επίσης παρόμοια σε όλες τις ομάδες ($\approx 0,3-0,5$). Η ε_f του μείγματος της κ-καραγενάνης με κόμμι χαρουπιού (C/L) ήταν μεγαλύτερη από ότι του δείγματος C στις ομάδες SW, SWC και PWC, που δείχνει ότι η υποκατάσταση της κ-καραγενάνης με κόμμι χαρουπιού καθιστά τα

δείγματα λιγότερο εύθραυστα. Επιπλέον, η ε_f του δείγματος C/L ήταν μεγαλύτερη στις ομάδες SC και PWC ($\approx 1,0$) από ότι στις ομάδες S, SW και SWC ($\approx 0,6$), επομένως στα ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος (PWC) το δείγμα C/L διατήρησε την ικανότητά του προς παραμόρφωση που σχηματίστηκε στην πηκτή γαλακτώματος (SC).

- Οι ιδιότητες υφής των δειγμάτων της ομάδας SC παρουσίασαν μεγάλες ομοιότητες με αυτές των δειγμάτων της ομάδας S. Οι ιδιότητες υφής των δειγμάτων της ομάδας SWC παρουσιάζουν μεγάλες ομοιότητες με αυτές των δειγμάτων της ομάδας SW, καθώς και της ομάδας PWC. Ειδικότερα, το E , η $H_{25\%}$, η B , και η ε_f της ομάδας SWC προβλέπονται με βεβαιότητα από τις αντίστοιχες ιδιότητες των πηκτών πρωτεϊνών ορού της ομάδας SW. Επιπροσθέτως, για όλα τα δείγματα της ομάδας SWC με την προσθήκη σταθεροποιητών, προέκυψε ότι οι τιμές E δεν διέφεραν από τις τιμές E των δειγμάτων της ομάδας SW. Από την άλλη πλευρά, το έργο 1^{st} συμπίεσης, $A1$, και η συνεκτικότητα, C , των δειγμάτων της ομάδας SWC προβλέπονται με βεβαιότητα από τις αντίστοιχες ιδιότητες των πηκτών γαλακτωμάτων της ομάδας SC.
- Προέκυψε ότι όσο μεγαλύτερο ήταν το μέτρο ελαστικότητας των πηκτών πολυσακχαριτών (ομάδα S), τόσο εντονότερη ήταν η επίδραση των λιποσφαιρίων στο πλέγμα που σχηματίζεται μόνο από τους πολυσακχαρίτες, τα οποία ήταν ανενεργά υλικά πλήρωσης στην ομάδα SC.

Γ. Επίδραση χημικής σύστασης στις ιδιότητες ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος

- Όλα τα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης με προσθήκη κόμμεος γκουάρ ήταν σταθερά, όσον αφορά στο διαχωρισμό λίπους και κανένα δεν παρουσίασε συναίρεση ή άλλα εμφανή ελαττώματα.
- Τα δείγματα είχαν παρόμοιο χρώμα και μέγεθος λιποσφαιρίων. Ωστόσο, η διαφορετική χημική σύσταση των δειγμάτων οδήγησε σε διαφορές στην απελευθέρωση λίπους, καθώς και στις ρεολογικές ιδιότητες, τις ιδιότητες υφής και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.
- Τα δείγματα με αυξημένη λιποπεριεκτικότητα παρουσίασαν υψηλότερες τιμές απελευθέρωσης λίπους (5,17-9,75%), ενώ αυτά με αυξημένη περιεκτικότητα υγρασίας και πρωτεΐνης είχαν πολύ χαμηλότερες τιμές (0,01-0,60%).
- Δεν παρατηρήθηκε σημείο θραύσης σε κανένα δείγμα της ομάδας μεταβαλλόμενης χημικής σύστασης με κόμμι γκουάρ.
- Η ακαμψία, η σκληρότητα, η δύναμη συγκόλλησης, το ιξώδες, καθώς και ο ψευδοπλαστικός και στερεός χαρακτήρας των δειγμάτων, αυξήθηκαν με την ελάττωση της λιποπεριεκτικότητας και την αύξηση της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες σε αυτά.
- Τα δείγματα που είχαν υψηλότερη λιποπεριεκτικότητα και σχετικά χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, συμπεριφέρθηκαν ως σχεδόν νευτώνεια ρευστά, το οποίο δείχνει την απουσία πυκνού δομικού πλέγματος. Τα υπόλοιπα δείγματα, που είχαν χαμηλότερη λιποπεριεκτικότητα και σχετικά υψηλότερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, συμπεριφέρθηκαν ως ψευδοπλαστικά, καταδεικνύοντας την παρουσία δομικού πλέγματος.
- Η μείωση της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες ή αύξηση της λιποπεριεκτικότητας των δειγμάτων οδήγησε σε μειωμένη οργανοληπτικά προσδιοριζόμενη σκληρότητα και αυξημένη επαλειψιμότητα.

- Η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες αποδείχθηκε ότι ήταν ο καλύτερος παράγοντας πρόβλεψης της υφής των δειγμάτων.
- Η λιποπεριεκτικότητα επηρέασε κάποιες φυσικοχημικές και οργανοληπτικές ιδιότητες, όπως το χρώμα, την απελευθέρωση λίπους και την επαλειψιμότητα.
- Ορισμένα από τα δείγματα αξιολογήθηκαν ως πολύ αποδεκτά, όσον αφορά στο άρωμα και τη γεύση, την υφή και τη συνολική αποδοχή. Τα δείγματα 2 έως 8, που είχαν περιεκτικότητα σε λίπος επί ξηρού από 39 έως 58% w/w, βαθμολογήθηκαν ως αποδεκτά, ενώ τα δείγματα με ακραίες περιεκτικότητες σε πρωτεΐνες (1 και 9) βαθμολογήθηκαν λιγότερο θετικά από τους δοκιμαστές, ως προς τη συνολική αποδοχή. Η χημική σύσταση των επικρατέστερων δειγμάτων επιλέχθηκε να είναι η βάση για την ανάπτυξη ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος σε επόμενο στάδιο της έρευνας, σχετικό με τη διατηρησιμότητα.
- Η ανάλυση παλινδρόμησης αποσαφήνισε τη δυνατότητα χειρισμού των ιδιοτήτων τέτοιων σύνθετων πηκτών γαλακτώματος μέσω συγκεκριμένων μεταβολών στη χημική τους σύσταση. Το έργο κατά την 1^η συμπίεση, A1, είναι μια παράμετρος υφής που μπορεί να προβλεφθεί από τις περιεκτικότητες σε λίπος και πρωτεΐνη με το υψηλότερο ποσοστό βεβαιότητας ($R_{adj}^2 = 96,4\%$).

Δ. Επίδραση χρόνου αποθήκευσης στις ιδιότητες ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος

- Τα υπό ανάπτυξη δείγματα κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας με κόμμι γκουάρ δεν παρουσίασαν συναίρεση και αποβολή λίπους καθ' όλη τη διάρκεια της αποθήκευσής τους επί 24 και 12 εβδομάδες, στους 4 και 25°C, αντίστοιχα. Επιπροσθέτως, δεν υπήρξε καμία αξιόλογη μεταβολή στη χημική σύσταση και το χρώμα τους.
- Και στις δύο κατηγορίες δειγμάτων η κατανομή του μεγέθους λιποσφαιρίων έδειξε ότι η γαλακτωματοποίηση ήταν σχετικά σταθερή στην αρχή της αποθήκευσης, ενώ στη συνέχεια της αποθήκευσης και στις δύο θερμοκρασίες παρουσίασε εντονότερη πολυδιασπορά.
- Τα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας είχαν μεγαλύτερη απελευθέρωση λίπους από ότι τα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας, από την αρχή και καθ' όλη τη διάρκεια της αποθήκευσης.
- Η αύξηση της απελευθέρωσης λίπους στα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας ήταν εντονότερη στους 25°C, γεγονός που δείχνει ότι η μερική συνένωση των λιποσφαιρίων μέσω του μηχανισμού διάτρησης της διεπιφάνειας από κρυστάλλους λίπους δεν ήταν ο κύριος μηχανισμός αποσταθεροποίησης των λιποσφαιρίων.
- Η φαινομενική τάση συμπίεσης και η φαινομενική τάση χαλάρωσης είχαν υψηλότερες τιμές στα δείγματα ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας, γεγονός που τους προσέδωσε αυξημένες ιδιότητες στερεού, σε σχέση με τα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας. Οι τιμές των φαινομενικών τάσεων, καθώς και του συντελεστή ανάπτυξης τάσης, η_E^+ , και των δύο κατηγοριών δειγμάτων μειώθηκαν κατά την 4^η εβδομάδα αποθήκευσης, ενώ στη συνέχεια παρέμειναν σταθερές.
- Τα δείγματα και των δύο κατηγοριών ήταν ελαφρώς ψευδοπλαστικά. Τα δείγματα κανονικής λιποπεριεκτικότητας μετά την 4^η εβδομάδα αποθήκευσης παρουσίασαν μικρή ελάττωση της ψευδοπλαστικότητας.

- Η συγκολλητικότητα και η δύναμη συγκόλλησης μειώθηκαν την 4^η εβδομάδα αποθήκευσης στις δύο κατηγορίες δειγμάτων και στις δύο θερμοκρασίες αποθήκευσης, ενώ στη συνέχεια παρέμειναν σταθερές.
- Τα δείγματα ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος κανονικής και ελαττωμένης λιποπεριεκτικότητας δεν αλλοιώθηκαν μικροβιολογικά κατά την αποθήκευση στους 4°C επί 24 εβδομάδες, αλλά και στους 25°C επί 12 εβδομάδες. Επομένως, βρέθηκαν να είναι ασφαλή και κατάλληλα για κατανάλωση όταν αποθηκευτούν στους 4°C επί 6 μήνες και στους 25°C επί 3 μήνες.

Η εκμετάλλευση των μηχανισμών διαχωρισμού φάσεων σε μικτά συστήματα βιοπολυμερών μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία νέων καινοτόμων γαλακτοκομικών προϊόντων. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πρωτεϊνών ορού και των πολυσακχαριτών μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βάση για την παρασκευή πληθώρας ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος με συγκεκριμένες ιδιότητες και βελτιωμένα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Ιδιαίτερα, η παρασκευή επαλειφόμενων ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος με την προσθήκη κόμμεος γκουάρ οδήγησε σε δείγματα υψηλής οργανοληπτικής αποδοχής και μακράς διατηρησιμότητας. Τα υπό ανάπτυξη καινοτόμα προϊόντα αποτελούν εναλλακτική οδό αξιοποίησης του κύριου υποπροϊόντος της τυροκόμησης που είναι ο ορός γάλακτος, για τη βιομηχανική παραγωγή νέων προϊόντων με υψηλή θρεπτική, αλλά και προστιθέμενη αξία.

7. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

- Η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης μικρονισμένων πρωτεϊνών ορού στις ιδιότητες ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος.
- Η μελέτη της επίδρασης του χρόνου και της θερμοκρασίας αποθήκευσης στις ρεολογικές ιδιότητες και τη συγκράτηση νερού των απλούστερων συστημάτων διασποράς με διαφορετικούς σταθεροποιητές.
- Η απομόνωση και ο χαρακτηρισμός των συσσωματωμάτων πρωτεϊνών ορού, όπως επηρεάζονται από το είδος του προστιθέμενου σταθεροποιητή, με τη βοήθεια δοκιμών προσδιορισμού μεγέθους σωματιδίων (LS) και με τη χρήση συνεστιακού μικροσκοπίου (CSLM).
- Η μελέτη της επίδρασης διαφορετικών συγκεντρώσεων σταθεροποιητών στις ιδιότητες απλών και μικτών συστημάτων πρωτεϊνών ορού και ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος.
- Η ανάπτυξη και μελέτη των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος με διαφορετικές συνθήκες τήξης υπό διάτμηση και διαφορετικές τιμές τελικού pH.
- Ο προσδιορισμός των ρεολογικών ιδιοτήτων απλών και μικτών συστημάτων κατά τη θέρμανση και κατά την ψύξη, μέσω δυναμικών δοκιμών ανάλυσης μηχανικών ιδιοτήτων (DMA).
- Η παρακολούθηση των ρεολογικών ιδιοτήτων κατά το σχηματισμό των μικτών πηκτών, κατά τη θέρμανση, αλλά και κατά την ψύξη, με τη βοήθεια δοκιμών DMA.
- Ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων τήξης απλούστερων και μικτών συστημάτων και η μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πολυσακχαριτών, καθώς και μεταξύ των πρωτεϊνών ορού και των πολυσακχαριτών, μέσω της μελέτης θερμικών ιδιοτήτων με τη βοήθεια διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).
- Η μελέτη της μικροδομής των δειγμάτων που διαμορφώνεται στα απλά και μικτά συστήματα διασποράς από την ύπαρξη του εκάστοτε πολυσακχαρίτη ή των μειγμάτων αυτών, με τη βοήθεια συνεστιακού μικροσκοπίου (CSLM).
- Ο χαρακτηρισμός των πρωτεϊνών γάλακτος που συμμετέχουν στο πλέγμα και στη διεπιφάνεια των πηκτών γαλακτωμάτων και ο προσδιορισμός των χημικών δεσμών που δημιουργούνται στις μικτές πηκτές με πολυσακχαρίτες, με τη βοήθεια δοκιμών διάλυσης και ηλεκτροφόρησης σε πηκτή πολυακρυλαμίδιου (SDS-PAGE).
- Ο προσδιορισμός των μεταβολών των χημικών δεσμών στις μικτές πηκτές με πολυσακχαρίτες κατά την αποθήκευση, με τη βοήθεια δοκιμών διάλυσης και SDS-PAGE.
- Η μελέτη της επίδρασης του χρόνου αποθήκευσης στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των ανακατεργασμένων τυριών τυρογάλακτος.
- Οι αναλύσεις σε ανακατεργασμένα τυριά τυρογάλακτος μετά το άνοιγμα της συσκευασίας τους και διατηρούμενα υπό ψύξη, ώστε να προσδιοριστεί η διάρκεια ζωής τους σε ανοιχτή συσκευασία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής

- Acharya, M.R. & Mistry, V.V. (2005). Effect of vacuum-condensed or ultrafiltered milk on pasteurized process cheese. *Journal of Dairy Science*, 88, 3037–3043.
- Adams, M.R. & Moss, M.O. (2006). *Food Microbiology* (2nd ed.). New Age International (P) Ltd. Publishers, New Delhi.
- Adhikari, B. Howes, T., Bhandari, B.R. & Truong, V. (2001). Stickiness in foods: a review of mechanisms and test methods. *International Journal of Food Properties*, 4(1), 1–33.
- AFNOR 12/16 Validation (2005), No BIO-12/16-9/05. VIDAS Easy Salmonella, Certificate for Alternative Analytical Method according to Standard EN ISO 16140:2003 Protocol reference 06984 J, France.
- AFNOR 12/18 Validation (2006). No BIO-12/18-03/06. VIDAS LDUO. Certificate for Alternative Analytical Method according to Standard EN ISO 16140:2003, Protocol reference 13282D, France.
- AFNOR 12/19 Validation (2006). No BIO-12/19-12/06. COLI ID-medium (agar) Selective chromogenic medium for the detection and enumeration of coliforms and β -glucuronidase – positive *E. coli* from food samples. Validated for the enumeration of β -glucuronidase – positive *E. coli* at 37°C, Certificate for Alternative Analytical Method according to Standard EN ISO 16140:2003 Protocol reference 08142 H and I, France.
- AFNOR 12/20 Validation (2006). No BIO-12/20-12/06. COLI ID-medium (agar) Selective chromogenic medium for the detection and enumeration of coliforms and β -glucuronidase – positive *E. coli* from food samples. Validated for the enumeration of Coliforms at 37°C, Certificate for Alternative Analytical Method according to Standard EN ISO 16140:2003 Protocol reference 08142 H and I, France.
- Aguilera, J.M. & Kinsella, J.E. (1991). Compression strength of dairy gels and microstructural interpretation. *Journal of Food Science*, 56, 1224–1228.
- Ak, M.M. & Gunasekaran, S. (1992). Stress-strain curve analysis of Cheddar cheese under uniaxial compression. *Journal of Food Science*, 57(5), 1078–1081.
- Ak, M.M. & Gunasekaran, S. (1995). Evaluating rheological properties of Mozzarella cheese by the squeezing flow method. *Journal of Texture Studies*, 26, 695–711.
- Ako, A., Durand, D., Nicolai, T. & Becu, L. (2009). Quantitative analysis of confocal laser scanning microscopy images of heat-set globular protein gels. *Food Hydrocolloids*, 23, 1111–1119.
- Aly, M.E., Abdel-Baky, A.A., Farahat, S.M. & Hana, U.B.B. (1995). Quality of processed cheese spread made using ultrafiltered retentates treated with some ripening agents. *International Dairy Journal*, 5, 191–209.
- Anema, S.G., Lee, S.K., Lowe, E.K. & Klostermeyer, H. (2004). Rheological properties of acid gels prepared from heated pH-adjusted skim milk. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 337–343.
- AOAC (2005). *Official Methods of Analysis* (17th ed.). Association of Official Analytical Chemists, Washington.
- Arda, E., Kara, S. & Pekcan, O. (2009). Synergistic effect of the locust bean gum on the thermal phase transitions of κ -carrageenan gels. *Food Hydrocolloids*, 23, 451–459.
- Balakrishnan, G., Nguyen, B.T., Schmitt, C., Nicolai, T. & Chassenieux, C. (2017). Heat-set emulsion gels of casein micelles in mixtures with whey protein isolate. *Food Hydrocolloids*, 73, 213–221.
- Belitz, H.D., Grosch, W. & Schieberle, P. (2004). *Food Chemistry*. Springer, Munchen.
- Bemer, H.L., Limbaugh, M., Crame, E.D., Harper, W.J. & Maleky, F. (2016). Vegetable organogels incorporation in cream cheese products. *Food Research International*, 85, 67–75.
- Benichou, A., Aserin, A., Lutz, R. & Garti, N. (2007). Formation and characterization of amphiphilic conjugates of whey protein isolate (WPI)/xanthan to improve surface activity. *Food Hydrocolloids*, 21, 379–391.
- Berger, W., Klostermeyer, H., Merkenich, K. & Uhlmann, C. (2002). *Processed Cheese Manufacture - A JOHA Guide*. B K Giulini Chemie GmbH & Co. OHG, Ladenburg.
- Bernard, C., Regnault, S., Gendreau, S., Charbonneau, S. & Relkin, P. (2011). Enhancement of emulsifying properties of whey proteins by controlling spray-drying parameters. *Food Hydrocolloids*, 25, 758–763.
- Bertrand, M.E. & Turgeon, S.L. (2007). Improved gelling properties of whey protein isolate by addition of xanthan gum. *Food Hydrocolloids*, 21, 159–166.
- Borwankar, P.R. (1992). Food Texture and Rheology, in: P.R. Borwankar & F.C. Shoemaker (Eds.) *Rheology of Foods*. Elsevier Science Publishers LTD, Essex.
- Bourne, M.C. & Comstock, S.H. (1981). Effect of degree of compression on texture profile parameters. *Journal of Texture Studies*, 12, 201–216.
- Bourne, M.C. (2002). *Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement* (2nd ed). Academic Press, New York.
- Bourriot, S., Garnier, C. & Doublier, J.L. (1999). Phase separation, rheology and structure of micellar casein–galactomannan mixtures. *International Dairy Journal*, 9, 353–57.
- Boutin, C., Giroux, H.J., Paquin, P. & Britten, M. (2007). Characterization and acid-induced gelation of butter oil emulsions produced from heated whey protein dispersions. *International Dairy Journal*, 17, 696–703.

- Bouyer, E., Mekhloufi, G., Rosilio, V., Grossiord, J.-L. & Agnely, F. (2012). Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: Alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field? Review. *International Journal of Pharmaceutics*, 436, 359–378.
- Boyd, M. (2005). The phase behaviour of xanthan based biopolymer mixtures. Formulation Insights Group School of Pharmacy.
- Bradley, T.D., Ball, A., Harding, S.E. & Mitchell, J.R. (1989). Thermal degradation of guar gum. *Carbohydrate Polymers*, 10, 205–214.
- Bramanti, E., Quigley, W.W.C., Sortino, C., Beni, F., Onor, M., Raspi, R. & Synovec, R.E. (2004). Multidimensional analysis of denatured milk proteins by hydrophobic interaction chromatography coupled to a dynamic surface tension detector. *Journal of Chromatography A*, 1023, 79–91.
- Breuil, P. & Meullenet, J.F. (2001). A comparison of three instrumental tests for predicting sensory texture profiles of cheese. *Journal of Texture Studies*, 32, 41–45.
- Britten, M. & Giroux, H.J. (1991). Emulsifying properties of whey protein and casein composite blends. *Journal of Dairy Science*, 74, 3318–3325.
- Brummel, S.E. & Lee, K. (1990). Soluble hydrocolloids enable fat reduction in process cheese spreads. *Journal of Food Science*, 55(5), 1290–1292.
- Bryant, A., Ustunol, Z. & Steffe, J. (1995). Texture of Cheddar cheese as influenced by fat reduction. *Journal of Food Science*, 60(6), 1216–1219.
- Bryant, C.M. & McClements, D.J. (2000). Influence of xanthan gum on physical characteristics of heat-denatured whey protein solutions and gels. *Food Hydrocolloids*, 14, 383–390.
- Bubelová, Z., Trelová, B., Buňková, L., Pospiech, M., Vitová, E. & Buňka, F. (2015). The effect of long-term storage on the quality of sterilized processed cheese. *Journal of Food Science and Technology*, 52(8), 4985–4993.
- Buňka, F., Štětina, J. & Hrabě, J. (2008). The effect of storage temperature and time on the consistency and color of sterilized processed cheese. *European Food Research and Technology*, 228, 223–229.
- Bütikofer, U., Röegg, M. & Ardö, Y. (1993). Determination of nitrogen fractions in cheese: Evaluation of a collaborative study. *LWT-Food Science and Technology*, 26, 271–275.
- Çakir, E. & Foegeding, E.A. (2011). Combining protein micro-phase separation and protein-polysaccharide segregative phase separation to produce gel structures. *Food Hydrocolloids*, 25, 1538–1546.
- Çakir, E., Khan, S.A. & Foegeding, E.A. (2012). The effect of pH on gel structures produced using protein-polysaccharide phase separation and network inversion. *International Dairy Journal*, 27(1-2), 99–102.
- Campanella, O.H. & Peleg, M. (1987). Squeezing flow viscosimetry of peanut butter. *Journal of Food Science*, 52(1), 180–184.
- Campanella, O.H. & Peleg, M. (2002). Squeezing flow viscometry for nonelastic semiliquid foods — Theory and applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42(3), 241–264.
- Carić, M. & Kaláb, M. (1993). Processed Cheese Products, in: P.F. Fox (Ed.) *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology* Vol. 2. Elsevier Applied Science, London.
- Casas, J.A., Mohedano, A.F. & García-Ochoa, F. (2000). Viscosity of guar gum and xanthan/guar gum mixture solutions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(12), 1722–1727.
- Case, R.A., Bradley, R.L.Jr. & Williams, R.R. (1985). Chemical and Physical Methods, in: G.H. Richardson (Ed.), *Standard Methods for the Examination of Dairy Products* (15th ed.). American Public Health Association, Washington.
- Cashman, K.D. (2006). Milk minerals (including trace elements) and bone health. *International Dairy Journal*, 16, 1389–1398.
- Casiraghi, E.M., Bagley, E.B. & Christianson, D.D. (1985). Behavior of Mozzarella, Cheddar and processed cheese spread in lubricated and bonded uniaxial compression. *Journal of Texture Studies*, 16, 281–301.
- Cavallieri, A.L.F. & Cunha, R.L. (2009). Cold-set whey protein gels with addition of polysaccharides. *Food Biophysics*, 4, 94–105.
- Černíková, M., Buňka, F., Pavlínek, V., Březina, P., Hrabě, J. & Valášek, P. (2008). Effect of carrageenan type on viscoelastic properties of processed cheese. *Food Hydrocolloids*, 22(6), 1054–1061.
- Černíková, M., Buňka, F., Pospiech, M., Tremlová, B., Hladká, K., Pavlínek, V. & Březina, P. (2010). Replacement of traditional emulsifying salts by selected hydrocolloids in processed cheese production. *International Dairy Journal*, 20(5), 336–343.
- Chatraei, S., Macosko, C.W. & Winter, H.H. (1981). Lubricated squeezing flow: a new biaxial extensional rheometer. *Journal of Rheology*, 25(4), 433–443.
- Chatziantoniou, S., Katopodis, S. & Thomareis, A.S. (2013). Rheological behavior of suspensions and emulsions produced with different stabilizers. *International Conference on Food and Biosystems Engineering (FaBE)*, Skiathos Island, Greece, 293–301.

- Chatziantoniou, S.E., Thomareis, A.S. & Kontominas, M.G. (2015). Effect of chemical composition on physico-chemical, rheological and sensory properties of spreadable processed whey cheese. *European Food Research and Technology*, 241, 737–748.
- Chen, J. & Dickinson, E. (1993). Time-dependent competitive adsorption of milk proteins and surfactants in oil-in-water emulsions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 62, 283–289.
- Chen, J. & Dickinson, E. (1998). Viscoelastic properties of protein-stabilized emulsions: Effect of protein-surfactant interactions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 91–97.
- Chen, J. & Dickinson, E. (1999a). Viscoelastic properties of heat-set whey protein emulsion gels. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 12(3-6), 373–381.
- Chen, J. & Dickinson, E. (1999b). Interfacial ageing effect on the rheology of a heat-set protein emulsion gel. *Food Hydrocolloids*, 13, 363–369.
- Chen, J., Dickinson, E., Langton, M. & Hermansson, A.M. (2000). Mechanical properties and microstructure of heat-set whey protein emulsion gels: Effect of emulsifiers. *LWT-Food Science and Technology*, 33(4), 299–307.
- Chen, L. & Liu, H. (2012). Effect of emulsifying salts on the physicochemical properties of processed cheese made from Mozzarella. *Journal of Dairy Science*, 95, 4823–4830.
- Chen, Y.M., Liao, L., Boger, D.V. & Dunstan, D.E. (2001). Rheological characterisation of κ-carrageenan/locust bean gum mixtures. *Carbohydrate Polymers*, 46, 117–124.
- Chenlo, F., Moreira, R. & Silva, C. (2010). Rheological behaviour of aqueous systems of tragacanth and guar gums with storage time. *Journal of Food Engineering*, 96, 107–113.
- Chenlo, F., Moreira, R. & Silva, C. (2011). Steady-shear flow of semidilute guar gum solutions with sucrose, glucose and sodium chloride at different temperatures. *Journal of Food Engineering*, 107, 234–240.
- Cho, Y.H., Decker, E.A. & McClements, D.J. (2009). Competitive adsorption of mixed anionic polysaccharides at the surfaces of protein-coated lipid droplets. *Langmuir*, 25, 2654–2660.
- Christensen, O. & Trudsoe, J. (1980). Effect of other hydrocolloids on the texture of kappa carrageenan gels. *Journal of Texture Studies*, 11(2), 137–148.
- Chronakis, I.S. & Kasapis, S. (1995). A rheological study on the application of carbohydrate-protein incompatibility to the development of low fat commercial spreads. *Carbohydrate Polymers*, 28, 367–373.
- Chung, C., Degner, B. & McClements, D.J. (2013). Designing reduced-fat food emulsions: Locust bean gum-fat droplet interactions. *Food Hydrocolloids*, 32, 263–270.
- Chung, C., Degner, D. & McClements, D.J. (2014). Understanding multicomponent emulsion-based products: Influence of locust bean gum on fat droplet – Starch granule mixtures. *Food Hydrocolloids*, 35, 315–323.
- Clark, S. & Agarwal, S. (2007). Pasteurized Process and Related Cheeses, in: Y.H. Hui (Ed.) *Handbook of Food Products Manufacturing*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.
- Collins, Y.F., McSweeney, P.L.H. & Wilkinson, M.G. (2003). Lipolysis and free fatty acid catabolism in cheese: a review of current knowledge. *International Dairy Journal*, 13, 841–866.
- Copetti, G., Grassi, M., Lapasin, R. & Pricl, S. (1997). Synergistic gelation of xanthan gum with locust bean gum: a rheological investigation. *Glycoconjugate Journal*, 14, 951–961.
- Corradini, M.G. & Peleg, M. (2000). Lubricated squeezing flow viscometry for dulce de leche (milk sweet). *Food Science and Technology International*, 6, 339–344.
- Corradini, M.G. & Peleg, M. (2005). Consistency of dispersed food systems and its evaluation by squeezing flow viscometry. *Journal of Texture Studies*, 36, 605–629.
- Corradini, M.G., Stern, V., Suwonchison, T. & Peleg, M. (2000). Squeezing flow of semi liquid foods between parallel Teflon coated plates. *Rheologica Acta*, 39, 452–460.
- Corredig, M., Sharafbafi, N. & Kristo, E. (2011). Polysaccharide-protein interactions in dairy matrices, control and design of structures. *Food Hydrocolloids*, 25, 1833–1841.
- Cunha, C.R., Dias, A.I. & Viotto, W.H. (2010). Microstructure, texture, colour and sensory evaluation of a spreadable processed cheese analogue made with vegetable fat. *Food Research International*, 43, 723–729.
- Dakia, P.A., Blecker, C., Roberta, C., Wathélet, B. & Paquot, M. (2008). Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. *Food Hydrocolloids*, 22, 807–818.
- Dalgleish, D.G. (2006). Food emulsions—their structures and structure-forming properties. *Food Hydrocolloids*, 20, 415–422.
- Damodaran, S. (1996). Functional Properties, in: S. Nakai & H.W. Modler (Eds.) *Food Proteins: Properties and Characterization*. VCH Publishers INC, New York.
- de Jong, S. & van de Velde, F. (2007). Charge density of polysaccharide controls microstructure and large deformation properties of mixed gels. *Food Hydrocolloids*, 21, 1172–1187.
- De man, J.M. (1969). Food texture measurements with the penetration method. *Journal of Texture Studies*, 1, 114–119.

- de Vries, A., Lopez Gomez, Y., van der Linden, E. & Scholten, E. (2017). The effect of oil type on network formation by protein aggregates into oleogels. *RSC Advances*, 7, 11803–11812.
- Dea, I.C.M., McKinnon, A.A. & Rees, D.A. (1972). Tertiary and quaternary structure in aqueous polysaccharide systems which model cell wall cohesion: Reversible changes in conformation and association of agarose, carrageenan and galactomannan. *Journal of Molecular Biology*, 68, 153–172.
- Deeth, H.C. & Bansal, N. (2019). *Whey Proteins. From Milk to Medicine*. Academic Press, Elsevier Inc., London.
- Delahunty, C.M. & Drake, M.A. (2004). Sensory Character of Cheese and its Evaluation, in: P.F. Fox, P.L.H. McSweeney, T.M. Cogan & T.P. Guinee (Eds.) *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology* Vol. 1 (3rd ed.). Elsevier Academic Press, London.
- Dermiki, M., Ntzimani, A., Badeka, A. Savvaidis, I.N. & Kontominas, M.G. (2008). Shelf-life extension and quality attributes of the whey cheese “Myzithra Kalathaki” using modified atmosphere packaging. *LWT-Food Science and Technology*, 41, 284–294.
- Devezeaux de Lavergne, M.D., Strijbosch, V.M.G., van den Broek, A.W.M., van de Velde, F. & Stieger, M. (2016). Uncoupling the impact of fracture properties and composition on sensory perception of emulsion-filled gels. *Journal of Texture Studies*, 47, 92–111.
- Dickinson, E. & Chen, J. (1999). Heat-set whey protein emulsion gels: role of active and inactive fillers. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 20(1–2), 197–213.
- Dickinson, E. & Parkinson, E.L. (2004). Heat-induced aggregation of milk protein-stabilized emulsions: sensitivity to processing and composition. *International Dairy Journal*, 14(7), 635–645.
- Dickinson, E. (1989). Food colloids - an overview. *Colloids and Surfaces*, 42, 191–204.
- Dickinson, E. (1998). Stability and rheological implications of electrostatic milk protein-polysaccharide interactions. *Trends in Food Science and Technology*, 9, 347–354.
- Dickinson, E. (2003). Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, 17, 25–40.
- Dickinson, E. (2012). Emulsion gels: The structuring of soft solids with protein-stabilized oil droplets. Review Article. *Food Hydrocolloids*, 28, 224–241.
- Dimitreli, G. & Thomareis, A.S. (2004). Effect of temperature and chemical composition on processed cheese apparent viscosity. *Journal of Food Engineering*, 64, 265–271.
- Dimitreli, G. & Thomareis, A.S. (2007). Texture evaluation of block-type processed cheese as a function of chemical composition and in relation to its apparent viscosity. *Journal of Food Engineering*, 79, 1364–1373.
- Dimitreli, G. & Thomareis, A.S. (2008). Effect of chemical composition on the linear viscoelastic properties of spreadable-type processed cheese. *Journal of Food Engineering*, 84, 368–374.
- Dimitreli, G., Thomareis, A.S. & Smith, P.G. (2005). Effect of emulsifying salts on casein peptization and apparent viscosity of processed cheese. *International Journal of Food Engineering*, 1(4).
- Dissanayake, M. & Vasiljevic, T. (2009). Functional properties of whey proteins affected by heat treatment and hydrodynamic high-pressure shearing. *Journal of Dairy Science*, 92(4), 1387–1397.
- Dissanayake, M., Kelly, A.L. & Vasiljevic, T. (2010). Gelling properties of microparticulated whey proteins. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 58, 6825–6832.
- Doublier, J.-L. & Cuvelier, G. (2006). Gums and Hydrocolloids: Functional Aspects, in: A.-M. Eliasson (Ed.) *Carbohydrates in Food* (2nd ed.). CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- Drake, M.A. & Swanson, B.G. (1995). Reduced- and low-fat cheese technology: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 6(11), 366–369.
- Drake, M.A., Gerard, P.D., Truong, V.D. & Daubert, C.R. (1999). Relationship between instrumental and sensory measurements of cheese texture. *Journal of Texture Studies*, 30(4), 451–476.
- Dunstan, D.E., Chen, Y., Liao, M.-L., Salvatore, R., Boger, D.V. & Prica, M. (2001). Structure and rheology of the κ -carrageenan/locust bean gum gels. *Food Hydrocolloids*, 15, 475–484.
- EDA (2017). Economic report 2016/17 of the European Whey Products Association on whey products in the EU, European Dairy Association.
- Eleya, M.M.O. & Turgeon, S.L. (2000). The effects of pH on the rheology of β -lactoglobulin/ κ -carrageenan mixed gels. *Food Hydrocolloids*, 14, 245–251.
- Eleya, M.M.O., Leng, X.J. & Turgeon, S.L. (2006). Shear effects on the rheology of β -lactoglobulin/ κ -carrageenan mixed gels. *Food Hydrocolloids*, 20, 946–951.
- El-Salam, A.M.H. El-Shibiny, S. & Salem, A. (2009) factors affecting the functional properties of whey protein products: a review. *Food Reviews International*, 25(3), 251–270.
- Erçelebi, E.A. & İbanoğlu, E. (2009). Rheological properties of whey protein isolate stabilized emulsions with pectin and guar gum. *European Food Research and Technology*, 229, 281–286.
- Euston, S.R. & Hirst, R.L. (1999). Comparison of the concentration-dependent emulsifying properties of protein products containing aggregated and non-aggregated milk protein. *International Dairy Journal*, 9, 693–701.

- Euston, S.R., Finnigan, S.R. & Hirst, R.L. (2002). Kinetics of droplet aggregation in heated whey protein-stabilized emulsions: effect of polysaccharides. *Food Hydrocolloids*, 16, 499–505.
- Everard, C.D., O'Donnell, C.P., O'Callaghan, D.J., Sheehan, E.M., Delahunty, C.M., O'Kennedy, B.T. & Howard, V. (2007). Prediction of sensory textural properties from rheological analysis for process cheese varying in emulsifying salt, protein and moisture contents. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 87, 641–650.
- Everett, D.W. & Auty, M.A.E. (2008). Cheese structure and current methods of analysis. *International Dairy Journal*, 18, 759–773.
- Farjami, A. & Madadlou, A. (2019). An overview on preparation of emulsion-filled gels and emulsion particulate gels. *Trends in Food Science & Technology*, 86, 85–94.
- Fernandes, P.B., Gonçalves, M.P. & Doublier, J.L. (1991). A rheological characterization of kappa-carrageenan/galactomannan mixed gels: A comparison of locust bean gum samples. *Carbohydrate Polymers*, 16(3), 253–274.
- Fernandes, P.B., Gonçalves, M.P. & Doublier, J.L. (1992). Effect of galactomannan addition on the thermal behaviour of κ-carrageenan gels. *Carbohydrate Polymers*, 19, 261–269.
- Fitzsimons, S.M., Mulvihill, D.M. & Morris, E.R. (2008). Large enhancements in thermogelation of whey protein isolate by incorporation of very low concentrations of guar gum. *Food Hydrocolloids*, 22(4), 576–586.
- Floury, F., Desrumaux, A. & Lardières, J. (2000). Effect of high-pressure homogenization on droplet size distributions and rheological properties of model oil-in-water emulsions. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 1, 127–134.
- Foegeding, E.A. & Drake, M.A. (2007). Sensory and mechanical properties of cheese texture. *Journal of Dairy Science*, 90, 1611–1624.
- Fox, F.P., Guinee, P.T., Cogan, M.T. & McSweeney, L.H.P. (2000). *Fundamentals of Cheese Science*. An ASPEN PUBLICATION, Gaithersburg.
- Fritzen-Freire, C.B., Prudêncio, E.S., Pinto, S.S., Muñoz, I.B., Müller, C.M.O., Vieira, C.R.W. & Amboni, R.D.M.C. (2013). Effect of the application of Bifidobacterium BB-12 microencapsulated by spray drying with prebiotics on the properties of ricotta cream. *Food Research International*, 52, 50–55.
- Fuente, M., Hemar, G. & Singh, H. (2004). Influence of κ-carrageenan on the aggregation behavior of proteins in heated whey protein isolate solutions. *Food Chemistry*, 86, 1–9.
- Garti, N. & Reichman, D. (1993). Hydrocolloids as food emulsifiers and stabilizers. *Food Structure*, 12, 411–426.
- Garti, N. (1999). What can nature offer from an emulsifier point of view: trends and progress. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and engineering aspects*, 152, 125–146.
- Giannouli, P., Richardson, R.K. & Morris, E.R. (2004). Effect of polymeric cosolutes on calcium pectinate gelation. Part 1. Galactomannans in comparison with partially depolymerised starches. *Carbohydrate Polymers*, 55, 343–355.
- Gidley, M.J. & Grant Reid, J.S. (2006). Bacterial Polysaccharides, in: A.M. Stephen, G.O. Phillips & P.A. Williams (Eds.) *Food Polysaccharides and their Applications* (2nd ed.). Taylor & Francis, Boca Raton.
- Glass, K.A., Kaufman, K.M. & Johnson, E.A. (1998). Survival of bacterial pathogens in pasteurized process cheese slices stored at 30°C. *Journal of Food Protection*, 61, 290–294.
- Govaris, A., Koidis, P. & Papatheodorou, K. (2001). The fate of *Escherichia coli* O157: H7 in Myzithra, Anthotyros, and Manouri whey cheeses during storage at 2 and 12°C. *Food Microbiology*, 18(5), 565–570.
- Grinberg, V. & Tolstoguzov, V. (1997). Thermodynamic incompatibility of proteins and polysaccharides in solutions. *Food Hydrocolloids*, 11, 147–158.
- Gu, Y.S., Decker, E.A. & McClements, D.J. (2005). Influence of pH and carrageenan type on properties of β-lactoglobulin stabilized oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids*, 19, 83–91.
- Guinee, T.P., Carić, M. & Kaláb, M. (2004). Pasteurized Processed Cheese and Substitute/Imitation Cheese Products, in: P.F. Fox, P.L.H. McSweeney, T.M. Cogan & T.P. Guinee (Eds.) *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology* Vol. 2 (3rd ed.). Elsevier Academic Press, London.
- Gupta, S.K., Kraahadian, C. & Lindsay, R.C. (1984). Effect of emulsifier salts on the texture and flavor properties of processed cheeses. *Journal of Dairy Science*, 67, 764–778.
- Gupta, V.K. & Reuter, H. (1992). Processed cheese foods with added whey protein concentrates. *Lait*, 71, 201–212.
- Gupta, V.K. & Reuter, H. (1993). Firmness and melting quality of processed cheese foods with added whey protein concentrates. *Lait*, 73, 381–388.
- Gustaw, W. & Mleko, S. (2003). The effect of pH and carrageenan concentration on the rheological properties of whey protein gels. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 12/53(4), 39–44.
- Gustaw, W. & Mleko, S. (2007). The effect of polysaccharides and sodium chloride on physical properties of processed cheese analogs containing whey proteins. *Milchwissenschaft*, 62(1), 59–62.
- Gwartney, E.A., Foegeding, E.A. & Larick, D.K. (2002). The texture of commercial full-fat and reduced-fat cheese. *Journal of Food Science*, 69(9), S333–S339.

- Gwartney, E.A., Larick, D.K. & Foegeding, E.A. (2004). Sensory texture and mechanical properties of stranded and particulate whey protein emulsion gels. *Journal of Food Science*, 67(2), 812–816.
- Habibi, H. & Khosravi-Darani, K. (2017). Effective variables on production and structure of xanthan gum and its food applications: A review. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 10, 130–140.
- Hassan, A.N., Awad, S. & Mistry, V.V. (2007). Reduced fat process cheese made from young reduced fat cheddar cheese manufactured with exopolysaccharide-producing cultures. *Journal of Dairy Science*, 90, 3604–3612.
- Hebishy, E., Zamora, A., Buffa, M., Blasco-Moreno, A. & Trujillo, A.-J. (2017). Characterization of whey protein oil-in-water emulsions with different oil concentrations stabilized by ultra-high pressure homogenization. *Processes*, 5(1), 6–24.
- Hemar, Y., Hall, C.E., Munro, P.A. & Singh, H. (2002). Small and large deformation rheology and microstructure of κ -carrageenan gels containing commercial milk protein products. *International Dairy Journal*, 12, 371–381.
- Hemar, Y., Tamehana, M., Munro, P.A. & Singh, H. (2001). Influence of xanthan gum on the formation and stability of sodium caseinate oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids*, 15, 513–519.
- Hennelly, P.J., Dunne, P.G., O’Sullivan, M. & O’Riordan, D. (2005). Increasing the moisture content of imitation cheese: effects on texture, rheology and microstructure. *European Food Research and Technology*, 220(3-4), 415–420.
- Hennequin, D. & Hardy, J. (1993). Evaluation instrumentale et sensorielle de certaines propriétés texturales de fromage a pate molle. *International Dairy Journal*, 3, 653–647.
- Higiro, J., Herald, T.J. & Alavi, S. (2006). Rheological study of xanthan and locust bean gum interaction in dilute solution. *Food Research International*, 39, 165–175.
- Huang, X., Kakuda, Y. & Cui, W. (2001). Hydrocolloids in emulsions: particle size distributions and interfacial activity. *Food Hydrocolloids*, 15, 533–542.
- Imeson, A. (2010). *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- ISO (1999). ISO 6887-1, Microbiology of the food chain - Preparation of test samples, initial suspension and decimal dilutions for microbiological examination - Part 1: General rules for the preparation of the initial suspension and decimal dilutions. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO (1999). ISO 6888-2, Microbiology of food and animal feeding stuffs - Horizontal method for the enumeration of coagulase-positive staphylococci (*Staphylococcus aureus* and other species) - Part 2: Techniques using rabbit plasma fibrinogen agar medium. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO (2003). ISO 15213, Microbiology of food and animal feeding stuffs - Horizontal method for the enumeration of sulfite - reducing bacteria growing under anaerobic conditions. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO (2003). ISO 4833, Microbiology of food and animal feeding stuffs - Horizontal method for the enumeration of microorganisms – Colony-count technique at 30 degrees Celsius. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO (2004). ISO 5534, Cheese and processed cheese - Determination of total solid content (reference method). International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO (2008). ISO 21527-1, Microbiology of food and animal feeding stuffs - Horizontal method for the enumeration of yeasts and moulds. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO (2008). ISO 3433, Cheese - Determination of fat content - Van Gulik method. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO (2012). ISO 8586, Sensory analysis - General guidelines for the selection, training and monitoring of selected assessors and expert sensory assessors. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Izydorczyk, M. (2005). Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications, in: M. Izydorczyk (Ed.) *Understanding the Chemistry of Food Carbohydrates*. Taylor & Francis, New York.
- Jana, A.H., Patel H.G., Pinto, S. & Prajapati, J.P. (2010). Quality of casein based Mozzarella cheese analogue as affected by stabilizer blends. *Journal of Food Science and Technology*, 47(2), 240–242.
- Janhoj, T., Frost, M., Prinz, J. & Ipsen, R. (2009). Sensory and instrumental characterization of low-fat and non-fat cream cheese. *International Journal of Food Properties*, 12, 211–227.
- Jelen, (2003). Guo, Q., Ye, A., Lad, M., Dagleish, D. & Singh, H. (2014). Behaviour of whey protein emulsion gel during oral and gastric digestion: effect of droplet size. *Soft Matter*, 10, 4173–4183.
- Jiménez-Flores, R., Ye, A. & Singh, H. (2005). Interactions of whey proteins during heat treatment of oil-in-water emulsions formed with whey protein isolate and hydroxylated lecithin. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 53(10), 4213–4219.

- Joshi, N.S., Jhala, R.P., Muthukumarappan, K., Acharya, M.R. & Mistry, V.V. (2004). Textural and rheological properties of processed cheese. *International Journal of Food Properties*, 7, 519–530.
- Jost, R. Baechler, R. & Masson, G. (1986). Heat gelation of oil-in-water emulsions stabilized by whey protein. *Journal of Food Science*, 51(2), 440–450.
- Kahyaoglu, T. & Kaya, S. (2003). Effects of heat treatment and fat reduction on the rheological and functional properties of Gaziantep cheese. *International Dairy Journal*, 13, 867–875.
- Kaletunc–Gencer, G. & Peleg, M. (1986). Rheological characteristics of selected food gum mixtures in solution. *Journal of Texture Studies*, 17, 61–70.
- Kaltsa, O., Michon, C., Yanniotis, S. & Mandala, I. (2011). The effect of different stabilizers on the production of sub-micron o/w emulsions by using ultrasound techniques. FM1019, Proceedings of ICEF, Athens Greece.
- Kaminarides, S. & Stachtariis, S. (2000). Production of processed cheese using kasseri cheese and processed cheese analogues incorporating whey protein concentrate and soybean oil. *International Journal of Dairy Technology*, 53(2), 69–74.
- Kang, K.S. & Pettitt, D.J. (1993). *Industrial Gums – Polysaccharides and Their Derivatives* (3rd ed.). Academic Press, Inc., London.
- Kapoor, R. & Metzger, L.E. (2004). Evaluation of salt whey as an ingredient in processed cheese. *Journal of Dairy Science*, 87, 1143–1150.
- Kapoor, R. & Metzger, L.E. (2005). Small-scale manufacture of process cheese using a rapid visco analyzer. *Journal of Dairy Science*, 88(10), 3382–3391.
- Kapoor, R. & Metzger, L.E. (2008). Process cheese: Scientific and technological aspects-A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 7, 194–214.
- Katzbauer, B. (1998). Properties and applications of xanthan gum. *Polymer Degradation and Stability*, 59(1-3), 81–84.
- Kealy, T. (2006). Application of liquid and solid rheological technologies to the textural characterisation of semi-solid foods. *Food Research International*, 39, 265–276.
- Kemp, S.E, Hollowood, T. & Hort, J. (2009). *Sensory Evaluation: A Practical Handbook*. John Wiley & Sons, Inc., Ames.
- Khan, K., Park, J.K. & Kwon, J. (2007). Functional biopolymers produced by biochemical technology considering applications in food engineering. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24(5), 816–826.
- Khanal, S., Budiman, C., Hodson, M.P., Plan, M.R.R, Prakash, S., Bhandari, B., Bansal, N. & Kumari, B. (2019). Physico-chemical and biochemical properties of low fat Cheddar cheese made from micron to nano sized milk fat emulsions. *Journal of Food Engineering*, 242, 94–105.
- Khouryieh, H.A., Herald, T.J., Aramouni, F. & Alavi, S. (2007). Intrinsic viscosity and viscoelastic properties of xanthan/guar mixtures in dilute solutions: Effect of salt concentration on the polymer interactions. *Food Research International*, 40, 883–893.
- Khouryieh, H.A., Puli, G., Williams, K. & Aramouni, F. (2015). Effects of xanthan–locust bean gum mixtures on the physicochemical properties and oxidative stability of whey protein stabilised oil-in-water emulsions. *Food Chemistry*, 167, 340–348.
- Kindstedt, P. S. & Fox, P. F. (1991). Modified Gerber test for free oil in melted mozzarella cheese. *Journal of Food Science*, 56(4), 1115–1116.
- Kiokias, S. & Bot, A. (2005). Effect of denaturation on temperature cycling stability of heated acidified protein-stabilised o/w emulsion gels. *Food Hydrocolloids*, 19, 493–501.
- Kiokias, S. & Bot, A. (2006). Temperature cycling stability of pre-heated acidified whey protein-stabilised o/w emulsion gels in relation to the internal surface area of the emulsion. *Food Hydrocolloids*, 20, 245–252.
- Kiokias, S., Reiffers-Magnani, C.K. & Bot, A. (2005). Stability of whey-protein-stabilized oil-in-water emulsions during chilled storage and temperature cycling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 3823–3830.
- Kneifel, W., Ulberth, F. & Schaffer, E. (1992). Tristimulus colour reflectance measurement of milk and dairy products. *Lait*, 72, 383–391.
- Kök, M.S., Hill, S.E. & Mitchell, J.R. (1999). Viscosity of galactomannans during high temperature processing: influence of degradation and solubilisation. *Food Hydrocolloids*, 13, 535–542.
- Konstance, R.P. & Holsinger, V.H. (1992). Development of rheological test methods for cheese. *Food Technology*, 46, 105–109.
- Kosikowski, F.V. & Mistry, V.V. (1997). Process Cheese and Related Products, in: *Cheese and Fermented Milk Foods: Origins and Principles* Vol. 1 (3rd ed.). Kosikowski F.V., USA.
- Kozlov, S.G., Prosekov, A.Y. & Sorochkina, A.S. (2004). Aging of whey gels in the presence of organic colloids. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 77(7), 1092–1096.
- Kristensen, D., Hansen, E., Arndal, A., Appelgren, T. & Skibsted, L.H. (2001). Influence of light and temperature on the colour and oxidative stability of processed cheese. *International Dairy Journal*, 11, 837–843.

- Kuhn, K.R., Cavallieri, A.L.F. & da Cunha, R.L. (2010). Cold-set whey protein gels induced by calcium or sodium salt addition. *International Journal of Food Science and Technology*, 45, 348–357.
- Kussy, D. & Aylward, E. (2009). Pasteurized Process Cheese, in: S. Clark, I.M. Costello, I.M. Drake & I.F. Bodyfelt (Eds.) *The Sensory Evaluation of Dairy Products* (2nd ed.). Springer Science & Business Media, New York.
- Kycia, K., Pluta, A. & Zmarlicki, S. (2006). Physicochemical and textural properties of processed cheese spreads made with the addition of cheese base obtain from UF milk retentates. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 15(56), 113–118.
- Laaman, T.R. (2010). *Hydrocolloids in Food Processing*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Lam, R.S.H. & Nickerson, M.T. (2013). Food proteins: A review on their emulsifying properties using a structure–function approach. Review. *Food Chemistry*, 141, 975–984.
- Laneuville, S.I. & Turgeon, S.L. (2014). Microstructure and stability of skim milk acid gels containing an anionic bacterial exopolysaccharide and commercial polysaccharides. *International Dairy Journal*, 37, 5–15.
- Laye, I., Lindstrom, T.R., Lowry, L., Mei, F.I., Zwolfer, M., Diaz–Castillo, O., Dolande, J., Havlik, S. & Rueda, V. (2004). Process cheese containing increased levels of whey protein. United States Patent 20040126473.
- Le, X.T., Rioux, L.-E. & Turgeon, S. (2017). Formation and functional properties of protein–polysaccharide electrostatic hydrogels in comparison to protein or polysaccharide hydrogels. *Advances in Colloid and Interface Science*, 239, 127–135.
- Lee, S.K. & Anema, S.G. (2009). The effect of the pH at cooking on the properties of processed cheese spreads containing whey proteins. *Food Chemistry*, 115, 373–380.
- Lee, S.K. & Klostermeyer, H. (2001). The effect of pH on the rheological properties of reduced–fat model processed cheese spreads. *LWT – Food Science and Technology*, 34(5), 288–292.
- Lee, S.K., Anema, S. & Klostermeyer, H. (2004). The influence of moisture content on the rheological properties of processed cheese spreads. *International Journal of Food Science and Technology*, 39, 763–771.
- Lee, S.K., Buwalda, R.J., Euston, S.R., Foegeding, E.A. & McKenna, A.B. (2003). Changes in the rheology and microstructure of processed cheese during cooking. *LWT – Food Science and Technology*, 36, 339–345.
- Lee, S.K., Huss, M., Klostermeyer, H. & Anema, S.G. (2013). The effect of pre-denatured whey proteins on the textural and microstructural properties of model processed cheese spreads. *International Dairy Journal*, 32, 79–88.
- Lee, W., Clark, S. & Swanson, B.G. (2006). Low fat process cheese food containing ultrahigh pressure–treated whey protein. *Journal of Food Processing and Preservation*, 30, 164–179.
- Lesme, H., Rannou, C., Loisel, C., Famelart, M.H., Bouhallab, S. & Prost, C. (2019). Controlled whey protein aggregates to modulate the texture of fat-free set-type yoghurts. *International Dairy Journal*, 92, 28–36.
- Li, J., Eleya, M.M.O. & Gunasekaran, S. (2006). Gelation of whey protein and xanthan mixture: Effect of heating rate on rheological properties. *Food Hydrocolloids*, 20, 678–686.
- Liu, H., Xu, X.M. & Guo, S.D. (2007). Rheological, texture and sensory properties of low-fat mayonnaise with different fat mimetics. *LWT - Food Science and Technology*, 40(6), 946–954.
- Lopez, C. & Briard-Bion, V. (2007). The composition, supramolecular organisation and thermal properties of milk fat: a new challenge for the quality of food products. *Lait*, 87, 317–336.
- Lopez, C., Lesieur, P., Bourgaux, C., Keller, G. & Ollivon, M. (2001). Thermal and structural behavior of milk fat 2. Crystalline forms obtained by slow cooling of cream. *Journal of Colloid and Interface Science*, 240, 150–161.
- Lu, Y., Shirashoji, N. & Lucey, J.A. (2007). Rheological, textural and melting properties of commercial samples of some of the different types of pasteurized processed cheese. *International Journal of Dairy Technology*, 60(2), 74–80.
- Lund, B.M., Baird-Parker, T.C. & Gould, G.W. (2000). *The Microbiological Safety and Quality of Food* Vol. 1. Aspen Publishers, Gaithersburg.
- Lundin, L. & Hermansson, A.-M. (1997). Rheology and microstructure, of Ca- and Na-κ-carrageenan and locust bean gum gels. *Carbohydrate Polymers*, 34, 365–375.
- Ma, Y., Lindstrom, T.R. & Schmidt, G.M. (2007). Modified whey protein for low casein processed cheese. United States Patent 2007/0134396.
- Ma, Y., Lindstrom, T.R., Rodriguez, A.P. & Mei, F.I. (2009). Increasing the firmness of process cheese by utilizing ingredient synergism. United States Patent 2009/0169690.
- MacDougall, D.B. (2001). Principles of Colour Measurement for Food, in: E. Kress-Rogers & C.J.B. Brimelow (Eds) *Instrumentation and Sensors for the Food Industry* (2nd ed.). Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- Magrini, R.C., Chirife, J. & Parada, J.L. (1983). A study of *Staphylococcus aureus* growth in model systems and processed cheese. *Journal of Food Science*, 48, 882–885.
- Mandala, I.G. Savvas, T.P. & Kostaropoulos, A.E. (2004). Xanthan and locust bean gum influence on the rheology and structure of a white model–sauce. *Journal of Food Engineering*, 64, 335–342.
- Mangino, M.E. (1992). Gelation of whey protein concentrates. *Food Technology*, 46, 114–116.

- Manoi, K. & Rizvi, S.S.H. (2008). Rheological characterizations of texturized whey protein concentrate-based powders produced by reactive supercritical fluid extrusion. *Food Research International*, 41, 786–796.
- Mao, C.F. & Chen, J.C. (2006). Interchain association of locust bean gum in sucrose solutions: An interpretation based on thixotropic behavior. *Food Hydrocolloids*, 20(5), 730–739.
- Marchesseau, S., Gastaldi, E., Lagaude, A. & Cuq, J.-L. (1997). Influence of pH on protein interactions and microstructure of process cheese. *Journal of Dairy Science*, 80, 1483–1489.
- Marshall, R.J. (1990). Composition, structure, rheological properties and sensory texture of processed cheese analogues. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 50, 237–252.
- McClements, D.J. (2002). Theoretical prediction of emulsion color. *Advances in Colloid and Interface Science*, 97, 63–89.
- McClements, D.J. (2004). Protein-stabilized emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 9, 305–313.
- McClements, D.J. (2005). Emulsion Rheology, in: *Food Emulsions: Principles, Practices and Techniques* (2nd ed.). CRC Press, Boca Raton.
- McClements, D.J., Demetriades, K. (1998). An integrated approach to the development of reduced-fat food emulsions. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 38(6), 511–536.
- McClements, D.J., Monahan, F.J. & Kinsella, J.E. (1993). Effect of emulsion droplets on the rheology of whey protein isolate gels. *Journal of Texture Studies*, 24(4), 411–422.
- McCrae, C.H., Law, A.J.R. & Leaver, J. (1999). Emulsification properties of whey proteins in their natural environment: effect of whey protein concentration at 4 and 18% milk fat. *Food Hydrocolloids*, 13, 389–399.
- Mellema, M. & Isenbart, J.G. (2004). Effect of acidification and heating on the rheological properties of oil-water interfaces with adsorbed milk proteins. *Journal of Dairy Science*, 87, 2769–2778.
- Michalski, M.C., Desobry, S. & Hardy, J. (1997). Food materials adhesion: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37(7), 591–619.
- Michalski, M.C., Gassi, J.-Y., Famelart, M.M.-H., Leconte, N., Camier, B., Michel, F. & Briard, V. (2003). The size of native milk fat globules affects physico-chemical and sensory properties of Camembert cheese. *Lait*, 83, 131–143.
- Milani, J. & Maleki, G. (2012). Hydrocolloids in Food Industry, in: B. Valdez (Ed.) *Food Industrial Processes*. InTechOpen, London.
- Mitschka, P. (1982). Simple conversion of Brookfield R.V.T. readings into viscosity functions. *Rheologica Acta*, 12, 207–209.
- Mleko, S. & Foegeding, E.A. (2000). Physical properties of rennet casein gels and processed cheese analogs containing whey proteins. *Milchwissenschaft*, 55, 513–516.
- Mleko, S. & Foegeding, E.A. (2001). Incorporation of polymerized whey proteins into processed cheese analogs. *Milchwissenschaft*, 56(11), 612–615.
- Mleko, S. (1999). Effect of protein concentration on whey protein gels obtained by a two-stage heating process. *European Food Research and Technology*, 209, 389–392.
- Moakes, R.J.A., Sullo, A. & Norton, I.T. (2015). Preparation and characterisation of whey protein fluid gels: The effects of shear and thermal history. *Food Hydrocolloids*, 45, 227–235.
- Monahan, F.J., McClements, D.J. & German, J.B. (1996). Disulphide-mediated polymerization reactions of heated WPI-stabilised emulsions. *Journal of Food Science*, 61(3), 504–509.
- Monahan, F.J., McClements, D.J. & Kinsella, J.E. (1993). Polymerization of whey proteins in whey protein-stabilized emulsions. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 41, 1826–1829.
- Monteiro, S.R., Tavares, C., Evtuguin, D.V., Moreno, N. & Lopes da Silva, J.A. (2005). Influence of galactomannans with different molecular weights on the gelation of whey proteins at neutral pH. *Biomacromolecules*, 6, 3291–3299.
- Moresi, M. & Bruno, M. (2007). Characterisation of alginate gels using quasi-static and dynamic methods. *Journal of Food Engineering*, 82, 298–309.
- Morr, C.V. (1992). Improving the texture and functionality of whey protein concentrate. *Food Technology*, 46, 110–113.
- Morris, E. R., Rees, D. A., Robinson, G. & Young, G. A. (1980). Competitive inhibition of interchain interactions in polysaccharide systems. *Journal of Molecular Biology*, 138, 363–374.
- Morris, V.J. (2006). Bacterial Polysaccharides, in: A.M. Stephen, G.O. Phillips & P.A. Williams (Eds) *Food Polysaccharides and their Applications* (2nd ed.). Taylor & Francis, Boca Raton.
- Mor-Rosenberg, Y., Shoemaker, C. F. & Rosenberg, M. (2004). Mechanical properties of composite gels consisting of fractionated whey proteins and fractionated milk fat. *Food Hydrocolloids*, 18, 153–166.
- Muir, D.D., Tamime, A.Y., Shenana, M.E. & Dawood, A.H. (1999). Processed cheese analogues incorporating fat-substitutes 1. Composition, microbiological quality and flavour changes during storage at 5°C. *LWT – Food Science and Technology*, 32, 41–49.

- Murayama, A., Ichikawa, Y. & Kawabata, A. (1995). Rheological properties of mixed gels of κ-carrageenan with galactomannans. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 59(1), 5–10.
- Murcia, M.A., Martinez-Tome, M., Nicolas, M.C. & Vera, A.M. (2003). Extending the shelf-life and proximate composition stability of ready to eat foods in vacuum or modified atmosphere packaging. *Food Microbiology*, 20, 671–679.
- Murray, B.S. (2011). Rheological properties of protein films. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16, 27–35.
- Mustapha, N.A., Ruttarattanamongkol, K. & Rizvi, S.S.H. (2012). The effects of supercritical fluid extrusion process on surface hydrophobicity of whey protein concentrate and its relation to storage and heat stability of concentrated emulsions. *Food Research International*, 48, 470–477.
- Neiryneck, N., Van lent, K., Dewettinck, K. & Van der Meeren, P. (2007). Influence of pH and biopolymer ratio on sodium caseinate-guar gum interactions in aqueous solutions and in O/W emulsions. *Food Hydrocolloids*, 21, 862–869.
- Nor Hayati, I., Che Man, Y.B., Tan, C.P. & Nor Aini, I. (2009). Droplet characterization and stability of soybean oil/palm kernel olein O/W emulsions with the presence of selected polysaccharides. *Food Hydrocolloids*, 23, 233–243.
- Norton, A.B., Cox, P.W. & Spyropoulos, F. (2011). Acid gelation of low acyl gellan gum relevant to self-structuring in the human stomach. *Food Hydrocolloids*, 25, 1105–1111.
- O'Brien, N.M. & O'Connor, T.P. (2004). Nutritional Aspects of Cheese, In: P.F. Fox, P.L.H. McSweeney, T.M. Cogan & T.P. Guinee (Eds) *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology* Vol. 2 (3rd ed.). Elsevier Ltd., London.
- O'Callaghan, D.J. & Guinee, T.P. (2004). Rheology and Texture of Cheese, In: P.F. Fox, P.L.H. McSweeney, T.M. Cogan & T.P. Guinee (Eds.) *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology* Vol. 1 (3rd ed.). Elsevier Ltd., London.
- Oliveira, N.M., Dourado, F.Q., Peres, A.M., Silva, M.V., Maia, J.M. & Teixeira, J.A. (2011). Effect of guar gum on the physicochemical, thermal, rheological and textural properties of green Edam cheese. *Food Bioprocess Technology*, 4, 1414–1421.
- Oliver, L., Scholten, E. & van Aken, G.A. (2015). Effect of fat hardness on large deformation rheology of emulsion-filled gels. *Food Hydrocolloids*, 43, 299–310.
- Onwulata, C.I. & Huth, P.J. (2008). *Whey Processing, Functionality and Health Benefits*. John Wiley & Sons, Inc., Ames.
- Ostwald, W. (1929). About the mathematical representation of the structural area of the viscosity. *Colloid Journal*, 47(2), 176–187.
- Otazo, M.R., Ward, R., Gillies, G., Osborne, R.S., Golding, M. & Williams, M.A. (2019). Aggregation and coalescence of partially crystalline emulsion drops investigated using optical tweezers. *Soft Matter*, 15(31).
- Otte, J., Zakora, M. & Qvist, K.B. (2000). Involvement of disulfide bonds in bovine β-lactoglobulin b gels set thermally at various pH. *Journal of Food Science*, 65(3), 384–389.
- Owens, C., Griffin, K., Khouryieh, H. & Williams, K. (2018). Creaming and oxidative stability of fish oil-in-water emulsions stabilized by whey protein-xanthan-locust bean complexes: Impact of pH. *Food Chemistry*, 239, 314–322.
- Palacios, C. (2006). The role of nutrients in bone health, from A to Z. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46, 621–628.
- Palar, K. & Sturm, R. (2009). Potential societal savings from reduced sodium consumption in the US adult population. *American Journal of Health Promotion*, 24, 49–57.
- Panyam, D. & Kilara, A. (1996). Enhancing the functionality of food proteins by enzymatic modification. *Trends in Food Science & Technology*, 7, 120–125.
- Paraskevopoulou, A., Boskou, D. & Kiosseoglou, V. (2005). Stabilization of olive oil–lemon juice emulsion with polysaccharides. *Food Chemistry*, 90, 627–634.
- Paul-Sadhu, S. (2016). Impact of low refrigeration temperature on colour of milk. *Acta Alimentaria*, 45(3), 390–397.
- Pearce, K.N. & Kinsella, J.E. (1978). Emulsifying properties of proteins: evaluation of a turbidimetric technique. *J. Agric. Food Chemistry*, 26(3), 716–723.
- Pedersen, J.K. (1980). Carrageenan, pectin and xanthan/locust bean gum gels trends in their food use. *Food Chemistry*, 6, 77–88.
- Peleg, M. (2019). The instrumental texture profile analysis revisited-Invited review. *Journal of Texture Studies*, 1–7.
- Pereira, R.B., Bennet, R.J., Hemar, Y. & Campanella, O.H. (2001). Rheological and microstructural characteristics of model processed cheese analogues. *Journal of Texture Studies*, 32, 349–373.

- Perrechil, F.A. & Cunha, R.L. (2012). Development of multiple emulsions based on the repulsive interaction between sodium caseinate and LBG. *Food Hydrocolloids*, 26, 126–134.
- Phillips, G.O. & Williams, P.A. (2009). *Handbook of Hydrocolloids* (2nd ed.). Woodhead Publishing Ltd., Cambridge.
- Picullel, L. (2006). Gelling Carrageenans, in: A.M. Stephen, G.O. Phillips & P.A. Williams (Eds) *Food Polysaccharides and their Applications* (2nd ed.). Taylor & Francis, Boca Raton.
- Pinheiro, A.C., Bourbon, A.I., Rocha, C., Ribeiro, C., Maia, J. M., Gonçalves, M.P., Teixeira, J.A. & Vicente, A.A. (2011). Rheological characterization of κ-carrageenan/galactomannan and xanthan/galactomannan gels: Comparison of galactomannans from non-traditional sources with conventional galactomannans. *Carbohydrate Polymers*, 83, 392–399.
- Pinto, S., Rathour, A.K., Prajapati, J.P., Jana, A.H. & Solanky, M.J. (2007). Utilization in whey protein concentrate in processed cheese spread. *Natural Product Radiance*, 6(7), 398–401.
- Pluta, A., Ziarno, M. & Smolinska, A. (2000). The possibility of using hydrocolloids in processed cheese production, *Przemysł Spożywczy*, 54(5), 42–44.
- Pomeranz, Y. & Meloan, C.E. (2000). *Food Analysis: Theory and Practice* (3rd ed.). Aspen Publishers Inc., Gaithersburg.
- Purwanti, N., van der Veen, E., van der Goot, A.J. & Boom, R. (2013). Stiffening in gels containing whey protein isolate. *International Dairy Journal*, 28, 62–69.
- Raikos, V. (2010). Effect of heat treatment of milk protein functionality at emulsion interfaces - A review. *Food Hydrocolloids*, 24, 259–265.
- Rao, M.A., Walter, R.H. & Cooley, H.J. (1981). Effect of heat treatment on the flow properties of aqueous guar gum and sodium carboxymethylcellulose (CMC) solutions. *Journal of Food Science*, 46, 896–993.
- Rao, M.P.N., Xiao, M. & Li, W.-J. (2017). Fungal and bacterial pigments: Secondary metabolites with wide applications. *Frontiers in Microbiology*, 8, Article 1113.
- Raphaelides, S.N. & Gioldasi, A. (2005). Elongational flow studies of set yogurt. *Journal of Food Engineering*, 70, 538–545.
- Rayan, A., Kaláb, M. & Ernstrom, C.A. (1980). Microstructure and rheology of pasteurized process cheese. *Scanning Electron Microscopy*, 3, 635–643.
- Renard, D., van de Velde, F. & Visschers, R.W. (2006). The gap between food gel structure, texture and perception. *Food Hydrocolloids*, 20, 423–431.
- Renou, F., Petibon, O., Malhiac, C. & Grisel, M. (2013). Effect of xanthan structure on its interaction with locust bean gum: Toward prediction of rheological properties. *Food Hydrocolloids*, 32, 331–340.
- Rocha, C., Teixeira, J.A., Hilliou, L., Sampaio, P. & Gonçalves, M.P. (2009). Rheological and structural characterization of gels from whey protein hydrolysates/locust bean gum mixed systems. *Food Hydrocolloids*, 23, 1734–1745.
- Rousseau, B. (2004). Sensory Evaluation Techniques, in: L.M.L. Nollet (Ed.) *Handbook of Food Analysis: Physical Characterization and Nutrient Analysis* Vol.1 (2nd ed.). Marcel Dekker Inc., New York.
- Rowney, M., Roupas, P., Hickey, M. W. & Everett, D.W. (1999). Factors affecting the functionality of Mozzarella cheese. *Australian Journal of Dairy Technology*, 54, 94–102.
- Rudan, M.A., Barbano, D.M., Guo, M.R. & Kindstedt, P.S. (1998). Effect of the modification of fat particle size by homogenization on composition, proteolysis, functionality, and appearance of reduced fat mozzarella cheese. *Journal of Dairy Science*, 81, 2065–2076.
- Ruffin, E., Schmit, T., Lafitte, G., Dollat, J.-M. & Chambin, O. (2014). The impact of whey protein preheating on the properties of emulsion gel bead. *Food Chemistry*, 151, 324–332.
- Ruttarattamongkol, K., Nor Afizah, M. & Rizvi, S.S.H. (2015). Stability and rheological properties of corn oil and butter oil emulsions stabilized with texturized whey proteins by supercritical fluid extrusion. *Journal of Food Engineering*, 166, 139–147.
- Saha, D. & Bhattacharya, S. (2010). Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review. *Journal of Food Science and Technology*, 47(6), 587–597.
- Sala, G., van Vliet, T., Stuart, M.C., van de Velde, F. & van Aken, G.A. (2009). Deformation and fracture of emulsion-filled gels: Effect of gelling agent concentration and oil droplet size. *Food Hydrocolloids*, 23, 1853–1863.
- Sanchez, C., Beauregard, J.L., Chassagne, M.H., Duquenoy, A. & Hardy, J. (1994). Rheological and textural behaviour of double cream cheese. Part I: Effect of curd homogenization. *Journal of Food Engineering*, 23, 579–594.
- Sanchez, C., Schmitt, C., Babak, V. G. & Hardy, J. (1997). Rheology of whey protein isolate-xanthan mixed solutions and gels. Effect of pH and xanthan concentration. *Nahrung*, 41(6), 336–343.

- Schäffer, B., Szakály, S., Lőrinczy, D. & Schäffer, B. (2001). Processed cheeses made with and without peptization. Submicroscopic structure and thermodynamic characteristics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64, 671–679.
- Schär, W. & Bosset, J.O. (2002). Chemical and physico-chemical changes in processed cheese and ready-made fondue during storage. A review. *LWT- Food Science and Technology*, 35(1), 15–20.
- Scherze, I. & Muschiolik, G. (2001). Effects of various whey protein hydrolysates on the emulsifying and surface properties of hydrolysed lecithin. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 21, 107–117.
- Schmitt, C., Bovay, C., Vuillomenet, A.-M., Rouvet, M. & Bovetto, L. (2011). Influence of protein and mineral composition on the formation of whey protein heat-induced microgels. *Food Hydrocolloids*, 25, 558–567.
- Schröder, A., Berton-Carabin, C., Venema, P. & Cornacchia, L. (2017). Interfacial properties of whey protein and whey protein hydrolysates and their influence on O/W emulsion stability. *Food Hydrocolloids*, 73, 129–140.
- Shukla, A., Rizvi, S.S.H. & Bartsch, J.A. (1995). Rheological characterization of butter using lubricated squeezing flow. *Journal of Texture Studies*, 26, 313–323.
- Sikorski, Z.E. (2001). *Chemical and Functional Properties of Food Proteins*. CRC Press, Boca Raton.
- Singh, A.M. & Dalgleish, D.G. (1998). The emulsifying properties of hydrolyzates of whey proteins. *Journal of Dairy Science*, 81, 918–924.
- Siso, M.I.G. (1996). The biotechnological utilization of cheese whey: A review. *Bioresource Technology*, 57, 1–11.
- Sok Line, V.L., Remondetto, G.E. & Subirade, M. (2005). Cold gelation of β -lactoglobulin oil in water emulsions. *Food Hydrocolloids*, 19, 269–278.
- Sourdet, S., Relkin, P. & César, B. (2003). Effects of milk protein type and pre-heating on physical stability of whipped and frozen emulsions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 31, 55–64.
- Sourdet, S., Relkin, P., Fosseux, P.-Y. & Aubry, V. (2002). Composition of fat protein layer in complex food emulsions at various weight ratios of casein-to-whey proteins. *Lait*, 82, 567–578.
- Spreer, E. (1998). *Milk and Dairy Product Technology*. Marcel Dekker Inc., New York.
- Sripabloom, J., Luangpituksa, P., Wongkongkatap, J., Pongtharangkul, T. & Supphantharika, M. (2019). Influence of pH and ionic strength on the physical and rheological properties and stability of whey protein stabilized o/w emulsions containing xanthan gum. *Journal of Food Engineering*, 242, 141–152.
- Stading, M. & Hermansson, A.-M. (1993). Rheological behaviour of mixed gels of κ -carrageenan-locust bean gum. *Carbohydrate Polymers*, 22, 49–56.
- Stampanoni, C.R. & Noble, A.C. (1991). The influence of fat, acid, and salt on the temporal perception of firmness, saltiness, and sourness of cheese analogs. *Journal of Texture Studies*, 22, 381–392.
- Steffe, J.F. (1996). *Rheological Methods in Food Process Engineering* (2nd ed.). Freeman Press, East Lansing.
- Stone, A.K. & Nickerson, M.T. (2012). Formation and functionality of whey protein isolate- (κ -, ι -, and λ -type) carrageenan electrostatic complexes. *Food Hydrocolloids*, 27, 271–277.
- Strohmaier, W., Klostermeyer, H., Deuritz, P. & Windhab, E. (1992). Comparison of different methods to determine the spreadability and firmness of processed cheese. *European Food Research and Technology*, 194, 531–535.
- Subramanian, R., Muthukumarappan, K. & Gunasekaran, S. (2006). Linear viscoelastic properties of regular and reduced-fat pasteurized process cheese during heating and cooling. *International Journal of Food Properties*, 9, 377–393.
- Sun, C. & Gunasekaran, S. (2010). Rheology and oxidative stability of whey protein isolate-stabilized menhaden oil-in-water emulsions as a function of heat treatment. *Journal of Food Science*, 75(1), 1–8.
- Sun, C., Gunasekaran, S. & Richards, M.P. (2007). Effect of xanthan gum on physicochemical properties of whey protein isolate stabilized oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids*, 21, 555–564.
- Sun, C., Liang, B., Sheng, H., Wang, R., Zhao, J., Zhang, Z. & Zhang, M. (2018). Influence of initial protein structures and xanthan gum on the oxidative stability of O/W emulsions stabilized by whey protein. *International Journal of Biological Macromolecules*, 120, 34–44.
- Suwonsichon, T. & Peleg, M. (1999). Rheological characterization of Ricotta cheeses by imperfect squeezing flow viscometry. *Journal of Texture Studies*, 30, 89–103.
- Swenson, B.J., Wendorff, W.L. & Lindsay, R.C. (2000). Effects of ingredients on the functionality of fat-free process cheese spreads. *Journal of Food Science*, 65(5), 822–825.
- Tadros, T.F. (2013). *Emulsion Formation and Stability*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim.
- Tako, M. & Nakamura, S. (1985). Synergistic interaction between xanthan and guar gum. *Carbohydrate Research*, 138(2), 207–213.
- Tako, M., Asato, A. & Nakamura, S. (1984). Rheological aspects of the intermolecular interaction between xanthan and locust bean gum in aqueous media. *Agricultural and Biological Chemistry*, 48, 2995–3000.

- Tamime, A.Y., Muir, D.D., Shenana, M.E., Kaláb, M. & Dawood, A.H. (1999). Processed cheese analogues incorporating fat–substitutes 2. Rheology, sensory perception of texture and microstructure. *LWT - Food Science and Technology*, 35(1), 50–59.
- Tan, Y., Wang, J., Chen, F., Niu, S. & Yu, J. (2016). Effect of protein oxidation on kinetics of droplets stability probed by microrheology in O/W and W/O emulsions of whey protein concentrate. *Food Research International*, 85, 259–265.
- Tang, Q., McCarthy, O.J. & Munro, P.A. (1993). Oscillatory rheological study of the gelation mechanism of whey protein concentrate solutions: Effects of physicochemical variables on gel formation. *Journal of Dairy Research*, 60(4), 543–555.
- Tavares, C. & da Silva, J.A.L. (2003). Rheology of galactomannan–whey protein mixed systems. *International Dairy Journal*, 13, 699–706.
- Tavares, C., Monteiro, S.R., Moreno, N. & da Silva, J.A.L. (2005). Does the branching degree of galactomannans influence their effect on whey protein gelation? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 270–271, 213–219.
- Tcholakova, S., Denkov, N.D., Ivanov, I.B. & Campbell, B. (2006). Coalescence stability of emulsions containing globular milk proteins. *Advances in Colloid and Interface Science*, 123–126, 259–293.
- Terpstra, M.E.J., Janssen, A.M. & Van Der Lindene, E. (2007). Exploring imperfect squeezing flow measurements in a teflon geometry for semisolid foods. *Journal of Food Science*, 72(9), 492–502.
- Thaïudom, S. & Goff, H. D. (2003). Effect of κ-carrageenan on milk protein polysaccharide mixtures. *International Dairy Journal*, 13, 763–771.
- Thapa, T.B. & Gupta, V.K. (1992). Rheology of processed cheese foods with added whey protein concentrates. *Indian Journal of Dairy Science*, 45(2), 88–92.
- Tipvarakarnkoon, T. & Senge, B. (2008). Rheological behaviour of gum solutions and their interactions after mixing. Annual transactions of the Nordic rheology society, Vol. 16.
- Tolstoguzov, V. (2006). Phase Behavior in Mixed Polysaccharide Systems, in: A.M. Stephen, G.O. Phillips & P.A. Williams (Eds) *Food Polysaccharides and their Applications* (2nd ed.). Taylor & Francis, Boca Raton.
- Torres, O., Murray, B. & Sarkar, A. (2016). Emulsion microgel particles: Novel encapsulation strategy for lipophilic molecules. *Trends in Food Science & Technology*, 55, 98–108.
- Totosaus, A., Guerrero, I. & Montejano, J.G. (2005). Effect of added salt on textural properties of heat-induced gels made from gum–protein mixtures. *Journal of Texture Studies*, 36, 78–92.
- Trivedi, D., Bennett, R. J., Hemar, Y., Reid, D. C. W., Lee, S. K. & Illingworth, D. (2008). Effect of different starches on rheological and micro-structural properties of (I) model processed cheese. *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 2191–2196.
- Tunick, M.H. & Van Hekken, D.L. (2002). Torsion gelometry of cheese. *Journal of Dairy Science*, 85(11), 2743–2749.
- Turgeon, S.L. & Beaulieu, M. (2001) Improvement and modification of whey protein gel texture using polysaccharides. *Food Hydrocolloids*, 15, 583–591.
- Uruakpa, F.O. & Arntfield, S.D. (2005). The physico–chemical properties of commercial canola protein isolate–guar gum gels. *International Journal of Food Science & Technology*, 40(6), 643–653.
- Van Aken, G.A. (2006). Polysaccharides and Food Emulsions, in: A.M. Stephen, G.O. Phillips & P.A. Williams (Eds) *Food Polysaccharides and their Applications* (2nd ed.). Taylor & Francis, Boca Raton.
- van den Berg, L., van Vliet, T., van der Linden, E., van Boekel, M.A.J.S. & van de Velde, F. (2007). Breakdown properties and sensory perception of whey proteins/polysaccharide mixed gels as a function of microstructure. *Food Hydrocolloids*, 21, 961–976.
- van Vliet, T. (1996). Large deformation and fracture behaviour of gels. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 1(6), 740–745.
- Varga, L. (2007). Microbiological Quality of Commercial Dairy Products, in: *Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied Microbiology*. Formatex Microbiology Series (1). Formatex, Badajoz.
- Vianna-Filho, R.B., Oliveira Petkowicz, C.L. & Silveira, J.L.M. (2013). Rheological characterization of O/W emulsions incorporated with neutral and charged polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 93, 266– 272.
- Walkenström, P., Nielsen, M., Windhab, E. & Hermansson, A.M. (1999). Effects of flow behavior on the aggregation of whey protein suspensions, pure or mixed with xanthan. *Journal of Food Engineering*, 42, 15–26.
- Walstra, P. (1995). Physical Chemistry of Milk Fat Globules, in: P.F. Fox (Ed.) *Advanced Dairy Chemistry 2: Lipids* (2nd ed.). Chapman & Hall, London.
- Walstra, P. (2003). *Physical Chemistry of Foods*. Marcel Dekker, New York.
- Walstra, P., Wouters, J.T.M. & Geurts, T.J. (2006). *Dairy Science and Technology* (2nd ed.). Taylor & Francis, CRC Press, Boca Raton.

- Wang, F., Wang, Y.J. & Sun, Z. (2002). Conformational role of xanthan in its interaction with guar gum. *Journal of Food Science*, 67(9), 3289–3294.
- Wang, Q., Ellis, P.R. & Ross-Murphy, S.B. (2003). Dissolution kinetics of guar gum powders—II. Effects of concentration and molecular weight. *Carbohydrate Polymers*, 53, 75–83.
- Washington, C. (1992). *Particle Size Analysis in Pharmaceuticals and Other Industries: Theory and Practice*. Ellis Horwood Limited, Chichester.
- Wendin, K., Langton, M., Caous, L. & Hall, G. (2000). Dynamic analyses of sensory and microstructural properties of cream cheese. *Food Chemistry*, 71, 363–378.
- Wu, Y., Cui, Y.W., Eskin, N.A.M. & Goff, H.D. (2009). An investigation of four commercial galactomannans on their emulsion and rheological properties. *Food Research International*, 42, 1141–1146.
- Ye, A. & Singh, H. (2006). Heat stability of oil-in-water emulsions formed with intact or hydrolysed whey proteins: influence of polysaccharides. *Food Hydrocolloids*, 20, 269–276.
- Ye, A. & Taylor, S. (2009). Characterization of cold-set gels produced from heated emulsions stabilized by whey protein. *International Dairy Journal*, 19, 721–727.
- Ye, A. (2008). Complexation between milk proteins and polysaccharides via electrostatic interaction: principles and applications e a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 406–415.
- Ye, A., Hemar, Y. & Singh, H. (2004). Influence of polysaccharides on the rate of coalescence in oil-in-water emulsions formed with highly hydrolyzed whey proteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(17), 5491–5498.
- Yee, J.J., Bell, L.I. & Narasimmon, R.G. (1998). Cheese with improved melt properties and methods of producing same. United States Patent 19985750177.
- Yovanoudi, M., Dimitreli, G., Raphaelides, S.N. & Antoniou, K.D. (2013). Flow behaviour studies of kefir type systems. *Journal of Food Engineering*, 118, 41–48.
- Zehren, V.L. & Nusbaum, D.D. (1992). *Process Cheese*. Cheese Reporter Publishing Company, Madison.
- Zhai, J.L., Day, L., Aguilar, M.-I. & Wooster, T.J. (2013). Protein folding at emulsion oil/water interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 18, 257–271.
- Zhang, S. Zhang, Z. & Vardhanabhuti, B. (2014). Effect of charge density of polysaccharides on self-assembled intragastric gelation of whey protein/polysaccharide under simulated gastric conditions. *Food Function*, 5, 1829–1838.
- Zhou, P., Liu, X. & Labuza, T.P. (2008). Effects of moisture-induced whey protein aggregation on protein conformation, the state of water molecules, and the microstructure and texture of high-protein-containing matrix. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 4534–4540.

Ελληνική

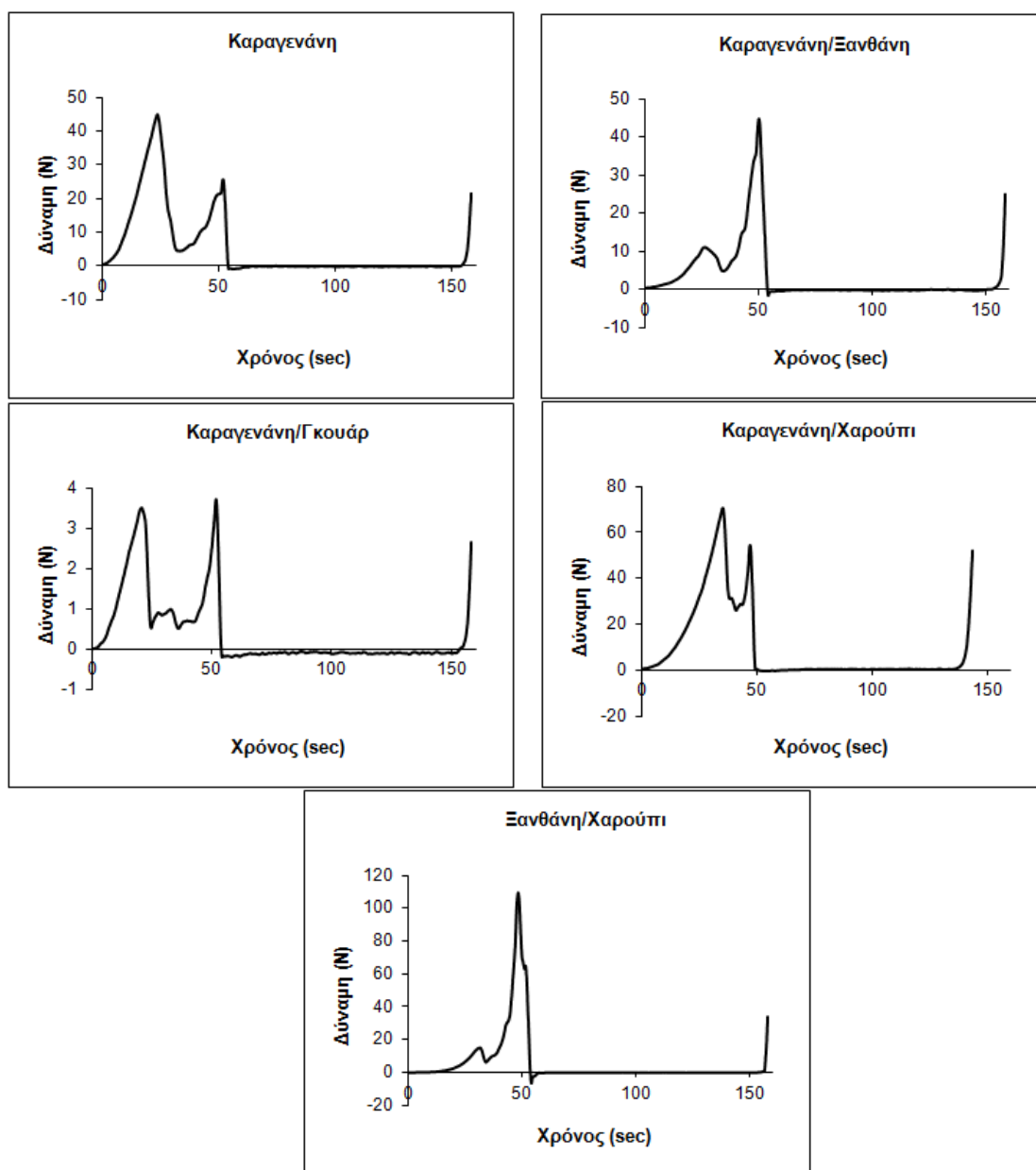
- ICAP (2013). *Κλαδική μελέτη στα τυροκομικά προϊόντα*. ICAP A.E., Αθήνα.
- ICAP (2019). Δελτίο τύπου κλαδικής μελέτης για τα τυροκομικά προϊόντα: http://globalsustain.org/files/ICAP_PR_Cheese_Products_Feb2019.pdf
- Ανυφαντάκης, Ε.Μ. (1992). *Μέθοδοι εξετάσεως του γάλακτος και των προϊόντων του*. Εκδόσεις Σταμούλης, Πειραιάς.
- Ανυφαντάκης, Ε.Μ. (2004). *Τυροκομία: Χημεία – Φυσικοχημεία – Μικροβιολογία*, 2η Έκδοση. Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα.
- Αρβανιτογιάννης, Ι.Σ., Βαρζάκας, Θ.Χ. και Τζίφα, Κ.Ν. (2008). *Έλεγχος ποιότητας τροφίμων*. Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα.
- Γαΐτης, Φ. (2007). *Μικροβιολογικά κριτήρια για τα τρόφιμα*, 1^η έκδοση. ΕΤΑΤ, Αθήνα.
- Δημοπούλου-Δημάκη, Ι. (2002). *Κοστολόγηση*. Interbooks, Αθήνα.
- Δεληγκάρης, Ν. (1997). *Μικροβιολογία τροφίμων*. Οργανισμός Εκδόσεων Διδακτικών Βιβλίων, Αθήνα.
- ΕΚ 2073/2015 (2005). *Κανονισμός (ΕΚ) περί μικροβιολογικών κριτηρίων για τα τρόφιμα*. Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης.
- Ζερφυρίδης Γ. Κ. (2001). *Τυροκομία*. Εκδ. Γιαχούδη-Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη.
- Ηλιόπουλος, Γ. (2007). *Χημεία τροφίμων*. ΟΕΔΒ, Αθήνα.
- Καλαντζόπουλος, Γ. (1999). *Μαθήματα εφαρμοσμένης μικροβιολογίας γάλακτος και γαλακτοκομικών προϊόντων*. Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε., Αθήνα.
- Καραουλάνης, Γ.Δ. (2005). *Εργαστηριακές αναλύσεις και ποιοτικός έλεγχος στις βιομηχανίες τροφίμων*. Σταμούλη Α.Ε., Αθήνα.
- Κεχαγιάς, Χ. (2011). *Ποιότητα του γάλακτος και γαλακτοκομικών προϊόντων*. Ίων, Αθήνα.
- Κυρανάς, Ε. (2011). *Λειτουργικές ιδιότητες νερού, πρωτεϊνών, σακχάρων, λιπιδίων και φυσικών χρωστικών*. Εκδόσεις Τζιόλας, Θεσσαλονίκη

- Κώδικας Τροφίμων-Ποτών (2011). Άρθρο 83: Τυροκομικά προϊόντα. Γενικό Χημείο του Κράτους, Ανώτατο Χημικό Συμβούλιο, Αθήνα.
- Λαζαρίδης, Χ.Ν. (2000). *Μηχανική τροφίμων*. Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη.
- Μάντης, Α.Ι., Παπαγεωργίου, Δ.Κ. και Φλετούρης, Δ.Ι. (2006). *Εργαστηριακή εξέταση του γάλακτος και των γαλακτοκομικών προϊόντων. Α. Μικροβιολογικές μέθοδοι*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη.
- Μαρτίνου-Βουλασίκη, Ι. (1996). *Σημειώσεις τεχνολογίας γάλακτος και ποιοτικού ελέγχου*, Τεύχος Α', Α.Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκης.
- Μπιλιαδέρης, Κ. (1998). *Φυσικοχημεία τροφίμων*. Πανεπιστημιακές παραδόσεις. Τμήμα εκδόσεων Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο, Θεσσαλονίκη.
- Πετρίδης, Δ. (2000). *Εφαρμοσμένη στατιστική στην τεχνολογία τροφίμων*. Όμηρος Εκδοτική, Θεσσαλονίκη.
- ΦΕΚ 8/Β (1994). Υπουργική Απόφαση Αριθ. 313029: *Αναγνώριση προστατευόμενης ονομασίας προέλευσης (Π.Ο.Π.) τυριού ΜΥΖΗΘΡΑ (ΜΥΖΙΘΗΡΑ)*. Άρθρο 3: Τεχνολογία παρασκευής τυριού «Μυζήθρα». Εφημερίς της Κυβερνήσεως, Εθνικό Τυπογραφείο, Αθήνα.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Πηκτές πολυσακχαριτών (ομάδα S):

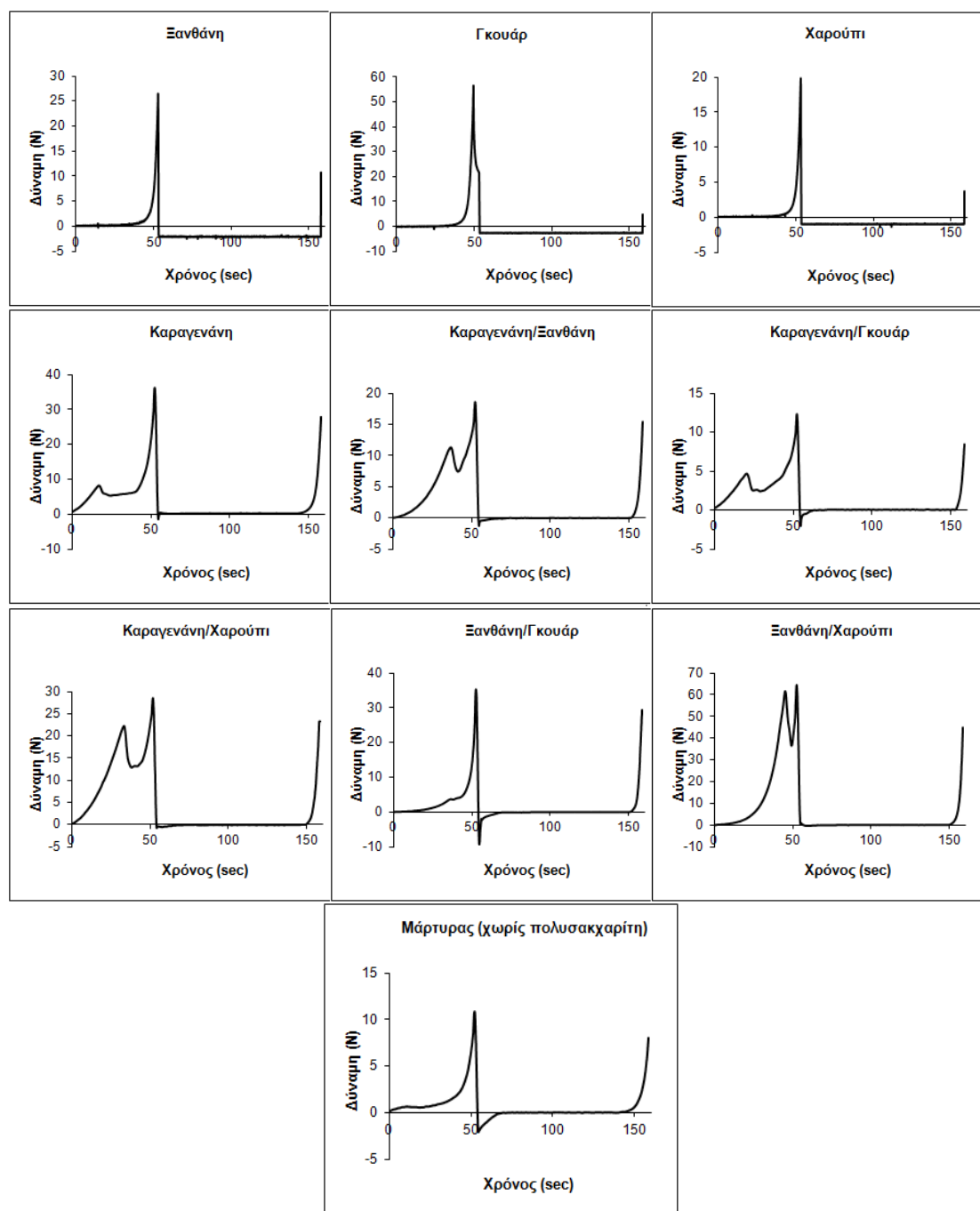
Στο Σχ. Π-1 φαίνεται οι μορφές καμπυλών της δοκιμής ΤΡΑ των στερεών δειγμάτων της ομάδας S ή πηκτών πολυσακχαριτών με τη χρήση όλων των διαφορετικών σταθεροποιητών και των συνδυασμών αυτών.



Σχ. Π-1. Τυπικές καμπύλες ανάλυσης κατατομής υφής πηκτών πολυσακχαριτών, σε σχέση με το είδος προστιθέμενου σταθεροποιητή (παραμόρφωση 80%, ταχύτητα συμπίεσης 20 mm/min). Εμφανίζονται οι δύο διαδοχικοί κύκλοι συμπίεσης – αποσυμπίεσης.

Πηκτές πρωτεϊνών ορού (ομάδα SW):

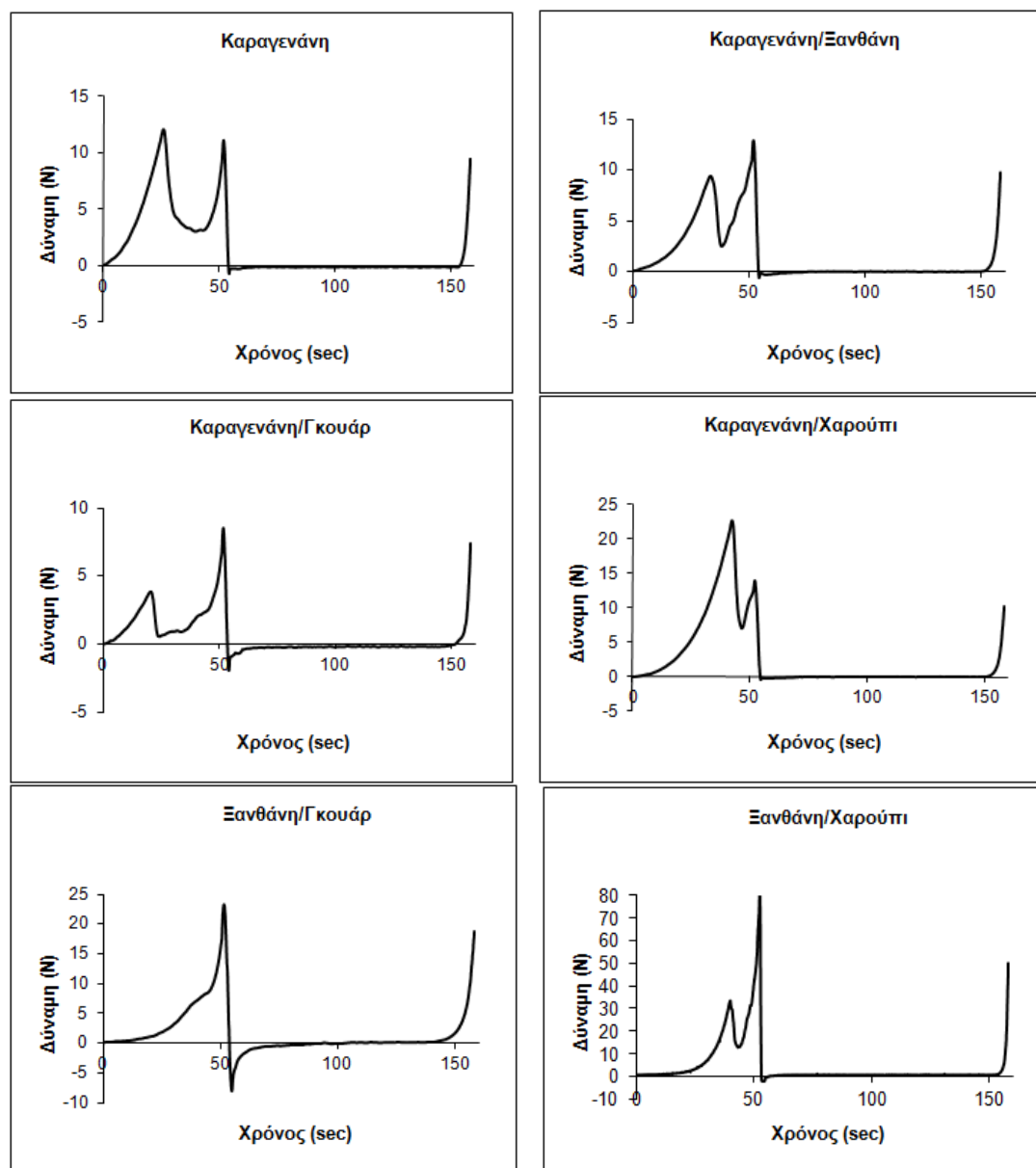
Στο Σχ. Π-2 φαίνεται οι μορφές καμπυλών της δοκιμής ΤΡΑ στις πηκτές πρωτεϊνών ορού (ομάδα SW) με τη χρήση όλων των διαφορετικών σταθεροποιητών και των συνδυασμών αυτών.



Σχ. Π-2. Τυπικές καμπύλες ανάλυσης κατατομής υφής πηκτών πρωτεϊνών ορού, σε σχέση με το είδος προστιθέμενου σταθεροποιητή (παραμόρφωση 80%, ταχύτητα συμπίεσης 20 mm/min). Εμφανίζονται οι δύο διαδοχικοί κύκλοι συμπίεσης – αποσυμπίεσης.

Πηκτές γαλακτωμάτων (ομάδα SC):

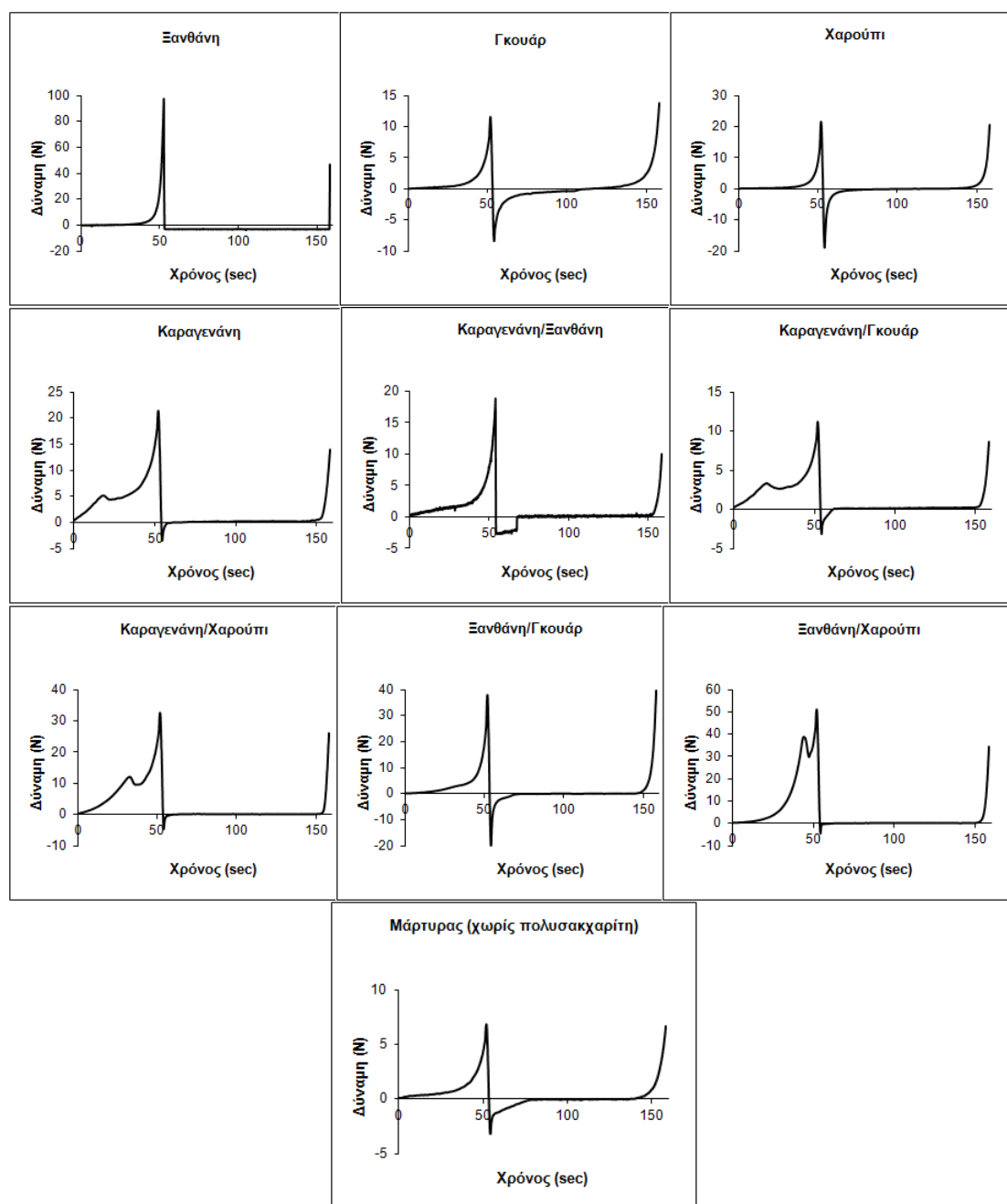
Στο Σχ. Π-3 φαίνεται οι μορφές καμπυλών της δοκιμής ΤΡΑ στις πηκτές γαλακτώματος με τη χρήση όλων των διαφορετικών σταθεροποιητών και των συνδυασμών αυτών.



Σχ. Π-3. Τυπικές καμπύλες ανάλυσης κατατομής υφής πηκτών γαλακτωμάτων, σε σχέση με το είδος προστιθέμενου σταθεροποιητή (παραμόρφωση 80%, ταχύτητα συμπίεσης 20 mm/min). Εμφανίζονται οι δύο διαδοχικοί κύκλοι συμπίεσης – αποσυμπίεσης.

Πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού (ομάδα SWC):

Στο Σχ. Π-4 φαίνεται οι μορφές καμπυλών της δοκιμής ΤΡΑ στις πηκτές γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού με τη χρήση όλων των διαφορετικών σταθεροποιητών και των συνδυασμών αυτών.



Σχ. Π-4. Τυπικές καμπύλες ανάλυσης κατατομής υφής πηκτών γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού, σε σχέση με το είδος προστιθέμενου σταθεροποιητή (παραμόρφωση 80%, ταχύτητα συμπίεσης 20 mm/min). Εμφανίζονται οι δύο διαδοχικοί κύκλοι συμπίεσης – αποσυμπίεσης.

Πίνακας Π-1. Αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη συμπίεση και ανάλυση κατατομής υφής (TPA) πηκτών (S), πηκτών πρωτεϊνών ορού (SW), πηκτών γαλακτωμάτων (SC) και πηκτών γαλακτωμάτων πρωτεϊνών ορού (SWC), σε σχέση με την προσθήκη σταθεροποιητή (μέσοι όροι έξι επαναλήψεων ± τυπική απόκλιση).

	ΟΜΑΔΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ			
	ΠΗΚΤΕΣ (S)	ΠΗΚΤΕΣ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΟΡΟΥ (SW)	ΠΗΚΤΕΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ (SC)	ΠΗΚΤΕΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΟΡΟΥ (SWC)
Μέτρο ελαστικότητας, E (kPa)				
X	-	2,166 ± 0,126 ^f	-	2,379 ± 0,254 ^{fg}
G	-	2,440 ± 0,203 ^f	-	1,491 ± 0,357 ^g
L	-	0,902 ± 0,444 ^f	-	2,097 ± 0,914 ^{fg}
C	74,480 ± 59,890 ^a	48,892 ± 6,187 ^a	24,235 ± 2,990 ^a	32,139 ± 4,436 ^a
X/G	-	6,672 ± 1,362 ^{ef}	2,937 ± 0,557 ^d	5,351 ± 0,429 ^{ef}
X/L	8,310 ± 2,170 ^c	10,598 ± 1,461 ^{de}	2,188 ± 0,492 ^d	9,072 ± 0,926 ^{de}
C/X	23,340 ± 14,190 ^{abc}	12,663 ± 1,239 ^d	10,975 ± 1,922 ^c	12,519 ± 2,682 ^{cd}
C/G	15,290 ± 2,200 ^{bc}	21,393 ± 2,740 ^c	16,901 ± 3,773 ^b	16,009 ± 2,889 ^{bc}
C/L	69,780 ± 21,010 ^a	32,332 ± 3,406 ^b	12,402 ± 3,635 ^{bc}	17,332 ± 1,853 ^b
-S (Μάρτυρας)	ΔΜ	7,077 ± 3,180 ^{ef}	ΔΜ	1,326 ± 0,614 ^g
Σκληρότητα (25%), H_{25%} (N)				
X	-	0,196 ± 0,155 ^g	-	0,339 ± 0,139 ^g
G	-	0,168 ± 0,024 ^g	-	0,441 ± 0,057 ^g
L	-	0,129 ± 0,060 ^g	-	0,161 ± 0,082 ^h
C	20,911 ± 12,109 ^a	7,522 ± 0,626 ^a	5,132 ± 0,369 ^a	4,858 ± 0,381 ^a
X/G	-	0,760 ± 0,203 ^f	1,134 ± 0,123 ^c	0,891 ± 0,162 ^f
X/L	1,650 ± 0,801 ^c	1,192 ± 0,538 ^e	1,114 ± 0,181 ^c	1,440 ± 0,216 ^e
C/X	5,328 ± 1,623 ^b	2,347 ± 0,269 ^d	1,435 ± 0,366 ^c	2,080 ± 0,223 ^d
C/G	3,876 ± 0,243 ^b	3,747 ± 0,270 ^c	2,400 ± 0,098 ^b	2,965 ± 0,138 ^c
C/L	12,404 ± 1,693 ^a	5,468 ± 0,568 ^b	2,129 ± 0,090 ^b	3,673 ± 0,223 ^b
-S (Μάρτυρας)	ΔΜ	0,557 ± 0,105 ^{fg}	ΔΜ	0,762 ± 0,139 ^f
Ευθραυστότητα, B (N)				
X	-	-	-	-
G	-	67,684 ± 3,098 ^a	-	-
L	-	-	-	-
C	48,690 ± 12,730 ^a	7,854 ± 0,338 ^e	10,684 ± 0,836 ^c	4,722 ± 0,176 ^c
X/G	-	41,347 ± 2,509 ^b	-	-
X/L	20,690 ± 4,460 ^b	41,249 ± 5,166 ^b	25,165 ± 4,925 ^a	32,815 ± 7,578 ^a
C/X	10,380 ± 6,570 ^c	10,535 ± 0,647 ^d	10,221 ± 2,796 ^c	-
C/G	4,920 ± 1,680 ^c	4,604 ± 0,159 ^f	3,558 ± 0,163 ^d	3,475 ± 0,207 ^d
C/L	48,210 ± 19,98 ^a	13,768 ± 0,360 ^c	20,834 ± 1,268 ^b	11,508 ± 1,093 ^b
-S (Μάρτυρας)	ΔΜ	-	ΔΜ	-
Παραμόρφωση κατά τη θραύση, ε_f (-)				
X	-	-	-	-
G	-	1,363 ± 0,089 ^a	-	-
L	-	-	-	-
C	0,490 ± 0,047 ^{ab}	0,278 ± 0,021 ^e	0,485 ± 0,043 ^c	0,325 ± 0,030 ^c
X/G	-	0,682 ± 0,054 ^{cd}	-	-

	ΟΜΑΔΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ			
	ΠΗΚΤΕΣ (S)	ΠΗΚΤΕΣ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΟΡΟΥ (SW)	ΠΗΚΤΕΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ (SC)	ΠΗΚΤΕΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΟΡΟΥ (SWC)
X/L	0,708 ± 0,067 ^a	1,025 ± 0,094 ^b	0,892 ± 0,083 ^a	1,023 ± 0,046 ^a
C/X	0,552 ± 0,209 ^{ab}	0,755 ± 0,039 ^c	0,767 ± 0,110 ^b	-
C/G	0,388 ± 0,051 ^b	0,362 ± 0,024 ^e	0,385 ± 0,040 ^c	0,330 ± 0,052 ^c
C/L	0,610 ± 0,184 ^{ab}	0,607 ± 0,038 ^d	0,968 ± 0,094 ^a	0,682 ± 0,022 ^b
-S (Μάρτυρας)	ΔΜ	-	ΔΜ	-
Σκληρότητα, H1 (N)				
X	-	24,151 ± 8,906 ^{cde}	-	87,680 ± 7,600 ^a
G	-	26,624 ± 3,861 ^{cde}	-	16,878 ± 6,035 ^{ef}
L	-	17,785 ± 1,965 ^{def}	-	18,804 ± 4,311 ^{ef}
C	25,330 ± 3,690 ^c	42,029 ± 10,141 ^b	12,209 ± 1,369 ^c	21,881 ± 3,937 ^{de}
X/G	-	29,709 ± 1,076 ^{bcd}	22,838 ± 8,459 ^b	36,267 ± 8,639 ^c
X/L	57,137 ± 4,556 ^a	72,836 ± 21,581 ^a	69,727 ± 11,373 ^a	55,238 ± 8,979 ^b
C/X	39,633 ± 8,681 ^b	21,141 ± 5,983 ^{cde}	14,069 ± 5,128 ^c	18,844 ± 1,546 ^{def}
C/G	4,989 ± 2,770 ^d	12,530 ± 2,703 ^f	8,152 ± 0,968 ^d	13,156 ± 1,469 ^f
C/L	50,403 ± 9,805 ^a	30,603 ± 8,355 ^{bc}	12,727 ± 2,005 ^c	26,895 ± 4,206 ^d
-S (Μάρτυρας)	ΔΜ	17,341 ± 4,278 ^{ef}	ΔΜ	8,897 ± 3,017 ^g
Σκληρότητα, H2 (N)				
X	-	15,249 ± 6,177 ^{cd}	-	42,638 ± 6,09 ^a
G	-	13,642 ± 2,260 ^d	-	17,707 ± 6,529 ^b
L	-	12,476 ± 1,877 ^{de}	-	16,831 ± 3,763 ^b
C	10,560 ± 7,196 ^d	32,010 ± 8,962 ^b	9,607 ± 1,649 ^c	13,761 ± 2,792 ^b
X/G	-	17,337 ± 5,899 ^{cd}	17,750 ± 6,879 ^b	32,810 ± 6,474 ^a
X/L	59,419 ± 9,077 ^a	52,176 ± 15,877 ^a	46,894 ± 14,382 ^a	36,687 ± 6,376 ^a
C/X	30,591 ± 8,624 ^c	15,888 ± 4,160 ^{cd}	9,817 ± 3,015 ^c	14,345 ± 1,525 ^b
C/G	3,296 ± 1,351 ^d	8,542 ± 2,026 ^e	6,022 ± 0,934 ^d	9,991 ± 0,906 ^c
C/L	43,033 ± 10,719 ^b	22,753 ± 6,360 ^c	9,708 ± 1,653 ^c	18,388 ± 3,505 ^b
-S (Μάρτυρας)	ΔΜ	10,654 ± 3,076 ^e	ΔΜ	8,657 ± 3,079 ^c
Έργο 1^{ης} συμπίεσης, A1 (J)				
X	-	0,023 ± 0,003 ^h	-	0,065 ± 0,006 ^d
G	-	0,082 ± 0,004 ^d	-	0,030 ± 0,008 ^e
L	-	0,017 ± 0,001 ⁱ	-	0,027 ± 0,009 ^e
C	0,360 ± 0,045 ^a	0,131 ± 0,013 ^b	0,079 ± 0,005 ^c	0,107 ± 0,011 ^c
X/G	-	0,068 ± 0,010 ^e	0,038 ± 0,009 ^d	0,066 ± 0,008 ^d
X/L	0,269 ± 0,038 ^b	0,230 ± 0,028 ^a	0,189 ± 0,030 ^a	0,188 ± 0,028 ^a
C/X	0,164 ± 0,050 ^c	0,099 ± 0,009 ^c	0,069 ± 0,013 ^c	0,056 ± 0,005 ^d
C/G	0,033 ± 0,007 ^d	0,058 ± 0,004 ^f	0,026 ± 0,002 ^d	0,056 ± 0,005 ^d
C/L	0,362 ± 0,041 ^a	0,145 ± 0,013 ^b	0,111 ± 0,005 ^b	0,133 ± 0,007 ^b
-S (Μάρτυρας)	ΔΜ	0,036 ± 0,006 ^g	ΔΜ	0,016 ± 0,004 ^f
Έργο 2^{ης} συμπίεσης, A2 (J)				
X	-	0,007 ± 0,001 ^e	-	0,015 ± 0,002 ^{bc}
G	-	0,0002 ± 3*10 ^{-5h}	-	0,028 ± 0,008 ^a
L	-	0,001 ± 4*10 ^{-5g}	-	0,020 ± 0,007 ^b
C	0,006 ± 0,002 ^c	0,025 ± 0,005 ^a	0,004 ± 0,001 ^c	0,012 ± 0,004 ^{cd}
X/G	-	0,019 ± 0,001 ^b	0,008 ± 0,003 ^b	0,028 ± 0,004 ^a

	ΟΜΑΔΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ			
	ΠΗΚΤΕΣ (S)	ΠΗΚΤΕΣ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΟΡΟΥ (SW)	ΠΗΚΤΕΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ (SC)	ΠΗΚΤΕΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΟΡΟΥ (SWC)
X/L	0,010 ± 0,003 ^{bc}	0,020 ± 0,003 ^b	0,013 ± 0,003 ^a	0,019 ± 0,003 ^b
C/X	0,013 ± 0,005 ^b	0,009 ± 0,002 ^d	0,004 ± 0,001 ^c	0,008 ± 0,001 ^d
C/G	0,002 ± 0,001 ^d	0,005 ± 0,001 ^f	0,002 ± 0,000 ^d	0,007 ± 0,001 ^d
C/L	0,023 ± 0,004 ^a	0,012 ± 0,002 ^c	0,005 ± 0,001 ^c	0,011 ± 0,002 ^{cd}
-S (Μάρτυρας)	-	0,010 ± 0,002 ^{cd}	-	0,010 ± 0,004 ^{cd}
Συγκολλητικότητα, A3, (Jx10⁻³)				
X	-	1,920 ± 0,189 ^b	-	9,583 ± 1,048 ^d
G	-	2,410 ± 0,313 ^a	-	20,467 ± 1,686 ^a
L	-	2,580 ± 0,326 ^a	-	14,333 ± 1,457 ^{bc}
C	0,200 ± 0,048 ^d	1,020 ± 0,255 ^c	0,570 ± 0,158 ^c	12,650 ± 1,946 ^c
X/G	-	0,746 ± 0,183 ^c	4,200 ± 2,844 ^a	9,267 ± 0,609 ^d
X/L	2,340 ± 0,607 ^a	0,345 ± 0,083 ^d	1,000 ± 1,761 ^c	12,433 ± 1,323 ^c
C/X	1,970 ± 0,184 ^a	0,808 ± 0,125 ^c	1,300 ± 0,608 ^b	13,583 ± 1,592 ^{bc}
C/G	0,345 ± 0,119 ^c	1,740 ± 0,162 ^b	3,100 ± 0,257 ^a	15,167 ± 1,845 ^b
C/L	1,230 ± 0,294 ^b	1,050 ± 0,242 ^c	0,430 ± 0,223 ^c	8,633 ± 1,106 ^d
-S (Μάρτυρας)	ΔΜ	0,381 ± 0,176 ^d	ΔΜ	9,067 ± 0,831 ^d
Δύναμη συγκόλλησης, H3 (N)				
X	-	1,059 ± 0,087 ^c	-	3,819 ± 0,333 ^e
G	-	1,268 ± 0,099 ^{bc}	-	7,193 ± 0,393 ^c
L	-	1,370 ± 0,171 ^b	-	6,101 ± 0,734 ^d
C	1,515 ± 0,507 ^c	1,903 ± 0,239 ^a	0,487 ± 0,062 ^d	10,402 ± 1,054 ^a
X/G	-	0,575 ± 0,096 ^e	2,412 ± 0,146 ^a	3,702 ± 0,298 ^e
X/L	2,778 ± 0,062 ^b	0,463 ± 0,099 ^e	1,100 ± 0,537 ^a	5,946 ± 0,662 ^d
C/X	2,748 ± 0,537 ^b	0,830 ± 0,169 ^d	0,830 ± 0,206 ^c	5,946 ± 0,662 ^d
C/G	0,295 ± 0,058 ^d	2,094 ± 0,249 ^a	1,462 ± 0,246 ^b	6,143 ± 0,591 ^d
C/L	3,278 ± 0,244 ^a	1,211 ± 0,281 ^b	0,737 ± 0,246 ^c	8,087 ± 0,734 ^b
-S (Μάρτυρας)	ΔΜ	0,459 ± 0,070 ^e	ΔΜ	3,897 ± 0,469 ^e
Ελαστικότητα, S1 (m × 10⁻³)				
X	-	4,178 ± 0,166 ^a	-	1,722 ± 0,132 ^d
G	-	0,169 ± 0,085 ^c	-	15,008 ± 1,236 ^a
L	-	0,186 ± 0,109 ^c	-	5,772 ± 0,278 ^b
C	1,809 ± 0,430 ^b	3,719 ± 0,224 ^a	1,852 ± 0,133 ^c	3,052 ± 0,529 ^c
X/G	-	2,093 ± 0,146 ^b	3,466 ± 0,465 ^a	3,136 ± 0,441 ^c
X/L	1,028 ± 0,281 ^c	2,149 ± 0,455 ^b	2,280 ± 0,382 ^b	2,386 ± 0,234 ^{cd}
C/X	2,272 ± 0,145 ^a	2,309 ± 0,366 ^b	2,595 ± 0,212 ^b	2,563 ± 0,626 ^{cd}
C/G	2,234 ± 0,155 ^a	2,127 ± 0,101 ^b	2,489 ± 0,374 ^b	2,565 ± 0,282 ^{cd}
C/L	2,139 ± 0,125 ^a	2,117 ± 0,342 ^b	2,670 ± 0,443 ^b	2,286 ± 0,417 ^{cd}
-S (Μάρτυρας)	ΔΜ	3,938 ± 0,595 ^a	ΔΜ	5,874 ± 0,703 ^b
Εκτατότητα, S2 (m × 10⁻³)				
X	-	5,767 ± 0,154 ^a	-	9,012 ± 0,5717 ^a
G	-	4,761 ± 0,554 ^b	-	7,669 ± 0,100 ^b
L	-	5,115 ± 0,636 ^b	-	4,618 ± 0,606 ^d
C	0,523 ± 0,251 ^c	0,750 ± 0,384 ^e	2,310 ± 0,250 ^b	1,963 ± 0,243 ^f
X/G	-	3,167 ± 0,144 ^d	3,935 ± 0,833 ^a	5,514 ± 0,460 ^c
X/L	1,281 ± 0,206 ^b	0,730 ± 0,193 ^e	1,637 ± 0,618 ^c	0,521 ± 0,208 ^g

	ΟΜΑΔΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ			
	ΠΗΚΤΕΣ (S)	ΠΗΚΤΕΣ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΟΡΟΥ (SW)	ΠΗΚΤΕΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ (SC)	ΠΗΚΤΕΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΟΡΟΥ (SWC)
C/X	2,086 ± 0,548 ^a	0,894 ± 0,229 ^e	2,332 ± 0,654 ^b	2,095 ± 0,215 ^f
C/G	1,840 ± 0,189 ^a	2,953 ± 0,468 ^d	3,667 ± 0,439 ^a	3,122 ± 0,322 ^e
C/L	0,493 ± 0,028 ^c	3,962 ± 0,463 ^c	1,273 ± 0,360 ^c	1,758 ± 0,690 ^f
-S (Μάρτυρας)	ΔΜ	5,828 ± 0,281 ^a	ΔΜ	7,999 ± 0,976 ^b
Συνεκτικότητα, C (-)				
X	-	0,308 ± 0,046 ^a	-	0,229 ± 0,031 ^e
G	-	0,002 ± 0,001 ^e	-	0,939 ± 0,037 ^a
L	-	0,032 ± 0,001 ^d	-	0,756 ± 0,016 ^b
C	0,017 ± 0,004 ^d	0,188 ± 0,021 ^b	0,054 ± 0,0089 ^{bc}	0,117 ± 0,044 ^{fg}
X/G	-	0,275 ± 0,028 ^a	0,261 ± 0,020 ^a	0,421 ± 0,045 ^d
X/L	0,037 ± 0,014 ^c	0,088 ± 0,011 ^c	0,066 ± 0,006 ^b	0,101 ± 0,010 ^{fg}
C/X	0,082 ± 0,013 ^a	0,092 ± 0,010 ^c	0,061 ± 0,014 ^{bc}	0,137 ± 0,033 ^f
C/G	0,052 ± 0,008 ^b	0,084 ± 0,009 ^c	0,071 ± 0,015 ^b	0,121 ± 0,014 ^f
C/L	0,062 ± 0,007 ^b	0,085 ± 0,010 ^c	0,044 ± 0,008 ^c	0,085 ± 0,013 ^g
-S (Μάρτυρας)	ΔΜ	0,282 ± 0,017 ^a	ΔΜ	0,646 ± 0,101 ^c
Κομμώδης υφή, G (N)				
X	-	7,561 ± 3,513 ^a	-	20,053 ± 3,049 ^a
G	-	0,057 ± 0,013 ^e	-	15,973 ± 6,200 ^a
L	-	0,572 ± 0,061 ^d	-	14,187 ± 3,186 ^a
C	0,429 ± 0,147 ^b	8,068 ± 2,804 ^a	0,670 ± 0,182 ^b	2,473 ± 0,656 ^c
X/G	-	8,145 ± 3,078 ^a	5,897 ± 2,003 ^a	15,146 ± 3,189 ^a
X/L	2,151 ± 1,076 ^a	6,285 ± 1,605 ^a	4,586 ± 0,77 ^a	5,565 ± 1,114 ^b
C/X	3,252 ± 0,976 ^a	1,972 ± 0,739 ^b	0,888 ± 0,369 ^b	2,595 ± 0,684 ^c
C/G	0,275 ± 0,190 ^b	1,069 ± 0,335 ^c	0,580 ± 0,133 ^b	1,587 ± 0,222 ^d
C/L	3,156 ± 0,879 ^a	2,633 ± 0,946 ^b	0,571 ± 0,182 ^b	2,260 ± 0,394 ^c
-S (Μάρτυρας)	ΔΜ	4,889 ± 1,233 ^a	ΔΜ	5,934 ± 2,759 ^b

*Διαφορετικοί εκθέτες στις στήλες δείχνουν ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά (p<0,05)

– Δεν μετρήθηκε με τη μέθοδο

ΔΜ, Δεν μελετήθηκε

Συντομεύσεις δειγμάτων: X: ξανθάνη, G: κόμμι γκουάρ, L: κόμμι χαρουπιού, C: κ-καραγενάνη, X/G: ξανθάνη/κόμμι γκουάρ, X/L: ξανθάνη/κόμμι χαρουπιού, C/X: κ-καραγενάνη/ξανθάνη, C/G: καραγενάνη/κόμμι γκουάρ, C/L: καραγενάνη/κόμμι χαρουπιού, -S: χωρίς σταθεροποιητή.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Από τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής προέκυψαν δύο (2) εργασίες δημοσιευμένες σε διεθνές επιστημονικό περιοδικό:

1. Chatziantoniou, S.E., Thomareis, A.S. & Kontominas, M.G. (2015). Effect of chemical composition on physico-chemical, rheological and sensory properties of spreadable processed whey cheese. *European Food Research and Technology*, 241(6), 737–748. DOI: 10.1007/s00217-015-2499-6.
2. Chatziantoniou, S.E., Thomareis, A.S. & Kontominas, M.G. (2019). Effect of different stabilizers on rheological properties, fat globule size and sensory attributes of novel spreadable processed whey cheese. *European Food Research and Technology*, 245(11), 2401–2412. DOI: 10.1007/s00217-019-03360-7.



Effect of chemical composition on physico-chemical, rheological and sensory properties of spreadable processed whey cheese

Soumela E. Chatziantoniou^{1,2} · Apostolos S. Thomareis¹ · Michael G. Kontominas^{2,3}Received: 30 December 2014 / Revised: 28 June 2015 / Accepted: 4 July 2015 / Published online: 28 July 2015
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

Abstract Pasteurised processed cheese spreads of varying chemical composition were developed, using a Myzithra-type cheese, which is a high-moisture and low-fat fresh whey cheese. Nine novel, spreadable processed whey cheese (PWC) samples were prepared comprising only of whey proteins, while guar gum was added as a stabiliser. All samples had a pH value of 5.20, which was obtained with the addition of a starter culture. The effect of chemical composition on the physico-chemical and rheological properties of PWC samples was studied. Due to their texture, two instrumental techniques, lubricated squeezing flow viscometry and texture profile analysis, were considered appropriate for the evaluation of samples. The decrease in protein content or the increase in fat content produced less viscous, consistent and solid samples, which were more spreadable. Protein content was shown to be a better predictor of the texture of PWC samples. Sensory assessments revealed that the majority of PWC samples had good spreadability and flavour and were rated as highly acceptable. Results of sensory and instrumental analyses were highly positively correlated. Results have shown that the choice of the desired formulation could be manipulated for the production of processed whey cheese spreads with specific properties.

Keywords Processed cheese · Whey proteins · Guar gum · Rheological properties · Sensory attributes

Introduction

Processed cheese is the product that is normally produced after grating, mixing and melting of one or more natural cheeses, in the presence of emulsifying salts, with the optional addition of other ingredients, until a smooth and homogenous texture of the end product is obtained [1]. The composition of such products largely determines their texture. Almost all natural cheese types can be used for the preparation of processed cheeses. Conventional processed cheeses are produced with the use of natural cheeses as raw materials, where caseins constitute the main proteins [2]. The presence of caseins renders the use of emulsifying salts as additives, necessary in order to solubilise and hydrate the casein network and achieve homogeneity [3].

The processed cheese industry aims at the development of various types of products, via the incorporation of different alternative components in formulations, such as whey proteins and hydrocolloids. The increased interest of the food industry for the utilisation of whey proteins is strengthened because they are considered as a balanced source of proteins of high digestibility and biological value [4]. To date, there have been a number of studies on the preparation of processed cheeses with partial substitution of caseins with whey proteins [5–16]. The effect of added predenatured whey proteins (20 % of total protein content) on the textural properties of model processed cheese spreads has been studied by Lee et al. [16], where it was shown that higher levels of denaturation of whey proteins led to softer and more meltable processed cheeses. Denatured whey proteins were found to be in the form of large

✉ Apostolos S. Thomareis
athomar@food.teithe.gr

¹ Laboratory of Food Statistics and Quality Assurance, Department of Food Technology, Alexander Technological Educational Institute (A.T.E.I.) of Thessaloniki, PO Box 141, 57400 Thessaloniki, Greece

² Laboratory of Food Chemistry and Technology, Department of Chemistry, University of Ioannina, 45110 Ioannina, Greece

³ Department of Chemistry, American University in Cairo, New Cairo 11835, Egypt

aggregates in the cheese matrix, thus possibly disrupting the structure, while native whey proteins increased hardness, since they were incorporated into the matrix. Lee et al. [12] showed that ultrahigh pressure (UHP)-treated whey protein may be used as an ingredient for the production of low-fat processed cheese in order to reduce its firmness. Kaminarides and Stachtiaris [7] included whey protein concentrate and soybean oil in processed cheese. The samples were subjected to sensory analysis and showed differences in flavour, texture, spreadability and appearance. Mleko and Foegeding [8] showed that, in processed cheese products, up to a maximum of 2 % casein could be replaced by whey proteins and that the increasing incorporation of whey proteins in isolated form resulted in a gradual increase in fracture stress of products. Additional work by these researchers, which involved replacement of casein with polymerised whey proteins in a rennet casein-based model processed cheese, showed that replacement of 4 % rennet casein with 2 % whey protein polymers could produce processed cheese analogues of identical texture and meltability [9]. Gupta and Reuter [6] reported that the replacement of 20 % of total solids of processed cheese with whey protein concentrates resulted in products with high acceptability. Nonetheless, there is a lack of literature on the properties of processed cheese prepared using whey cheese. In Greece, one of the most popular whey cheeses is Myzithra, produced from the resulting whey during manufacture of Feta cheese or hard cheeses. It is a protected designation of origin (PDO) cheese, with a maximum permitted moisture content of 70 % and a minimum fat in dry matter content of 50 %. Its production is based on denaturation and coagulation of the proteins present in whey (α -lactalbumin and β -lactoglobulin) when whey is heated at temperatures above 85 °C. Finally, the curd is collected as a surface layer from the coagulating whey system [17]. The coagulated whey is strained and moulded into a moist cheese of sweet and milky flavour.

Polysaccharides have also been incorporated in processed cheese products [11, 18] in order to improve microstructure, bulk properties and stability. Addition of hydrocolloids is gaining popularity in low-fat- and reduced-fat processed cheese products, due to their ability to improve mouthfeel [11]. Some efforts on the replacement of traditional emulsifying salts by hydrocolloids have also been reported [19, 20]. Guar gum, which is a non-gelling neutral polysaccharide composed of a linear (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-mannan backbone with varying amounts of side chains, has been widely used as a food additive due to its high viscosity in aqueous media [21].

Based on the above, the choice of the desired formulation is critical to ensure the production of processed cheese with specific functional properties. The aim of the present work was the development of novel, spreadable processed

cheeses with whey proteins as the primary source of proteins, as a means of their utilisation in a product with high added value. In this direction, the spreadable processed cheeses were prepared using a Myzithra-type whey cheese, a cheese base consisting only of whey protein, as well as cream and addition of guar gum as a stabiliser. An extensive study of the effect of chemical composition on the physico-chemical, rheological and sensory properties of the samples was also conducted, as a means to predict the preparation of products with desired characteristics.

Materials and methods

Materials

A high-moisture and low-fat Myzithra-type whey cheese (73.9 % w/w moisture, 1.6 % w/w fat, 13.5 % w/w proteins, pH 5.73) was prepared (without milk, cream or salt addition) and kindly provided by Mevgal Dairy S.A. (Thessaloniki, Greece). This was used as a cheese base for the preparation of spreadable processed whey cheese (PWC) samples. Protein fortification of samples, when needed, was achieved via the addition of quantities of Myzithra-type whey cheese which were lyophilised (1.9 % w/w moisture, 6.0 % w/w fat, 66.1 % w/w proteins), in order to maintain the characteristics and degree of functionality of proteins. Pasteurised, homogenised full cream (46.6 % w/w moisture, 49.0 % w/w fat, 1.42 % w/w proteins, pH 6.72) from bovine milk was purchased from Agno Dairy S.A. (Thessaloniki, Greece). Guar gum and NaCl were obtained from Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, USA). Freeze-dried starter culture of mixed mesophilic lactic strains (FD-DVS Flora-Danica) was purchased from Chr. Hansen's Dairy Cultures (Hørsholm, Denmark). All reagents used for physico-chemical analyses were of analytical grade (Sigma-Aldrich, USA).

Preparation of processed whey cheeses

All samples were prepared with a UMC 5 Universal Machine jacketed mixer-cooker (Stephan, Germany). Raw materials were added in quantities so that the PWC samples' texture would vary in a wide range, though all resulting in spreadable-type products. Myzithra-type whey cheese and cream were mixed at ratios varying from 1:1 to 6:1 (w/w), and water was added according to a randomised mixture design. The statistical program aimed at preparing nine randomised samples of chemical composition within specific limits, in order to obtain spreadable products. The raw materials were mixed for 1 min at low speed (1000 rpm). The starter culture (*Lactococcus lactis* subsp. *cremoris*, *Lactococcus lactis* subsp. *lactis*, *Leuconostoc*

mesenteroides subsp. *cremoris* and *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* biovar. *diacetylactis*) was added to the mixture at a concentration of 0.5 % (v/v) after activation at 30 °C, in order to achieve pH reduction and aroma development. The mixture of raw materials was kept at 30 °C with continuous monitoring of pH, until pH reached the value of 5, which was within 7 h. Guar gum and NaCl were added at concentrations of 0.8 and 1.0 % (w/w), respectively, determined during preliminary experiments. To obtain efficient dissolution of guar gum, appropriate quantities were first allowed to hydrate for 1 h under gentle stirring at room temperature. After removal of air by vacuum, mixtures were heated up to 90 °C, under continuous mixing at 1500 rpm, and then mixing was continued for 5 min, at 2000 rpm, at constant temperature (90 °C). The melted PWC samples were poured into glass jars with metal lids excluding any headspace and inverted and stored under refrigeration (4 °C) for analyses. For rheological measurements, portions of the melted PWC samples were transferred into lubricated moulds (rings), covered with saran cling wrap and stored overnight at 4 °C. For repeatability reasons, the nine samples of varying chemical composition were prepared in duplicate.

Compositional analyses

In raw materials and PWC samples, moisture content, M (% w/w), was determined by drying at 102 ± 2 °C to a constant mass [22]. Fat content, F (% w/w), was determined by the van Gulik method [23] and ash content, A (% w/w), by incineration at 550 °C [24]. Total nitrogen, TN, and non-protein nitrogen, NPN, that is the fraction of TN soluble in 12 % (w/v) trichloroacetic acid, were assayed by the Kjeldahl method. Protein content, P (% w/w), was calculated as $6.38 \times (TN - NPN)$. The pH was measured using a pH meter, model HI 8424 (HANNA Instruments, RI, USA), equipped with a glass, mass intrusion electrode (HI 1230B). Measurements in PWC samples were performed the following day after preparation of each sample. Compositional analyses were conducted in triplicate (one or two repeats per duplicate sample). Fat in dry matter, FDM (% w/w), protein in dry matter, PDM (% w/w), and moisture in non-fat substance, $MNFS$ (% w/w), were also calculated.

Physico-chemical analyses

Colour of PWC samples was determined using a Micro Color colourimeter (Dr. Lange, Germany) on cylindrical samples 10×50 mm (height $\times$ diameter). The instrument provides the three colour parameters (coordinates) L^* (lightness), a^* (+redness, −greenness) and b^* (+yellowness, −blueness), in accordance with the CIELab system, after having been calibrated with black and white colour calibration tiles. Measurements were

conducted in nine repeats (four or five repeats per duplicate sample).

Free oil was also determined in PWC samples using the method described by Kindstedt and Fox [25], which is a quantitative assay that uses centrifugal force to recover free oil from heated samples, hence an accelerated test of oil droplet coalescence. Free oil determinations were performed in triplicate (one or two repeats per duplicate sample).

Rheological measurements

Rheological properties of PWC samples were determined with the aid of the TA.XT.Plus Texture Analyser (Stable Micro Systems Ltd, UK) equipped with a 300-N maximum load force cell. All samples were allowed to equilibrate at room temperature (23 ± 2 °C) for 2 h prior to testing. Since PWC samples were let to set in the respective moulds, the samples were indeed tested practically intact. Measurements were conducted in six repeats (three on each duplicate sample).

Lubricated squeezing flow tests were performed under constant area and displacement rate. Cylindrical specimens of 10 mm height and 100 mm diameter were subjected to compression between two parallel metal discs ($\varnothing = 100$ mm), previously lubricated with paraffin oil, with a speed of 6 mm/min, to 80 % deformation. Straight after compression, a stress relaxation test followed for 3 min. The rheological parameters, apparent stress at the end of compression, at 2 mm height, $\sigma_{app@2mm}$, and apparent stress at the end of relaxation, after 3 min, $\sigma_{app@3min}$ [26], were determined. Deformability modulus, E [27], biaxial stress growth coefficient, η_E^+ [28], and flow behaviour index, n [29], were also calculated.

Texture profile analysis (TPA) was performed on cylindrical specimens of 22 mm height and 22 mm diameter, which were subjected to compression between two metal discs ($\varnothing = 100$ mm), with a compression speed of 20 mm/min, up to 80 % deformation. The test comprised of two consequent compression–decompression cycles. The textural properties (hardness 1 and 2, compression work 1 and 2, cohesiveness, adhesiveness, springiness, stringiness and gumminess) [30] were determined.

Sensory evaluation

After equilibration at room temperature (23 ± 2 °C), the nine PWC samples were evaluated by two different taste panels, comprising of members of the Department of Food Technology, conforming to ISO 8586 [31]. The first panel (18 expert sensory assessors) evaluated the intensity of sensory characteristics, using a descriptive intensity rating test, while the second (72 habitual consumers) assessed

Table 1 Chemical composition (w/w)* of processed whey cheese samples

Sample	Protein (%)	Moisture (%)	Fat (%)	Fat in dry matter (%)	Ash (%)
1	10.02 ± 0.16 ^{ab}	60.83 ± 0.20 ^f	22.00 ± 0.00 ^b	56.16 ± 0.29 ^{ab}	2.29 ± 0.01 ^{de}
2	10.26 ± 0.26 ^{ef}	59.87 ± 0.38 ^g	22.67 ± 0.29 ^a	56.49 ± 1.25 ^{ab}	2.22 ± 0.02 ^f
3	10.36 ± 0.11 ^e	63.35 ± 0.16 ^e	21.17 ± 0.29 ^c	57.76 ± 1.04 ^a	2.27 ± 0.03 ^e
4	10.57 ± 0.09 ^e	63.87 ± 0.13 ^e	20.50 ± 0.87 ^d	56.74 ± 2.42 ^{ab}	2.36 ± 0.02 ^e
5	11.03 ± 0.11 ^d	65.56 ± 0.27 ^d	18.67 ± 0.29 ^e	54.20 ± 0.62 ^b	2.32 ± 0.02 ^d
6	11.44 ± 0.10 ^e	58.55 ± 0.24 ^h	23.17 ± 0.29 ^a	55.88 ± 0.42 ^{ab}	2.48 ± 0.01 ^b
7	11.48 ± 0.05 ^e	66.92 ± 0.48 ^c	15.00 ± 0.00 ^f	45.36 ± 0.66 ^c	2.39 ± 0.01 ^c
8	12.17 ± 0.29 ^b	70.10 ± 0.90 ^b	11.67 ± 0.29 ^g	39.04 ± 0.95 ^d	2.49 ± 0.01 ^b
9	14.04 ± 0.04 ^a	71.49 ± 0.38 ^a	8.00 ± 0.00 ^h	28.07 ± 0.38 ^e	2.62 ± 0.02 ^a

* Mean values of three determinations ± SD

** Means within a column with different superscripts differ significantly ($P < 0.05$)

samples on acceptability, with a hedonic rating test. Evaluations were conducted in a climate-controlled sensory analysis laboratory equipped with individual testing booths with neutral walls and a lighting system that represented illuminant D65. Panellists evaluated all samples, individually presented as cubic specimens and labelled with different and randomised three-digit codes. Each PWC sample was evaluated, according to a randomised balanced block design, balanced for order and carry-over effects, of nine samples with replicates, using 9-point scales [32]. Regarding intensity, sensory attributes, such as yellow colour (white–yellow), fattiness (not fatty–extremely fatty), firmness (extremely soft–extremely firm), spreadability (not spreadable–extremely spreadable), smoothness (extremely rough–extremely smooth) and stickiness (not sticky–extremely sticky) were evaluated. In hedonic evaluations, aroma–flavour, texture and overall acceptability were rated (dislike extremely–like extremely). Each sample was evaluated six times on each sensory attribute for intensity (three repeats per duplicate sample) and twenty-four times for acceptability (twelve repeats per duplicate sample).

Statistical analysis

One-way analysis of variance (ANOVA) was employed on compositional, physico-chemical, rheological and sensory parameters of the developed PWC samples. When significant effects were detected ($P < 0.05$), the Student–Newman–Keul’s (SNK) multiple range test was applied. Correlation was also employed on all experimental data, in order to reveal relationships between the properties tested. Finally, multiple regression analysis was applied, in order to develop equations which described the physico-chemical, rheological and sensory properties of the developed PWC samples as a function of their chemical composition. In order to select the best regression equation, backward elimination was used. Statistical analyses were performed using Minitab 16 statistical software (Minitab Inc, PA, USA).

Results and discussion

Chemical composition

The chemical composition of PWC samples is shown in Table 1, where samples are coded with numbers with increasing protein content. Chemical composition, such as protein, fat and moisture contents, of samples was in accordance with the expected contents calculated from the mixture design and did not present deviations higher than 10 %. Mean values of compositional parameters have presented coefficients of variation lower than 5 %, indicating a high repeatability of the PWC samples. One-way ANOVA revealed statistically significant differences between the mean values ($P < 0.05$). Protein ranged from 10.02 to 14.04 % (w/w), moisture from 58.55 to 71.49 % (w/w), fat from 8.00 to 23.17 % (w/w), *FDM* from 28.07 to 57.76 % (w/w) and ash content from 2.22 to 2.62 % (w/w); thus, the developed processed cheese spreads had a wide range of chemical composition. All samples had equal final pH (5.20 ± 0.02). Strong negative correlations existed between moisture and fat content ($r = -0.958$), also between protein and fat content ($r = -0.881$), as well as a strong positive correlation between moisture and protein content ($r = 0.764$).

Physico-chemical properties

Results of colour determinations are presented in Table 2. Lightness, L^* , of around 90 corresponds to samples of off-white colour. All samples had a slight greenish/yellowish colour. Specifically, samples 8 and 9, which had high protein and moisture content, and consequently lower fat content, showed increased values of lightness. Samples of increasing fat content presented increasingly intense yellow colour. Analogous results have been reported for processed cheese [33] and whey protein gels [34]. Green colour, which is characteristic of the colour of whey, has been

Table 2 Colour parameters* of processed whey cheese samples

Sample	Lightness, L^*	Parameter a^*	Parameter b^*
1	89.8 ± 0.6 ^{def}	-2.0 ± 0.2 ^b	8.1 ± 0.2 ^b
2	90.9 ± 0.5 ^{abc}	-1.9 ± 0.2 ^{ab}	8.1 ± 0.2 ^b
3	90.7 ± 0.4 ^{bc}	-1.9 ± 0.1 ^c	8.1 ± 0.1 ^b
4	90.5 ± 0.5 ^c	-2.4 ± 0.2 ^c	7.8 ± 0.1 ^c
5	91.2 ± 0.6 ^{abc}	-2.0 ± 0.7 ^c	7.6 ± 0.1 ^d
6	90.7 ± 0.5 ^{bc}	-2.0 ± 0.2 ^c	8.7 ± 0.1 ^a
7	90.7 ± 0.7 ^{abc}	-2.0 ± 0.1 ^c	7.4 ± 0.2 ^d
8	91.4 ± 0.2 ^{ab}	-1.8 ± 0.2 ^{ab}	6.8 ± 0.2 ^e
9	91.5 ± 0.5 ^a	-1.7 ± 0.2 ^a	6.9 ± 0.3 ^c

* Mean values of nine determinations ± SD

** Means within a column with different superscripts differ significantly ($P < 0.05$)

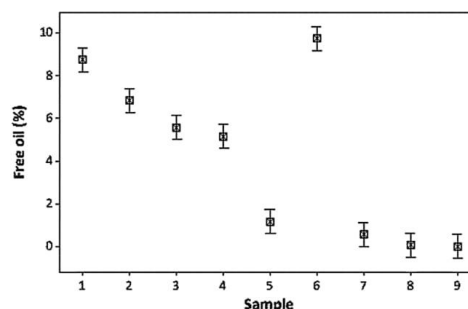
previously observed in emulsions [35], as well as processed cheeses [36].

Regarding the effect of chemical composition on the values of colour parameters of PWC samples, regression analysis resulted in the following relationship:

$$b^* = 13.90 + 0.11 \times F - 0.10 \times MNFS \quad (R_{adj.}^2 = 92.4 \%)$$

The above confirms that the yellowness of PWC samples increased with increasing fat, as well as decreasing *MNFS* content. Wendin et al. [36] also observed an increase in yellow colour intensity, determined by sensory analysis, in samples of cream cheese with increasing fat content.

Free oil formation, also called oiling off, is the tendency of liquid fat to separate from melted cheese and accumulates as oil pockets and is an indication of fat emulsification in cheese [25]. Free oil was determined in PWC samples since it is a measure of stability during storage of such products. However, since measurements of free oil formation involve accelerated tests of oil droplet coalescence, they have been shown to poorly correlate with the shelf life of products stored under normal ambient conditions [37]. Visual assessment of the developed PWC samples revealed that all were homogeneous, stable, in terms of oil separation, and none exhibited syneresis or other obvious defects. A high concentration of a hydrocolloid such as guar gum increases the viscosity of the continuous phase and restricts the movement of oil droplets and, thus, enhances stability [18, 38]. Figure 1 presents results of free oil formation expressed as per cent (w/w) in PWC sample, where it is shown that chemical composition affected ($P < 0.05$) free oil formation. Specifically, products with increased fat content, namely products 1 to 6, had higher values of free oil (5.17–9.75 % w/w) and thus weaker emulsification, followed by those with increased protein content (samples 7–9), which had very low free oil values, with

**Fig. 1** Free oil of processed whey cheese samples expressed as per cent (w/w) in sample

some approaching zero (0.01–0.60 % w/w). Sample 6 had the highest value of free oil, possibly due to the combined effect of highest fat content with the lowest *MNFS* of all other PWC samples. Moreover, sample 6 had a relatively low content of *PDM*, in relation to samples of similar protein content. The above has been previously shown to enhance free oil formation in pasteurised processed cheese due to the decreased ability of proteins to entrap fat [39]. Hassan et al. [40] reported values of free oil on fat basis under 5 % in samples of reduced-fat (20–22 % w/w) processed cheese. Free oil values from 14 to 19 % have been reported for pasteurised processed cheese [39]. A certain amount of free oil is necessary to prevent localised dehydration of the surface of cheese, with associated browning of the surface during heating. Furthermore, fat globules which partially rupture over time produce a small amount of free oil that may be required for specific cheese functionality, such as enhanced spreadability or meltability [41].

Regarding the relationship between chemical composition and free oil formation, regression analysis produced the following equation:

$$\text{Free oil} = 67.50 + 0.59 \times F - 0.94 \times MNFS \quad (R_{adj.}^2 = 85.4 \%)$$

As shown above, free oil increased with increasing levels of fat or decreasing levels of *MNFS* and the resulting regression equation could be used to predict the amount of free oil in PWC samples. The above is in agreement with the results of Acharya and Mistry [39].

Furthermore, a positive relationship has been observed between the amount of free oil and the intensity of yellow colour of PWC samples as follows:

$$\text{Free oil} = -40.40 + 5.75 \times b^* \quad (R_{adj.}^2 = 84.3 \%)$$

Lubricated squeezing flow viscometry

Typical force–time curves of PWC samples with the lowest (sample 1) and the highest protein content (sample 9) which resulted from the lubricated squeezing flow test are shown in Fig. 2. The compression part is distinguished, from which the rheological parameters $\sigma_{app@2mm}$, E and η_E^+ were determined, followed by the stress relaxation part, from which the $\sigma_{app@3min}$ was determined. Fracture was not observable in any PWC sample, since curves had smooth profiles, showing no apparent signs of yield points. As shown in Table 3, samples of increasing protein content (1–9) had increasing values of both apparent stresses, $\sigma_{app@2mm}$ and $\sigma_{app@3min}$ ($P < 0.05$). Values of $\sigma_{app@2mm}$

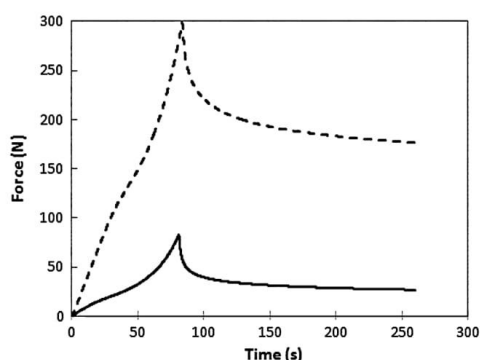


Fig. 2 Typical force–time curves of processed whey cheese samples during lubricated squeezing flow test: compression up to 80 % deformation with a speed of 6 mm/min and subsequent stress relaxation for 3 min. Curve values are means of six measurements for each sample (solid line sample 1 dashed line sample 9)

for the developed PWC samples were in the range of 9.85–37.11 kPa. As this parameter is a measure of specimen's consistency [26], the important role of proteins on the formation of the structure of PWC samples is evident. Suwonsichon and Peleg [42] reported values of $\sigma_{app@2mm}$ of Ricotta cheese samples ranging from 2.0 to 12.7 kPa, determined by imperfect squeezing flow (6 mm/min compression speed), and the resulting curves were very similar to those of PWC samples. The developed PWC samples had values of $\sigma_{app@3min}$ ranging from 3.51 to 23.84 kPa. In squeezing flow viscometry, the residual unrelaxed stress at a given specimen height, measured after more than a minute at relaxation, expresses the overall “degree of solidity”, and its magnitude is most probably related to the sample's apparent yield stress [43]. This increasing residual stress for samples 1 to 9 indicated that the protein content led to an increase in the solid character of PWC samples.

In Table 3, deformability modulus, E , was also shown to increase with sample increasing protein content (1 to 9) ($P < 0.05$). Values of E for the developed PWC samples were in the range of 101.77 to 571.87 Pa. E is a measure of the stiffness of a material, as well as evidence of the existence of a network structure [43]. Stampanoni and Noble [44] observed an increase in values of E and hardness of cheese analogues when the fat content was reduced.

Figure 3 depicts the variation of biaxial stress growth coefficient, η_E^+ , of samples, up to 80 % deformation, in relation to the biaxial extensional strain rate, $\dot{\epsilon}_b$, on logarithmic scales. In all curves, an initial sharp increase in η_E^+ is evident, which corresponds to the transient flow regime, followed by an approximately linear part, corresponding to the squeezing flow regime, the slope of which is $n - 1$, where n is the flow behaviour index [29]. Slope was obtained by simple linear regression. The linear parts of curves for samples 1–6, of higher fat content and relatively

Table 3 Rheological parameters* of processed whey cheese samples, obtained by lubricated squeezing flow (6 mm/min compression speed)

Sample	$\sigma_{app@2mm}$ (kPa)	$\sigma_{app@3min}$ (kPa)	E (Pa)	n (–)	η_E^+ (kPa·s)
1	9.85 ± 0.38 ^{c**}	3.51 ± 0.30 ^c	101.77 ± 26.08 ^c	1.08 ± 0.01 ^a	395.39 ± 18.27 ^c
2	14.08 ± 1.35 ^d	6.31 ± 0.37 ^d	181.78 ± 57.54 ^{bc}	1.02 ± 0.05 ^b	538.14 ± 24.12 ^d
3	14.01 ± 0.81 ^d	6.49 ± 0.24 ^d	200.87 ± 75.28 ^{bc}	1.09 ± 0.06 ^a	545.94 ± 18.52 ^d
4	16.03 ± 1.36 ^c	8.36 ± 0.39 ^c	246.15 ± 58.73 ^{bc}	0.99 ± 0.04 ^{ab}	664.28 ± 35.21 ^c
5	16.84 ± 0.59 ^c	8.85 ± 0.64 ^c	240.67 ± 89.18 ^{bc}	0.94 ± 0.04 ^{bc}	675.51 ± 9.41 ^c
6	17.38 ± 1.18 ^c	8.63 ± 0.86 ^c	210.82 ± 43.46 ^{bc}	1.02 ± 0.06 ^{ab}	715.44 ± 28.75 ^c
7	21.55 ± 0.48 ^b	12.72 ± 0.66 ^b	299.45 ± 33.56 ^b	0.86 ± 0.01 ^c	888.19 ± 34.59 ^b
8	21.41 ± 1.42 ^b	12.20 ± 0.15 ^b	314.56 ± 67.77 ^b	0.89 ± 0.03 ^c	883.01 ± 25.50 ^b
9	37.11 ± 3.43 ^a	23.84 ± 0.82 ^a	571.87 ± 64.46 ^a	0.76 ± 0.03 ^d	1416.02 ± 17.49 ^a

$\sigma_{app@2mm}$: apparent stress at the end of compression, at 2 mm height, $\sigma_{app@3min}$: apparent stress at the end of relaxation, after 3 min, E : deformability modulus, n : flow behaviour index, η_E^+ : biaxial stress growth coefficient

* Mean values of six replications ± SD

** Means within a column with different superscripts differ significantly ($P < 0.05$)

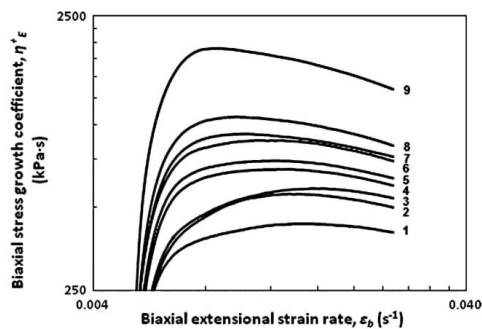


Fig. 3 Variation of biaxial stress growth coefficient of processed whey cheese samples, up to 80 % deformation with 6 mm/min compression speed, in relation to the biaxial extensional strain rate. Curve values are means of six measurements per sample

lower protein content, remained almost horizontal, with η_E^+ becoming independent of $\dot{\epsilon}_b$. Therefore, these samples behaved as almost Newtonian fluids during squeezing flow, with n close to unity ($n = 0.94 - 1.09$) (Table 3). The above also reveal the absence of a dense structural network [45] and an increased spreadability of these products [46]. In the remainder samples 7–9, of lower fat content and relatively higher protein content, the initial rise in η_E^+ was followed by a decreasing linear part. These samples presented a flow behaviour index lower than unity ($n = 0.76 - 0.89$) (Table 3) and therefore behaved as pseudoplastic fluids, showing the presence of a structural network. Similar profiles of variation of η_E^+ with $\dot{\epsilon}_b$ were reported in the study of Casiraghi et al. [45] on the rheological behaviour of processed cheese spreads during compression under lubricated conditions and similar compression speed (5 mm/min). For comparison among the PWC samples, η_E^+ values at a selected biaxial extensional strain rate at the end of compression ($\dot{\epsilon}_b = 0.026 s^{-1}$) are presented in Table 3. Values of η_E^+ were in the range of 395.39–1416.02 kPa s. Since η_E^+ expresses the biaxial extensional (elongational) viscosity, as protein content increased, samples became more viscous. At the same biaxial extensional strain rate, Campanella et al. [46] have found η_E^+ values from around 50 to 350 kPa s for American processed cheese at 36–62 °C, at a compression speed of 10 mm/min. Casiraghi et al. [45] have studied the rheological behaviour of processed cheese spreads under lubricated conditions and at compression speeds from 0.5 to 50 mm/min. They have found η_E^+ values of around 350 kPa s ($\dot{\epsilon}_b = 0.0407 s^{-1}$) and 1400 kPa s ($\dot{\epsilon}_b = 0.0075 s^{-1}$) at 7 °C. Ak and Gunasekaran [47] have reported η_E^+ values of around 800 kPa s ($\dot{\epsilon}_b = 0.015 s^{-1}$) for young Mozzarella cheese at 30 °C, at 5 mm/min compression speed. Raphaelides and Gioldasi [48] reported η_E^+

values of around 50–250 kPa s ($\dot{\epsilon}_b = 0.0065 s^{-1}$) measured during lubricated squeezing flow (5 mm/min compression speed) for samples of set yogurt containing caseinates, skim milk powder or carrageenan salts at different levels.

The relationships which resulted between chemical composition and the measured rheological parameters are shown in the following regression equations. These are simple linear regression models which are derived after omission of the statistically non-significant terms:

$$\sigma_{app@2mm} = -52615 + 5813 \times P \quad (R_{adj.}^2 = 95.0 \%)$$

$$\sigma_{app@2mm} = 51972 - 667 \times FDM \quad (R_{adj.}^2 = 84.7 \%)$$

$$\sigma_{app@3min} = -45900 + 4567 \times P \quad (R_{adj.}^2 = 93.0 \%)$$

$$\sigma_{app@3min} = 36528 - 529 \times FDM \quad (R_{adj.}^2 = 84.9 \%)$$

$$E = -970 + 101 \times P \quad (R_{adj.}^2 = 89.4 \%)$$

$$E = 845 - 11.6 \times FDM \quad (R_{adj.}^2 = 81.5 \%)$$

$$n = 1.39 - 0.012 \times PDM \quad (R_{adj.}^2 = 81.9 \%)$$

$$n = 0.62 + 0.019 \times F \quad (R_{adj.}^2 = 82.0 \%)$$

$$\eta_E^+ = -2104585 + 232527 \times P \quad (R_{adj.}^2 = 95.0 \%)$$

$$\eta_E^+ = 2078885 - 26660 \times FDM \quad (R_{adj.}^2 = 84.7 \%)$$

From the above-mentioned equations, the very important effect of proteins on the rheological parameters of PWC samples was shown, positive on the parameters $\sigma_{app@2mm}$, $\sigma_{app@3min}$, E and η_E^+ , and negative on flow behaviour index. Furthermore, it was revealed that the increase in fat content in PWC samples had the opposite effect on the above rheological parameters. The effect of proteins was more pronounced than that of fat, which was also observed by Dimitreli and Thomareis [49]. The increase in rheological properties caused by the increase in protein content in PWC samples may be attributed to protein–protein interactions, initiated during the denaturation of proteins with heating, which led to their aggregation and gelation [50]. Therefore, as protein content increases, the formed protein

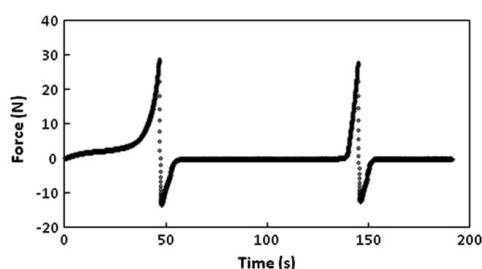


Fig. 4 Typical texture profile analysis curve of processed whey cheese samples (80 % deformation, 20 mm/min compression speed). The two consecutive cycles of compression–decompression are shown

network, providing structure to the product, is denser and stronger [49]. The addition of guar gum to the gel further increased its rheological properties. This may be attributed to segregative interactions, with guar gum promoting aggregation of thermally denatured whey proteins [51]. Indeed, due to their thermodynamic incompatibility, phase separation and excluded volume effects increase the effective concentrations of both biopolymers accounting for their resulting synergism. Specifically, the partial binding of moisture by guar gum favours the approximation of protein molecules and the formation of more protein–protein interactions. Also, guar gum behaves as active filler within the protein network, improving gel strength, by forming a continuous polysaccharide-rich phase of increased viscosity. On the contrary, fat has been shown to act as a lubricant because its increase led to softer processed cheeses [19, 49, 52]. Finally, rheological properties of PWC samples were positively, but not highly, correlated with moisture content. Lee et al. [12] also showed that the firmness of

low-fat processed cheese foods with added whey proteins was not closely related to its moisture content, indicating that firmer samples had higher moisture content. Any slight increase in firmness caused by moisture in PWC samples may be due to the hydration of whey protein and guar gum macromolecules, which leads to their swelling and, thus, to the reduction in their mobility.

Texture profile analysis

A typical force–time curve of PWC samples which derived from texture profile analysis (TPA) is shown in Fig. 4. The textural properties, such as hardness 1, *H1*, hardness 2, *H2*, compression work 1, *A1*, compression work 2, *A2*, cohesiveness, *A2/A1*, adhesiveness, *A3*, springiness, *S1*, stringiness, *S2* and gumminess, *G*, of PWC samples, as affected by chemical composition, are given in Table 4. One-way ANOVA showed significant differences ($P < 0.05$) among the samples for all textural properties. Of all the determined properties, hardness was the property showing major differences among samples. Mean values of *H1* ranged from 5.31 to 42.21 N, *H2* from 4.76 to 41.44 N, *A1* from 21.50 to 124.75 mJ, *A2* from 6.25 to 25.60 mJ and *A3* from 6.00 to 20.00 mJ. The highest values of *H1*, *H2* and *A1* were presented by sample 9, which had the lowest fat content and highest moisture and protein content. Decreasing values of these properties were observed as protein content of samples decreased. Dimitreli and Thomareis [49] observed similar trends in the textural properties of block-type processed cheeses, where a denser network was formed by increasing protein content. Samples 3–6 presented equal values of *H1*, *H2*, *A1* and *A2*. Kapoor and Metzger [10] reported that the incorporation of salt whey (up to 9.5 %) as an ingredient in processed cheeses did not adversely affect the products' quality, producing samples of hardness ranging from 12 N in pasteurised processed cheese spreads to 126 N in

Table 4 Textural properties* of processed whey cheese samples obtained by texture profile analysis

Sample	<i>H1</i> (N)	<i>H2</i> (N)	<i>A1</i> (mJ)	<i>A2</i> (mJ)	<i>A2/A1</i> (–)	<i>A3</i> (mJ)	<i>S1</i> (mm)	<i>S2</i> (mm)	<i>G</i> (N)
1	5.31 ± 0.11 ^{d**}	4.76 ± 0.11 ^d	21.50 ± 1.00 ^f	6.25 ± 0.50 ^d	0.29 ± 0.03 ^b	6.00 ± 0.82 ^b	6.34 ± 1.11 ^a	8.55 ± 1.04 ^a	1.54 ± 0.13 ^b
2	17.49 ± 0.53 ^c	16.92 ± 0.64 ^c	36.50 ± 2.38 ^e	17.00 ± 3.56 ^{bc}	0.47 ± 0.09 ^a	16.75 ± 4.79 ^a	3.82 ± 1.13 ^b	5.15 ± 1.80 ^b	7.23 ± 1.52 ^a
3	17.18 ± 0.68 ^c	16.89 ± 0.70 ^c	40.25 ± 1.71 ^{de}	18.25 ± 1.50 ^{bc}	0.45 ± 0.05 ^a	18.25 ± 1.71 ^a	3.58 ± 0.93 ^b	4.42 ± 0.28 ^{bc}	7.83 ± 1.12 ^a
4	19.26 ± 0.80 ^c	19.15 ± 0.91 ^c	46.50 ± 4.20 ^d	18.00 ± 2.94 ^{bc}	0.39 ± 0.04 ^{ab}	16.50 ± 2.52 ^a	2.99 ± 0.56 ^{bc}	3.33 ± 0.58 ^{cd}	7.45 ± 0.98 ^a
5	19.59 ± 0.92 ^c	18.83 ± 0.99 ^c	49.50 ± 4.43 ^d	17.00 ± 2.45 ^{bc}	0.35 ± 0.05 ^b	16.25 ± 0.50 ^a	2.70 ± 0.17 ^{bc}	3.38 ± 0.22 ^{cd}	6.74 ± 0.97 ^a
6	20.79 ± 2.13 ^c	19.62 ± 1.54 ^c	46.50 ± 6.24 ^d	15.50 ± 3.51 ^c	0.33 ± 0.05 ^b	14.25 ± 3.30 ^a	2.16 ± 0.38 ^{bc}	2.43 ± 0.35 ^d	6.92 ± 1.40 ^a
7	25.90 ± 1.22 ^b	24.92 ± 1.35 ^b	72.50 ± 3.70 ^c	24.50 ± 5.45 ^a	0.34 ± 0.07 ^b	20.00 ± 4.24 ^a	2.81 ± 0.73 ^{bc}	3.07 ± 0.72 ^{cd}	8.78 ± 2.03 ^a
8	27.80 ± 1.53 ^b	27.01 ± 1.48 ^b	79.75 ± 5.74 ^b	26.00 ± 2.94 ^a	0.33 ± 0.03 ^b	20.00 ± 2.58 ^a	2.66 ± 0.55 ^{bc}	3.12 ± 0.46 ^{cd}	9.05 ± 0.86 ^a
9	42.21 ± 1.96 ^a	41.44 ± 1.59 ^a	124.75 ± 9.43 ^a	22.75 ± 2.87 ^{ab}	0.18 ± 0.02 ^c	13.75 ± 1.26 ^a	1.53 ± 0.43 ^c	1.57 ± 0.20 ^d	7.69 ± 0.73 ^a

H1 hardness 1, *H2* hardness 2, *A1* compression work 1, *A2* compression work 2, *A2/A1* cohesiveness, *A3* adhesiveness, *S1* springiness, *S2* stringiness, *G* gumminess

* Mean values of six replications ± SD

** Means within a column with different superscripts differ significantly ($P < 0.05$)

Table 5 Panellists' scores on the intensity of sensory characteristics and acceptability of processed whey cheese samples (9-point scales)

Sample	Intensity rating test*						Hedonic rating test**		
	Colour	Fattiness	Firmness	Spreadability	Smoothness	Stickiness	Aroma-flavour acceptability	Texture acceptability	Overall acceptability
1	5.67 ± 1.21 ^{****}	7.33 ± 1.37 ^a	1.83 ± 0.75 ^c	8.00 ± 1.26 ^a	8.33 ± 0.82 ^a	4.00 ± 0.89 ^c	4.67 ± 1.27 ^c	2.67 ± 1.01 ^c	3.67 ± 2.16 ^c
2	3.67 ± 0.52 ^b	7.17 ± 0.98 ^a	4.33 ± 0.52 ^d	7.00 ± 0.63 ^a	8.17 ± 0.75 ^a	5.50 ± 0.84 ^b	7.83 ± 0.70 ^a	7.80 ± 1.80 ^a	6.67 ± 1.27 ^b
3	2.33 ± 0.52 ^c	7.50 ± 0.55 ^a	5.33 ± 0.52 ^c	7.17 ± 0.75 ^a	5.67 ± 1.37 ^{bc}	7.33 ± 0.52 ^a	5.33 ± 0.48 ^{bc}	6.58 ± 1.47 ^{bc}	5.96 ± 1.16 ^b
4	1.67 ± 0.52 ^c	6.33 ± 0.52 ^a	5.67 ± 0.52 ^c	7.33 ± 0.82 ^a	4.83 ± 1.47 ^c	7.00 ± 0.63 ^a	4.83 ± 0.70 ^c	7.67 ± 1.63 ^a	5.96 ± 1.73 ^b
5	1.67 ± 1.03 ^c	7.00 ± 0.63 ^a	5.67 ± 0.52 ^c	5.50 ± 0.55 ^b	7.00 ± 0.63 ^{ab}	7.17 ± 0.75 ^a	7.33 ± 0.96 ^a	5.95 ± 1.46 ^{bc}	5.92 ± 0.97 ^b
6	6.17 ± 0.41 ^a	7.83 ± 0.75 ^a	7.17 ± 0.75 ^b	5.33 ± 0.52 ^b	7.83 ± 1.17 ^a	7.50 ± 0.55 ^a	7.67 ± 1.27 ^a	7.00 ± 1.91 ^{bc}	7.79 ± 1.32 ^a
7	1.67 ± 0.52 ^c	2.50 ± 0.55 ^c	6.00 ± 0.63 ^c	2.33 ± 0.52 ^c	4.67 ± 0.52 ^c	4.83 ± 0.41 ^b	5.67 ± 0.76 ^b	6.67 ± 1.52 ^{bc}	6.50 ± 1.18 ^b
8	1.33 ± 0.52 ^c	4.50 ± 1.38 ^b	7.33 ± 1.37 ^b	3.17 ± 0.41 ^c	7.50 ± 0.84 ^a	5.67 ± 0.52 ^b	4.83 ± 0.70 ^c	6.92 ± 1.64 ^{bc}	7.58 ± 1.06 ^a
9	1.67 ± 0.52 ^c	3.50 ± 0.55 ^{bc}	8.83 ± 0.41 ^a	2.33 ± 0.52 ^c	5.67 ± 0.52 ^{bc}	6.67 ± 0.52 ^a	5.33 ± 0.48 ^{bc}	2.13 ± 0.74 ^c	2.50 ± 1.68 ^d

* Mean values of six replications ± SD

** Mean values of twenty-four replications ± SD

*** Means within a column with different superscripts differ significantly ($P < 0.05$)

pasteurised processed cheeses, as determined by TPA. Furthermore, TPA results on the hardness of commercial samples of pasteurised processed cheese products with added whey proteins reported values ca. 30–40 N [13]. Regarding A3 and G, sample 1 had significantly lower values compared to all other samples which had similar values. Thus, adhesiveness and gumminess did not appear to be good differentiating means of the texture of PWC samples.

Samples of increasing protein content had decreasing values of A2/A1, S1 and S2. Regarding processed cheeses, it has been reported that hardness increased, while cohesiveness and springiness decreased when whey protein concentrate was added to formulations [5]. PWC samples 2–4 showed the highest values of A2/A1, while S1 and S2 were the highest in sample 1, which had low protein and high fat content. An increased stringiness has also been observed in block-type processed cheeses of high fat content [49]. As observed for PWC samples, an increase in fat content has been reported to result in softer and more cohesive cheese analogues [44], as well as in processed cheeses with added guar gum, of decreased hardness and gumminess [21]. The disruption of the continuity of the protein matrix by fat leads to a more soft texture, but the flocculation or partial aggregation of fat droplets could be the cause of an increase in cohesiveness and springiness. The developed PWC samples are considered emulsion gels, as they are protein-based oil-in-water emulsions formulated into soft, solid-like materials by heating and enzyme action and their composite structure is a hybrid network made up of a combination of crosslinked biopolymer molecules and partially aggregated droplets. Moreover, fat droplets have been shown to become an integral part of newly formed structures of emulsion gels, possibly acting as active fillers [37].

The regression equations describing the positive effect of protein content and the negative effect of fat on TPA parameters are described below:

$$HI = -72.70 + 7.68 \times P \quad (R_{adj.}^2 = 89.3 \%)$$

$$HI = 64.60 - 0.86 \times FDM \quad (R_{adj.}^2 = 75.8 \%)$$

$$H2 = -71.70 + 7.55 \times P \quad (R_{adj.}^2 = 88.2 \%)$$

$$H2 = 63.40 - 0.85 \times FDM \quad (R_{adj.}^2 = 75.4 \%)$$

$$A1 = -94.90 + 15.60 \times P - 2.17 \times F \quad (R_{adj.}^2 = 96.4 \%)$$

Sensory evaluation

Significant differences were observed ($P < 0.05$) among the mean scores of intensity ratings of PWC samples' sensory attributes (Table 5). The PWC samples perceived as having a more intense yellow colour were samples 1 and 6, which had the highest fat content, in relation to the other samples. Fat content and perceived fattiness showed a strong positive correlation ($r = 0.788$). Increased fattiness was attributed to samples 1–6, which received equal scores, while sample 7 had the lowest score. Sample 7 had a higher fat content than samples 8 and 9, but lower moisture content, which could be the reason of the decreased perception of fattiness by panellists. Sample 9 had the highest score of perceived firmness, while this parameter received lower scores as

Table 6 Correlation between rheological parameters of processed whey cheese samples determined by lubricated squeezing flow and texture profile analysis

Lubricated squeezing flow parameters	Texture profile analysis parameters					
	<i>H1</i> (N)	<i>H2</i> (N)	<i>A1</i> (mJ)	<i>A2/A1</i> (–)	<i>S1</i> (mm)	<i>S2</i> (mm)
$\sigma_{app@2mm}$ (kPa)	0.980*	0.978	0.990	–0.709	–0.752	–0.761
$\sigma_{app@3min}$ (kPa)	0.971	0.971	0.989	–0.708	–0.722	–0.727
<i>E</i> (Pa)	0.973	0.976	0.984	–0.660	–0.737	–0.738
η_E^+ (kPa s)	0.980	0.978	0.990	–0.709	–0.752	–0.761

$\sigma_{app@2mm}$: apparent stress at the end of compression, at 2 mm height, $\sigma_{app@3min}$: apparent stress at the end of relaxation, after 3 min, *E*: deformability modulus, η_E^+ : biaxial stress growth coefficient, *H1* hardness 1, *H2* hardness 2, *A1* compression work 1, *A2/A1* cohesiveness, *S1* springiness, *S2* stringiness

* Values are correlation coefficients (*r*)

protein content of PWC samples decreased. Protein content had a strong positive correlation with perceived firmness ($r = 0.857$) and a strong negative correlation with perceived spreadability ($r = -0.765$). Samples perceived as fatty were also viewed as spreadable by panellists ($r = 0.868$). A strong positive correlation was also observed between fat content and perceived spreadability ($r = 0.856$). Increased spreadability was attributed to samples 1–4, which received equal scores, while as protein increased PWC samples were considered as less spreadable. Samples 1, 2, 5, 6 and 8 received high scores of smoothness. A study by Lee et al. [12] revealed that the addition of UHP-treated whey protein to low-fat processed cheese foods may lead to products with acceptable firmness, but resulted in an undesirable sandy or grainy texture. All the PWC samples received above average scores of smoothness, revealing that any possible inherent whey protein aggregates were not perceived by the panellists. Guar gum addition has been shown to cause the formation of whey protein isolate network with smoother surfaces, attributed to the guar–protein excluded volume effects leading to an increase in protein–protein interactions [53]. Stickiness was more prominent in samples 3–6, as well as 9, which all received equal scores, and was less evident in sample 1, which also had a lower value of adhesiveness, as determined by TPA.

Results on acceptability of PWC samples as affected by chemical composition are also shown in Table 5. The statistically significant differences observed ($P < 0.05$) showed that PWC samples 2, 5 and 6 had a highly acceptable aroma-flavour. Samples 2–8 were scored as having a highly acceptable texture, while samples 1 and 9 received low scores. Regarding overall acceptability, PWC samples 2–8 were scored as highly acceptable, while samples 1 and 9 were considered as unacceptable. Samples having extreme protein content (1 and 9) were less favourably rated by the panellists. No clear relationship could be established between acceptability of PWC samples and parameters of chemical composition, revealing that the acceptance of the developed processed cheeses was controlled by the balance

between fat, moisture and protein content. Brummel and Lee [18] reported that processed cheese spreads with guar gum (1.7 % w/w) had a decreased firmness, good spreadability and good mouth feel. Guar gum addition (2.0 % w/w) to processed cheese spreads produced the most soft and spreadable products, in relation to others with different hydrocolloids added, such as gelatin, carrageenan and locust bean gum [11]. Pinto et al. [14] concluded that whey protein addition up to 4.5 % (w/w) to processed cheese spreads induced better spreadability to end products.

Correlation between methods

Strong correlations were observed between the rheological properties determined with lubricated squeezing flow and TPA, revealing that results of these two methods were in accordance (Table 6). Correlation coefficients between sensory texture parameters (firmness, spreadability) and rheological parameters are listed in Table 7. Sensory and instrumental analyses were highly positively correlated, as was reported in a similar study on the textural and sensory properties of processed cheeses [54]. These authors concluded that the compressive measurements were better able to predict sensory texture than the fundamental rheological tests. In this study, TPA adhesiveness did not correlate with sensory stickiness, which was also observed by Drake et al. [54]. Finally, sensory perception of PWC samples' yellow colour was in good agreement with the instrumental colour parameter b^* ($r = 0.788$).

Conclusions

Results indicated that the preparation of novel, spreadable processed whey cheeses using a Myzithra-type whey cheese was feasible and all the developed products were stable, in terms of oil separation, and none exhibited syneresis or other obvious defects. Furthermore, the use of guar gum as an additive allowed for the development of PWC

Table 7 Correlation between sensory texture and instrumentally determined rheological parameters of processed whey cheese samples

Sensory texture parameters	Lubricated squeezing flow parameters				Texture profile analysis parameters					
	$\sigma_{app@2mm}$ (kPa)	$\sigma_{app@3min}$ (kPa)	E (Pa)	η_E^+ (kPa s)	$H1$ (N)	$H2$ (N)	$A1$ (mJ)	$A2$ (mJ)	$S1$ (mm)	$S2$ (mm)
Firmness	0.855*	0.824	0.832	0.855	0.923	0.919	0.838	0.781	−0.960	−0.957
Spreadability	−0.857	−0.834	−0.790	−0.857	−0.859	−0.846	−0.874	−0.801	0.666	0.703

$\sigma_{app@2mm}$: apparent stress at the end of compression, at 2 mm height, $\sigma_{app@3min}$: apparent stress at the end of relaxation, after 3 min, E : deformability modulus, η_E^+ : biaxial stress growth coefficient, $H1$ hardness 1, $H2$ hardness 2, $A1$ compression work 1, $A2$ compression work 2, $S1$ springiness, $S2$ stringiness

* Values are correlation coefficients (r)

samples without the addition of chemical emulsifying salts. These complex emulsion gels had different properties, which were controlled by their chemical composition. A decrease in protein content or an increase in fat content of such products led to samples of decreased hardness and increased spreadability. Protein content was shown to be the better predictor of the texture of PWC samples. Fat was also shown to affect some physico-chemical and sensory properties, such as colour, free oil formation and perceived spreadability. A number of the developed PWC samples were rated as highly acceptable, in terms of aroma-flavour, texture and overall acceptance. Regression analysis elucidated the possibility of manipulating the properties of such complex emulsion gels via specific alterations in their chemical composition.

Acknowledgments The preparation of Myzithra-type whey cheese by Mevgal Dairy S.A. (Thessaloniki, Greece) is gratefully acknowledged.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest None.

Compliance with Ethics Requirements This article does not contain any studies with human or animals subjects.

References

- Guinee TP, Carić M, Kaláb M (2004) Cheese chemistry, physics and microbiology, vol 2. Elsevier Academic Press, London
- Kapoor R, Metzger LE (2008) Compr Rev Food Sci F 7:194–214
- Thomareis AS (1986) PhD Thesis, INPL, Nancy, France
- Smithers GW (2008) Int Dairy J 18:695–704
- Thapa TB, Gupta VK (1992) Indian J Dairy Sci 45:140–145
- Gupta VK, Reuter H (1992) Lait 72:201–212
- Kaminarides S, Stachtariis S (2000) Int J Dairy Technol 53(2):69–74
- Mleko S, Foegeding EA (2000) Milchwissenschaft 55:513–516
- Mleko S, Foegeding EA (2001) Milchwissenschaft 56:612–615
- Kapoor R, Metzger LE (2004) J Dairy Sci 87:1143–1150
- Swenson BJ, Wendorff WL, Lindsay RC (2000) J Food Sci 65(5):822–825
- Lee W, Clark S, Swanson BG (2006) J Food Process Preserv 30(2):164–179
- Lu Y, Shirashoji N, Lucey JA (2007) Int J Dairy Technol 60(2):74–80
- Pinto S, Rathour AK, Prajapati JP, Jana AH, Solanky MJ (2007) Nat Prod Rad 6(5):398–401
- Lee SK, Anema SG (2009) Food Chem 115:1373–1380
- Lee SK, Huss M, Klostermeyer H, Anema SG (2013) Int Dairy J 32:79–88
- Dermiki M, Ntzimani A, Badeka A, Savvaids IN, Kontominas MG (2008) LWT 41:284–294
- Brummel SE, Lee K (1990) J Food Sci 55:1290–1307
- Černíková M, Buňka F, Pospiech M, Tremlová B, Hladká K, Pavlínek V, Březina P (2010) Int Dairy J 20(5):336–343
- Hladká K, Randulová Z, Tremlová B, Ponížil P, Mančík P, Černíková M, Buňka F (2014) LWT 55(2):650–656
- Oliveira NM, Dourado FQ, Peres AM, Silva MV, Maia JM, Teixeira JA (2011) Food Bioprocess Technol 4:1414–1421
- IDF (2004) IDF Standard 4. International Dairy Federation, Brussels
- ISO (2008) Standard 3433. ISO, Geneva
- AOAC (2005) Official methods of analysis, 17th edn. Association of Official Analytical Chemists, Washington
- Kindstedt PS, Fox PF (1991) J Food Sci 56(4):1115–1116
- Corradini MG, Peleg M (2005) J Texture Stud 36:605–629
- Johnson EA, Segars RA, Kapsalis JG, Normand MD, Peleg M (1980) J Food Sci 45:1318–1320
- Shukla A, Rizvi SSH, Bartsch JA (1995) J Texture Stud 26:313–323
- Campanella OH, Peleg M (2002) Crit Rev Food Sci Nutr 42(3):241–264
- ISO (2012) Standard 8586. ISO, Geneva
- Rousseau B (2004) In: Nollet LML (ed) Handbook of food analysis: physical characterization and nutrient analysis vol. 1, 2nd edn. Marcel Dekker Inc., New York
- Bourne MC (2002) Food texture and viscosity: concept and measurement, 2nd edn. Academic Press, New York
- Cunha CR, Dias AI, Viotto WH (2010) Food Res Int 43:723–729
- Dissanayake M, Kelly AL, Vasiljevic T (2010) J Agric Food Chem 58:6825–6832
- McClements DJ, Demetriades K (1998) Crit Rev Food Sci Nutr 38(6):511–536
- Wendin K, Langton M, Caous L, Hall G (2000) Food Chem 71:363–378
- Dickinson E (2012) Food Hydrocoll 28:224–241
- Erçelebi EA, Ibanoglu E (2009) Eur Food Res Technol 229:281–286
- Acharya MR, Mistry VV (2005) J Dairy Sci 88:3037–3043
- Hassan AN, Awad S, Mistry VV (2007) J Dairy Sci 90:3604–3612
- Everett DW, Auty MAE (2008) Int Dairy J 18:759–773
- Suwonsichon T, Peleg M (1999) J Texture Stud 30:89–103
- Corradini MG, Peleg M (2000) Food Sci Technol Int 6:339–344

Author's personal copy

748

Eur Food Res Technol (2015) 241:737–748

44. Stapanoni CR, Noble AC (1991) J Texture Stud 22:381–392
45. Casiraghi EM, Bagley EB, Christianson DD (1985) J Texture Stud 16:281–301
46. Campanella OH, Popplewell LM, Rosenau JR, Peleg M (1987) J Food Sci 52(5):1249–1251
47. Ak MM, Gunasekaran S (1995) J Texture Stud 26:695–711
48. Raphaelides SN, Gioldasi A (2005) J Food Eng 70:538–545
49. Dimitreli G, Thomareis A (2007) J Food Eng 79:1364–1373
50. Mleko S (1999) Eur Food Res Technol 209:389–392
51. Fitzsimons SM, Mulvihill DM, Morris ER (2008) Food Hydrocoll 22:576–586
52. Dimitreli G, Thomareis A (2008) J Food Eng 84:368–374
53. Cavallieri ALF, Cunha RL (2009) Food Biophys 4:94–105
54. Drake MA, Gerard PD, Truong VD, Daubert CR (1999) J Texture Stud 30:451–476



Effect of different stabilizers on rheological properties, fat globule size and sensory attributes of novel spreadable processed whey cheese

Soumela E. Chatziantoniou^{1,2} · Apostolos S. Thomareis¹ · Michael G. Kontominas²

Received: 11 May 2019 / Revised: 27 August 2019 / Accepted: 1 September 2019 / Published online: 10 September 2019
 © Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

Novel processed whey cheese samples were prepared with the addition of different polysaccharides (0.8% w/w), namely, xanthan gum, guar gum, locust bean gum (LBG), and κ -carrageenan, used as stabilizers and added individually or in 1:1 mixtures. Chemical composition of samples was constant, as well as final pH (5.2). The effect of added stabilizers on rheological properties, fat globule size, and sensory attributes of samples was studied, where significant ($P < 0.05$) differences among samples were observed in all examined parameters. Rheological properties, as determined by squeezing flow viscometry, showed strong correlations among individual parameters, as well as to sensory attributes. During squeezing flow, all samples behaved as pseudoplastic fluids. Viscosity of samples, expressed as biaxial stress growth coefficient at 0.025 s^{-1} , ranged from 390 to 1549 kPa·s. Samples containing xanthan gum, guar gum, LBG, and mixture of xanthan and guar gums were less consistent and solid, while they were rated as having increased spreadability and smoothness. The mixtures of LBG with xanthan gum or κ -carrageenan exhibited strong synergistic effects in samples, whereas they were rated as the firmest and least spreadable. The partial substitution of κ -carrageenan with xanthan or guar gums was found to produce samples of decreased firmness and increased spreadability and smoothness. Xanthan gum allowed the formation of the largest fat globules, while the mixture of κ -carrageenan with LBG gave the smallest ones. The interactions between polysaccharides and whey proteins may be exploited so as to produce spreadable processed whey cheeses with specific functional properties and improved sensory attributes.

Keywords Processed cheese · Whey proteins · Stabilizers · Squeezing flow · Fat globule size · Sensory attributes

Introduction

The development of novel types of products is among the main goals of the processed cheese industry, which can be achieved by incorporation of various ingredients in formulations, such as whey proteins (WP) and polysaccharides.

WP are a low-cost by-product of the cheese making and casein industry, recovered by utilization of the resulting whey. The production of whey cheese is another means of utilization of whey, as in the case of Myzithra, a soft mild

cheese produced in large quantities throughout Greece. Its preparation is based on denaturation and coagulation of WP present in whey [1]. WP represent 20% of total milk proteins and are composed of β -lactoglobulin, α -lactalbumin, serum albumin, immunoglobulin, and other minor proteins [2]. Due to excellent functional properties and very high digestibility and biological value, WP are considered as a valuable food constituent [3]. In processed cheeses, research on new product development has mainly focused on partial replacement of caseins with WP [4, 5], as has been extensively reviewed [6, 7].

Polysaccharides functioning as stabilizers are added to various foods, individually or combined. The most common polysaccharides used are galactomannans, such as guar gum and locust bean gum (LBG), as well as xanthan gum and carrageenans. Galactomannans are neutral, branched polysaccharides, and are capable of forming viscous solutions, whereas LBG has been reported to be more self-associating than guar gum [8, 9]. Xanthan gum,

✉ Apostolos S. Thomareis
 athomar@food.teithe.gr

¹ Department of Food Science and Technology, International Hellenic University, PO Box 141, 57400 Thessaloniki, Greece

² Laboratory of Food Chemistry and Technology, Department of Chemistry, University of Ioannina, 45110 Ioannina, Greece

which is a high molecular-weight anionic polysaccharide, is mainly considered as a non-gelling polysaccharide [10, 11]. Carrageenans are a family of linear sulfated polysaccharides with a variable proportion of sulfate groups. The less sulfated fraction is κ -carrageenan, which is capable of forming gels on cooling [12].

Blending of polysaccharides can lead to the development of new textures, especially as interactions between them can improve or induce gelation. Xanthan gum showed strong synergistic interactions with galactomannans and has been found to form thermo-reversible weak or stronger and elastic gels with guar gum or LBG, respectively [13]. In addition, synergistic effects have been observed in mixed systems of κ -carrageenan and LBG [11, 12, 14]. Moderate-to-insignificant synergistic effects have also been reported between κ -carrageenan and guar gum [11]. Finally, no interactions between xanthan gum and κ -carrageenan have been observed [15].

In WP-polysaccharide systems, texture is a result of interactions between these constituents. Due to the non-ionic character of galactomannans, segregative interactions between WP and guar gum or LBG, leading to phase separation, have been reported either to impede, not affect or slightly improve the structure of WP heat-set gels, depending on pH and concentration of biopolymers [9, 16]. Electrostatic attractions and complexation between WP and xanthan gum [17–20] or κ -carrageenan [21, 22] have been reported below or even around the isoelectric point (pI) of WP. The above have been attributed to the association of negatively charged groups of these anionic polysaccharides with positively charged patches on the WP's surface near pI [21]. Thermodynamic incompatibility has also been observed between heat-denatured WP and xanthan gum [17, 23–25]. The above suggest that in complex food systems containing biopolymers and lipids, such as processed cheese, the properties of final products will be governed by the structures arising from the various interactions between different constituents.

In processed cheese research, polysaccharides have been mainly used as additives that could replace emulsifying salts [4, 5, 26–28]. Recent work involved the development of processed whey cheeses (PWC) of varying chemical composition, using guar gum as a stabilizer and a Myzithra-type whey cheese as the sole cheese base [6]. Results showed that the preparation of PWC was feasible and that the acceptability of these products was governed by chemical composition. Nonetheless, there is a lack of available literature focusing on the effects of various stabilizers on the properties of PWC. The aim of this work was to study the influence of different polysaccharides, such as xanthan gum, guar gum, LBG, and κ -carrageenan, added as stabilizers, individually or in 1:1 mixtures, on the rheological and sensory properties, as well as fat globule size of novel, semi-solid, spreadable

PWC samples, prepared with whey cheese (Myzithra) as the sole cheese base.

Materials and methods

Materials

The cheese base for the preparation of novel spreadable PWC samples was a fresh Myzithra cheese (60.4% w/w moisture; 17.0% w/w fat; 16.9% w/w proteins, 1.21% w/w ash, pH 5.70), prepared exclusively from whey, without salt addition, and kindly provided by Mevgal Dairy S.A. (Thessaloniki, Greece). Pasteurized, homogenized full cream (47.7% w/w moisture; 48.0% w/w fat; 1.4% w/w proteins, 1.1% w/w ash, pH 6.70) was purchased from Neogal Dairy S.A. (Drama, Greece). Xanthan gum, guar gum, LBG, and κ -carrageenan, as well as NaCl, were obtained from Sigma-Aldrich (Saint-Louis, MO, USA). Freeze-dried starter culture of mixed mesophilic lactic strains (FD-DVS Flora-Danica) was purchased from Chr. Hansen's Dairy Cultures (Hørsholm, Denmark). All reagents used for analyses were of analytical grade (Sigma-Aldrich, Saint-Louis, MO, USA).

Preparation of processed whey cheese samples

Nine (9) PWC samples were prepared using the Universal Machine UMC 5 jacketed mixer-cooker (Stephan Machinery GmbH, Hameln, Germany). All samples were obtained by mixing Myzithra cheese and cream at a ratio of 2.5:1 (w/w). The samples differed only in the type of stabilizer added (xanthan gum: X, guar gum: G, LBG: L, κ -carrageenan: C) or mixture (1:1 w/w) of two stabilizers added (xanthan gum/guar gum: X/G, xanthan gum/LBG: X/L, κ -carrageenan/xanthan gum: C/X, κ -carrageenan/guar gum: C/G, κ -carrageenan/LBG: C/L). The preparation procedure is described in detail elsewhere [6] and involved the addition of the starter culture to the mixture of Myzithra cheese and cream, which was kept at 30 °C with continuous monitoring of pH, until pH reached the value of 5.0. Stabilizers and NaCl were added at concentrations of 0.8 and 1.0% (w/w), respectively. Mixtures were heated up to 90 °C and held at this temperature for 5 min. An additional control sample was prepared without added stabilizer. The hot PWC samples were poured into glass jars with metal lids excluding any headspace, inverted and stored under refrigeration (4 °C) for analyses. For rheological measurements, portions of the hot PWC samples were immediately transferred into lubricated cylindrical molds, covered with saran cling wrap, and stored overnight at 4 °C. For reproducibility purposes, the nine samples were prepared in triplicate. All measurements that followed were conducted in all groups of triplicate samples within 4 days following preparation.

Chemical composition

Compositional analyses in raw materials and PWC samples involved the determination of moisture content (% w/w) [29], fat content (% w/w) [30], as well as ash and protein contents (% w/w) [31]. Total nitrogen (TN) and non-protein nitrogen (NPN), that is the fraction of TN soluble in 12% (w/v) trichloroacetic acid, were assayed by the Kjeldahl method. Protein content (% w/w) was calculated as $6.38 \times (\text{TN} - \text{NPN})$. The pH was measured using a pH-meter, model HI 8424 (Hanna Instruments Ltd, RI, USA), equipped with a glass, mass intrusion electrode (HI 1230B). All measurements of compositional parameters were performed in triplicate (one determination per triplicate sample).

Squeezing flow viscometry

Rheological properties of PWC samples were determined by squeezing flow viscometry [32], using TA.XTplus Texture Analyzer (Stable Micro Systems Ltd, Surrey, UK) equipped with a 300-N maximum load force cell. All samples were allowed to equilibrate at room temperature (23 ± 2 °C) for 2 h prior to testing. After removing the molds, lubricated squeezing flow tests were performed on the obtained cylindrical specimens of 10 mm height and 100 mm diameter. Specimen compression was applied between two parallel metal disks ($\varnothing = 100$ mm), previously lubricated with paraffin oil, with a speed of 6 mm/min, to 80% deformation. Immediately after compression, a stress relaxation test followed for 3 min. Six (6) measurements were made (two on each triplicate sample).

The following rheological parameters were determined: apparent stress at the end of compression, $\sigma_{\text{app}@2\text{mm}}$, and apparent stress at the end of relaxation, $\sigma_{\text{app}@3\text{min}}$. The parameter $\sigma_{\text{app}@2\text{mm}}$ is the compression stress at 2 mm specimen height (80% deformation). It is a measure of the sample's consistency and is calculated as the force at 2 mm height divided by the cross-sectional area of specimen. The parameter $\sigma_{\text{app}@3\text{min}}$ is the unrelaxed residual stress after relaxation for 3 min at 80% deformation. It is a measure of the sample's degree of solidity and is calculated as the force after relaxation for 3 min divided by the cross-sectional area of specimen [32].

Biaxial stress growth coefficient, η_E^+ [33] and flow behavior index, n [34] were also calculated. The parameter η_E^+ is the expression of elongational viscosity in the case that steady flow is not achieved. It is derived from force, $F(t)$, versus displacement, $H(t)$, data, as the stress, $\sigma = F(t)/\pi r^2$, divided by the momentary strain rate, $\dot{\epsilon}_b = V_z/2H(t)$, where r is the specimen's radius and V_z is the normal velocity (compression speed). The parameter η_E^+ was, thus, calculated using the following equation:

$$\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}_b) = \frac{2F(t)H(t)}{\pi r^2 V_z}$$

The flow behavior index, n , was calculated from the linear end parts of the derived $\log \eta_E^+$ versus $\log \dot{\epsilon}_b$ curves, using simple linear regression, as the slope is equal to $n - 1$ [34].

In PWC samples that had distinguishable yield points during compression, the parameters fracture stress, σ_f (the stress at which a yield point is observed), as well as fracture strain, ϵ_f (the true strain at which a yield point is observed) [35], were determined from squeezing flow tests, as force versus displacement data were converted to stress, σ , versus true strain, ϵ , data. The lubricated squeezing flow test was chosen as an appropriate method for the study of rheological properties of semi-solids or semi-liquids and for the instrumental evaluation of spreadability, since the test conditions correspond to spreading of sample in a thin layer. That is, the lower the resistance force (or stress) of the sample, the higher its spreadability.

Fat globule size measurements

Fat globule size in PWC samples was measured using the MasterSizer 2000 particle size analyzer, equipped with a wet cell Hydro 2000 SM dispersion unit (Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, UK). Measurements were carried out using procedures based on those described by Lee, Anema and Klostermeyer [36]. Sample preparation involved dispersion of 1 g of PWC sample in 100 mL of a dissociating solution containing EDTA (0.375% w/w) and Tween 20 (0.125% v/v). The pH was adjusted to 10 using NaOH. After dispersion for 1 h, samples were allowed to rest at refrigerated conditions (4 °C) overnight. Prior to measurements, samples were equilibrated at room temperature (23 ± 2 °C) for 1 h. Each sample was added to the dispersion unit until an obscuration between 10 and 20% was reached. Refractive index of the dispersed phase was 1.456, that of the dispersion medium was 1.330 and the absorbance value was 0.001. One measurement was conducted per triplicate sample, the following day after preparation of each sample. The average fat globule size was expressed as the volume-weighted mean diameter, d_{43} (μm). The size distribution width or dispersion index (span) was calculated as follows:

$$\text{span} = \frac{d_{0.9} - d_{0.1}}{d_{0.5}}$$

where $d_{0.1}$, $d_{0.5}$ and $d_{0.9}$ are size values corresponding to the cumulative distribution at 10%, 50% and 90%, respectively.

Sensory evaluation

After equilibration at room temperature (23 ± 2 °C), the nine PWC samples were evaluated, using a descriptive intensity rating test, by a panel of 18 expert sensory assessors, comprising of members of the Department of Food Science and Technology, conforming to ISO 8586 [37]. Evaluations were conducted in a climate-controlled sensory analysis laboratory equipped with individual testing booths with neutral walls and a lighting system that represented illuminant D65. Panelists evaluated all samples, individually presented as cubic specimens and labelled with different and randomised three-digit codes. The PWC samples were distributed to the panelists according to a randomised, balanced for order and carry-over effects block design. A 9-point scale [38] was used for the sensory attributes: firmness (extremely soft–extremely firm), spreadability (not spreadable–extremely spreadable), and smoothness (extremely rough–extremely smooth). Each sample was evaluated six (6) times on each sensory attribute (two measurements per triplicate sample).

Statistical analysis

One-way analysis of variance (ANOVA) was employed on fat globule size, rheological, and sensory parameters of the PWC samples. When significant effects were detected ($P < 0.05$), the Student–Newman–Keuls' (SNK) multiple range test was applied. Pearson's correlation coefficients, r , were determined to reveal relationships between the properties of PWC samples. Statistical analyses were performed using the Statistica Software Package (version 10, StatSoft, Inc., Tulsa, OK).

Results and discussion

Chemical composition

Chemical composition of PWC samples was constant (moisture: $55.95 \pm 0.45\%$ w/w, protein: $12.31 \pm 0.14\%$ w/w, fat: $25.50 \pm 0.32\%$ w/w, ash: $1.62 \pm 0.12\%$ w/w), as well as pH (5.20 ± 0.04).

Characteristics of PWC samples

The preparation of a PWC control sample without the addition of polysaccharide resulted in a macroscopically phase separated sample, with a poorly emulsified and grainy texture, which was not further studied. Therefore, the presence of added polysaccharides played a crucial role in the formation of stable and smooth emulsions. As deduced from the preparation procedure, PWC samples can be described as

heat-set emulsion gels, whose properties are governed by the interactions between proteins, polysaccharides, and fat globules. Specifically, pre-denatured and partially hydrolyzed WP, assisted by residual caseins, milk fat globule membrane materials, and polysaccharides, emulsified the liquefied fat globules [39]. At pH 5.0–5.2, which was the pH during heating and in final PWC samples, WP ($pI \approx 5.2$) would further aggregate by reactions involving covalent, hydrophobic, or even electrostatic interactions [19]. The added polysaccharides functioned as stabilizers which immobilized the protein-coated fat globules in two ways: on the one hand, they modified the structure of the protein network due to interactions with WP, and on the other hand, they increased the viscosity of the aqueous phase or even formed gels [10], thus preventing the free movement of water and entrapping emulsified fat globules. Since this research aimed at the study of semi-solid spreadable PWC, a preliminary study has shown that the addition of at least 0.8% of stabilizer was indispensable, so that all nine PWC samples would be self-supporting gels.

Rheological properties

Figure 1 shows force–time curves of PWC samples obtained during the lubricated squeezing flow test. The first distinguished compression part of the curves has a duration of 80 s and corresponds up to 80% deformation (true strain = 1.61), while the following stress relaxation part of the curves has a duration of 180 s at 80% deformation.

Compression curves of the PWC samples X, G, L, X/G, and C/X had smooth profiles with no clear yield point. Since these samples also showed lower force values, they did not have dense structural networks and could be described as weak gels. This behavior should be due to the fact that the aggregation of thermally denatured WP is promoted by phase separation effects, as well as by viscosity increase, due to the addition of stabilizers, without the presence of strong bonds. Polysaccharides used in the above PWC samples supported the protein matrix without forming a significant own network. In multi-component heat-set gels, phase separation between WP and xanthan gum or galactomannans has been reported to lead to a dispersed, compressed into spheres protein phase [16, 40].

On the contrary, PWC samples C, C/G, C/L, and X/L had higher force values and distinguishable yield points during compression, indicating signs of fracture or yielding. Compression profiles of these samples were characteristic of stronger and fracturable gels. As deformation further progressed, it led to a region of increasing stress, where squeezing flow was dominant. In the above samples, the parameters fracture stress, σ_f , as well as fracture strain, ϵ_f , were determined (Table 1).

Fig. 1 Force–time curves of PWC samples (X, xanthan gum; G, guar gum; L, LBG; C, κ -carrageenan) during lubricated squeezing flow test: compression up to 80% deformation with a displacement rate of 6 mm/min and subsequent stress relaxation for 3 min. Curve values are means of six measurements per PWC sample

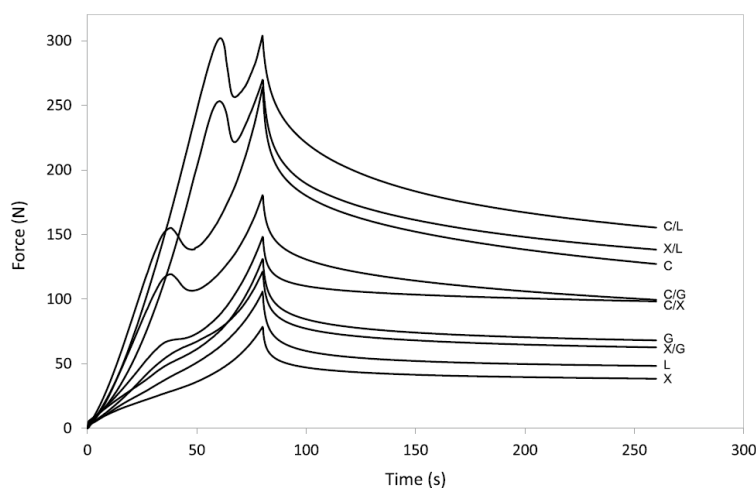


Table 1 Rheological parameters¹ of PWC samples, obtained by lubricated squeezing flow (6 mm/min compression speed)

Sample	σ_f (kPa)	ε_f (–)	$\sigma_{app@2mm}$ (kPa)	$\sigma_{app@3min}$ (kPa)	n (–)	η_E^+ (kPa·s)
X	–	–	9.84 ± 0.23^g	4.78 ± 0.16^g	0.81 ± 0.07^a	389.85 ± 9.29^g
G	–	–	16.54 ± 1.34^e	8.33 ± 0.72^e	0.78 ± 0.04^{ab}	654.92 ± 53.20^e
L	–	–	13.34 ± 0.47^f	6.02 ± 0.31^f	0.74 ± 0.04^{bc}	528.13 ± 18.67^f
C	$20.40 \pm 0.65^{c,2}$	0.49 ± 0.02^c	34.72 ± 1.45^b	17.16 ± 1.67^c	0.67 ± 0.05^c	1393.33 ± 58.24^b
X/G	–	–	15.39 ± 0.88^{ef}	7.96 ± 0.27^e	0.69 ± 0.03^c	609.39 ± 34.86^e
X/L	34.47 ± 1.22^b	0.97 ± 0.03^a	36.10 ± 1.22^b	18.95 ± 1.01^b	0.43 ± 0.04^f	1429.74 ± 48.22^b
C/X	–	–	19.45 ± 1.34^d	12.74 ± 0.53^d	0.70 ± 0.02^c	770.11 ± 55.44^d
C/G	15.07 ± 0.17^d	0.50 ± 0.01^c	23.46 ± 1.11^c	12.53 ± 0.36^d	0.60 ± 0.01^d	902.77 ± 32.01^c
C/L	37.62 ± 0.72^a	0.93 ± 0.04^b	39.10 ± 0.68^a	20.45 ± 0.71^a	0.49 ± 0.05^e	1548.54 ± 26.84^a

X, xanthan gum; G, guar gum; L, LBG; C, κ -carrageenan

σ_f : fracture stress, ε_f : fracture strain, $\sigma_{app@2mm}$: apparent stress at the end of compression, at 2 mm height, $\sigma_{app@3min}$: apparent stress at the end of relaxation, after 3 min, n : flow behavior index, and η_E^+ : biaxial stress growth coefficient at 0.025 s^{-1}

¹Mean values of six replications $\pm$ standard deviation

²Means within a column with different superscripts differ significantly ($P < 0.05$)

Samples C and C/G, which had lower σ_f (20.40 and 15.07 kPa, respectively) and ε_f values (≈ 0.50), can be characterized as brittle. The structure of sample C is due to the ability of κ -carrageenan to produce strong gels on cooling, through self-association by formation of double helices between the coil regions of two adjacent molecules of the polysaccharide. The double helices then aggregate to form a three-dimensional network [12], but the rigid superstrands render the network brittle [41]. Also responsible for the structure of sample C is the associative phase separation between κ -carrageenan and WP, involving formation of electrostatic complexes. Sample C/G retained the fracture deformation behavior of κ -carrageenan, but had lower σ_f than sample C. This can be attributed to the high degree of

galactose substitution of guar gum molecules [42], which presented a reduced ability to self-associate and cross-link with the κ -carrageenan molecules.

Samples C/L and X/L exhibiting high σ_f (37.62 and 34.47 kPa, respectively) and ε_f values (≈ 0.95) could be considered as tough. In sample C/L, due to the cross-linking between the double helices of the κ -carrageenan molecules and the unsubstituted (galactose-free) segments of the LBG chain [43], the polysaccharide mixture formed a denser and more homogeneous network that led to a more resistant and less brittle texture than κ -carrageenan alone (sample C). In agreement to the above results, Dunstan et al. [14] reported that the partial substitution of κ -carrageenan with LBG (1:1 ratio) in mixed

polysaccharide gels (1% w/w total concentration) also increased fracture stress and deformation (from ≈ 25 to 45 kPa and ≈ 47 –75%, respectively). In addition, the cross-linking between xanthan chains and unsubstituted regions of the LBG chain [44] produced a dense structural network in sample X/L, which fractured during compression.

The absence of a clear yield point in sample C/X could be attributed to the thermodynamic incompatibility between κ -carrageenan and xanthan gum resulting in segregative phase separation, due to electrostatic repulsions between the two anionic polysaccharides. In addition, associative interactions of the polysaccharides with WP by competitive adsorption, due to their difference in negative charges [45], could also be responsible for the resulting structure. Therefore, the network of sample C/X should involve two independent polysaccharide networks, produced by self-association, with simultaneous complex formation between the polysaccharides and WP. Such a system could be compressed without fracture. Similarly, in milk–polysaccharide gels, the contribution of κ -carrageenan to the gel-like behavior of xanthan gum was found to be insignificant, where xanthan gum exhibited a more independent behavior [15].

Profiles of compression curves similar to the PWC samples that fractured have also been shown during squeezing flow of WPI (13% w/w) emulsion gels containing high proportions of liquid fat (30% w/w), where samples failed under compression before reaching 80% deformation [46]. A study on model processed Edam cheese also reported that samples containing κ -carrageenan were harder and more fracturable, compared to those with LBG [27].

In PWC samples, values of apparent stress at the end of compression, $\sigma_{\text{app}@2\text{mm}}$, were in the range of 9.84 for sample X to 39.10 kPa for sample C/L and values of apparent stress at the end of relaxation, $\sigma_{\text{app}@3\text{min}}$, ranged from 4.78 for sample X to 20.45 kPa for sample C/L (Table 1). That is, at large deformation (80%), xanthan gum gave the least consistent and solid PWC, while the mixture of κ -carrageenan and LBG produced the most consistent and solid PWC. In other words, sample X was the most spreadable, while sample C/L the least spreadable. The reduced rheological properties of sample X should be due to a weak electrostatic complexation of WP with xanthan gum, which has been found to reduce the ability of WP aggregates to interact and build a rigid network at pH ≈ 5.5 [17, 24, 47]. This is supported by the fact that, in the absence of added whey proteins, xanthan gum gave suspensions and emulsions with a higher consistency coefficient than those produced by guar gum and LBG [48].

Segregative interactions of galactomannans with WP produced more consistent and solid samples (G, L) than sample X. Sample G was more consistent and solid than sample L, because guar gum increased the viscosity of the continuous phase more than LBG, due to its higher molecular weight [8] and density of hydrophilic groups, which resulted in better

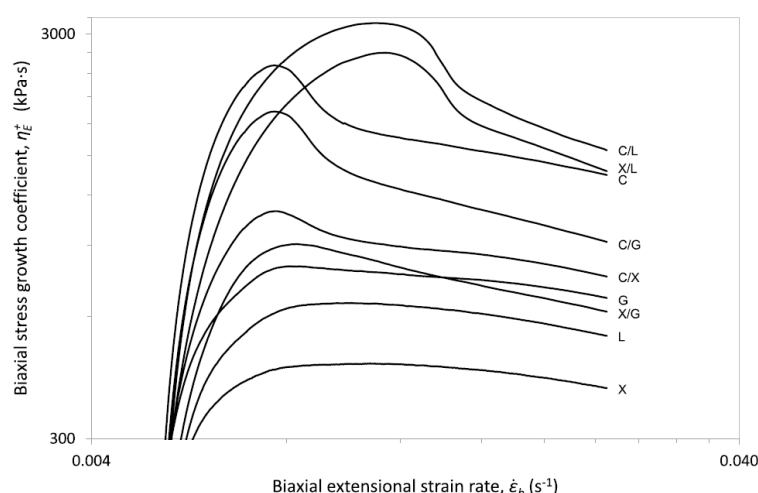
water binding. Blending of xanthan and guar gums exhibited a marginal synergistic effect at 80% deformation, since both apparent stress values of sample X/G were higher than those predicted by the additivity law, i.e., higher than the means calculated from the corresponding values of samples X and G. This synergism has been attributed to the association of unsubstituted or lightly substituted stretches of mannan backbone with xanthan rods [49]. Blending of κ -carrageenan with xanthan and guar gums produced less consistent and solid PWC samples (samples C/X and C/G, respectively) than sample C. In addition, samples C/X and C/G showed slight antagonism between κ -carrageenan and xanthan and guar gums, respectively, as their rheological properties had lower values than those predicted by the additivity law. Finally, the synergistic interactions of LBG with xanthan gum, as well as κ -carrageenan, were clearly manifested at 80% deformation (samples X/L and C/L, respectively), where, in particular, sample X/L gave $\sigma_{\text{app}@2\text{mm}}$ and $\sigma_{\text{app}@3\text{min}}$ values more than three times higher than the means calculated from the corresponding values of samples X and L.

In analogy to the above results, as determined by squeezing flow tests, $\sigma_{\text{app}@2\text{mm}}$ values of ≈ 40 kPa have been reported for WP emulsion gels [50]. Comparable results have been reported for processed cheese analogs containing WPI and polysaccharides (0.2% w/w), where samples containing xanthan gum and LBG were soft, while samples containing carrageenan were harder [4].

Figure 2 shows the variation of biaxial stress growth coefficient, η_E^+ , of PWC samples, up to 80% deformation, in relation to the biaxial extensional strain rate, $\dot{\epsilon}_b$, on logarithmic scales. In all curves, an initial sharp increase in η_E^+ was evident, which corresponds to the transient flow regime. The curves ended with a slightly or more pronounced decreasing linear part corresponding to the squeezing flow regime, the slope of which is $n - 1$, where n is the flow behavior index [34]. All PWC samples presented values of n lower than unity (Table 1), therefore, were considered pseudoplastic fluids. Samples X, G, L, X/G, and C/X had values of n from 0.69 to 0.81, while for samples C/L, X/L, C, and C/G that clearly fractured, n values ranged from 0.43 to 0.67. The shear-thinning behavior of samples C/L and X/L was especially pronounced. The pseudoplastic character was increased in the PWC samples, where the galactomannans partially substituted xanthan gum and κ -carrageenan (X/G, X/L, and C/G, C/L, respectively). A study on processed cheese spreads containing WP (20% of total proteins) also reported that all samples were typically pseudoplastic, where n values varied from 0.15 to 0.68, depending on the pH during cooking [7]. Similar profiles of variation of η_E^+ with $\dot{\epsilon}_b$ have been reported for PWC [6], processed cheese spreads [51] and set kefir samples [52].

For comparison of PWC samples, values of η_E^+ were selected at the $\dot{\epsilon}_b$ value of 0.025 s^{-1} . They ranged from

Fig. 2 Variation of biaxial stress growth coefficient, up to 80% deformation of PWC samples, in relation to the biaxial extensional strain rate (X, xanthan gum; G, guar gum; L, LBG; C, κ -carrageenan). Curve values are means of six measurements per PWC sample



389.85 for sample X to 1548.54 kPa·s for sample C/L (Table 1). Since η_E^+ expresses the biaxial extensional (elongational) viscosity, the samples X/L, C, and C/L were shown to be more viscous than the other PWC samples.

Results from lubricated squeezing flow tests showed correlations among them. Specifically, σ_f strongly correlated with ϵ_f ($r=0.959$), $\sigma_{app@2mm}$ ($r=0.825$) and $\sigma_{app@3min}$ ($r=0.870$), while $\sigma_{app@2mm}$ correlated highly positively with $\sigma_{app@3min}$ ($r=0.976$), showing that PWC samples which had increased consistency had a more solid character and increased fracture stress and strain. On the contrary, n correlated highly negatively with η_E^+ ($r=-0.785$), $\sigma_{app@2mm}$ ($r=-0.788$) and $\sigma_{app@3min}$ ($r=-0.801$), as well as with σ_f ($r=-0.754$) and ϵ_f ($r=-0.875$). The above show that, regardless of the type of stabilizer added, as the viscosity, the consistency, and the solid character increased, PWC samples were more pseudoplastic and that the more consistent and deformable PWC samples of those that fractured had a more pronounced shear-thinning behavior.

Fat globule size

Size distribution of fat globules in PWC samples is shown in Fig. 3. All PWC samples had similar bimodal fat globule size distribution, with two group sizes of mean values: a major size class of large fat globules (≈ 8 – $15 \mu\text{m}$) and a minor size class of small fat globules ($\approx 1 \mu\text{m}$). During emulsification, the rates of fat globule breakage and coalescence or aggregation would govern the fat globule size distribution. Since the type of added stabilizer did not markedly affect fat globule size distribution, the formed fat globules were produced by comparable conditions during heating

under shear. In this respect, it has been shown that the gelling temperature or time of WP heat-set gels at pH 5.0–5.5 is not affected by added stabilizers, such as xanthan gum [17], LBG [9], or κ -carrageenan [53]. The small size class of fat globules in PWC samples corresponds to individual fat globules, whereas the higher size class corresponds either to partially coalesced fat globules or to aggregated ones formed through proteins adsorbed onto different fat globules [54].

The mean fat globule size of PWC samples, d_{43} (μm), is shown in Fig. 4, whereas $d_{0.1}$, $d_{0.5}$, $d_{0.9}$ and span values are given in Table 2. The majority of PWC samples exhibited similar span values, ranging from 1.38 to 1.50, whereas samples L, C, and X/L had increased and non-significantly different span values, ranging from 1.69 to 1.75 ($P>0.05$). The type of added stabilizer had significant effects on mean fat globule size, d_{43} , where values ranged from 9.35 μm in sample C/L to 16.48 μm in sample X ($P<0.05$). The remainder PWC samples had intermediate and non-significantly different $d_{0.5}$, $d_{0.9}$ and d_{43} values ($P>0.05$); thus, large fat globules of similar size were present in the majority of PWC samples.

In sample X, which had the largest d_{43} value, both the small and large size classes of fat globules were clearly shifted to larger diameters (as observed in $d_{0.1}$ and $d_{0.9}$ values, respectively), which reveal that fat globules were indeed larger than all other PWC samples. This can be attributed to the fact that xanthan gum, as a non-adsorbing polysaccharide [10], is expected to show no surface activity. Furthermore, xanthan gum has been known to cause depletion flocculation, due to its high hydrodynamic volume which tends to be excluded from interparticle gaps [55], thereby possibly allowing for aggregation and coalescence of neighboring fat globules. It also appeared that the low viscosity of sample

Fig. 3 Fat globule size distribution of PWC samples (X, xanthan gum; G, guar gum; L, LBG; C, κ -carrageenan)

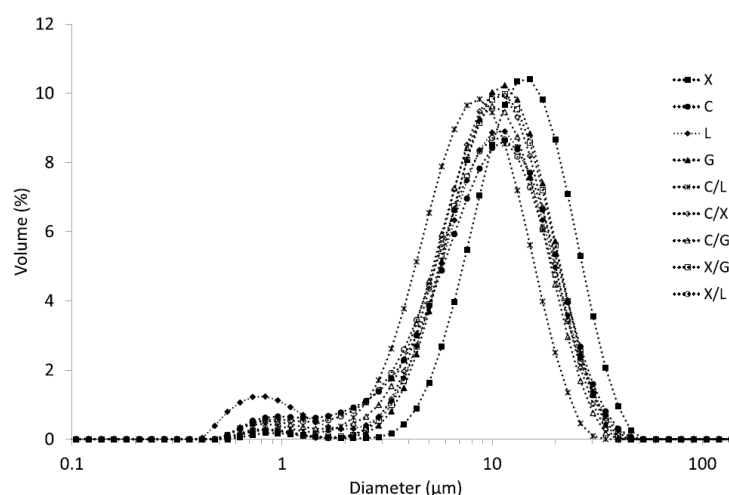
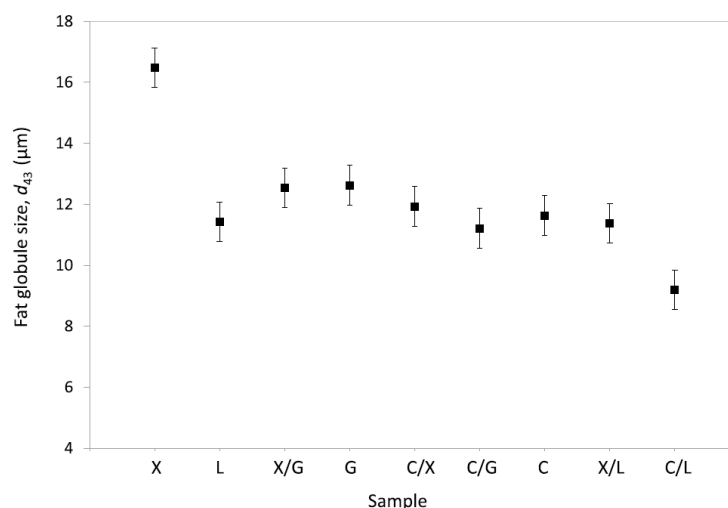


Fig. 4 Mean size of fat globules, d_{43} , of PWC samples, as affected by stabilizer added (X, xanthan gum; G, guar gum; L, LBG; C, κ -carrageenan). Data points represent the mean values of three determinations, while vertical bars denote 95% confidence intervals, based on the pooled variance of ANOVA



X, expressed as η_E^+ (Table 1), as a result of poor support of the protein matrix by the xanthan molecules, allowed the formation of large fat globules, during cooling.

Regarding the samples with intermediate fat globule sizes ($d_{43} = 11.05\text{--}13.54\ \mu\text{m}$, Fig. 4), LBG and guar gum, which are both neutral polysaccharides, would not adsorb to proteins at the interface but have been reported to exhibit some weak and reversible surface activity [56, 57] and to stabilize emulsions through a steric stabilization mechanism [57–59]. On the other hand, the anionic κ -carrageenan is considered non-adsorbing at the oil–water interface [10],

but could associatively interact with the adsorbed proteins on the surface of fat globules, since more positive patches of WP could be exposed as they unfold after adsorption. At pH around 5.0, electrostatic interactions at the interface between κ -carrageenan and milk proteins have been reported to occur [21, 60–62] and are expected to be more prominent than those between xanthan gum, because κ -carrageenan has a higher charge density [45]. This could have provided an increased repulsion between adsorbed layers or even produced thicker stabilizing layers around fat globules [21],

Table 2 Parameters¹ of fat globule size distribution in PWC samples

Sample	$d_{0.1}$ (μm)	$d_{0.5}$ (μm)	$d_{0.9}$ (μm)	Span (-)
X	7.46±0.08 ^{a2}	14.08±0.14 ^a	27.95±0.42 ^a	1.38±0.01 ^b
G	5.58±0.42 ^b	11.42±0.30 ^b	21.49±0.61 ^b	1.39±0.03 ^b
L	3.22±0.42 ^d	10.29±0.85 ^b	20.55±1.51 ^b	1.69±0.09 ^a
C	3.64±0.15 ^d	10.30±0.46 ^b	21.63±0.79 ^b	1.75±0.03 ^a
X/G	5.46±0.15 ^b	11.18±0.20 ^b	21.53±0.47 ^b	1.44±0.01 ^b
X/L	3.74±0.14 ^d	10.54±0.66 ^b	21.60±0.62 ^b	1.70±0.06 ^a
C/X	5.39±0.16 ^b	10.55±0.38 ^b	20.73±0.51 ^b	1.45±0.04 ^b
C/G	4.66±0.24 ^c	10.13±0.47 ^b	19.57±1.24 ^b	1.47±0.08 ^b
C/L	3.83±0.16 ^d	8.34±0.34 ^c	16.35±0.33 ^c	1.50±0.04 ^b

X, xanthan gum; G, guar gum; L, LBG; C, κ-carrageenan

¹Mean values of three replications±standard deviation²Means within a column with different superscripts differ significantly ($P < 0.05$)

both of which should enhance the protection of fat globules against aggregation and coalescence.

Finally, in sample C/L, which had the lowest d_{43} value, both the small and large size classes of fat globules were reduced, whereas they were more narrowly distributed. This shows that the interactions between κ-carrageenan and LBG, as well as between both polysaccharides and adsorbed milk proteins provided a better protection to the fat globules from aggregation and coalescence. In this sample, which presented the highest η_E^+ (Table 1), the fat globules were immobilized in a highly viscous gelled phase between κ-carrageenan and LBG, which apparently provided the most competent steric stabilization of fat globules.

Analogous bimodal distribution has been observed in emulsions (20% w/w oil) stabilized by pre-heated (at 80 °C for 30 min) WP (12% w/w) [63], in emulsions (20% w/w oil, 4% w/w proteins) prepared at 55 °C, stabilized by aggregated proteins from milk protein concentrate and skim milk powder [64] and in heated (at 90 °C for 30 min) WP (3% w/w) stabilized emulsions (30% w/w oil) [65]. Bimodal size distribution has also been reported for processed cheese of 55% moisture [36], for pasteurized emulsions (9% oil) stabilized by 3% w/w WPI [66], and for heated (at 121 °C for 16 min) emulsions (4% oil) stabilized by 4% w/w hydrolyzed WP containing xanthan gum and guar gum (0.8% w/w) [67]. Values of d_{43} in model processed cheeses containing starch were reported ranging from 1 to 10 μm [68], whereas in emulsions stabilized by heated-treated WP, d_{43} was equal to 20 μm [63].

Sensory attributes

Significant differences were observed ($P < 0.05$) among the mean scores of PWC samples' sensory attributes (Table 3). The firmest and least spreadable PWC samples were samples

Table 3 Sensory scores¹ on the intensity of sensory characteristics of PWC samples (9-point scales)

Sample	Firmness	Spreadability	Smoothness
X	1.92±0.45 ^{d2}	6.30±0.51 ^c	6.88±0.25 ^a
G	2.68±0.33 ^d	7.92±0.87 ^{ab}	7.43±0.52 ^a
L	2.53±0.72 ^d	8.52±0.61 ^a	5.75±0.73 ^b
C	7.30±0.57 ^a	2.65±0.47 ^e	1.23±1.06 ^e
X/G	2.62±0.44 ^d	7.27±0.79 ^{abc}	7.85±0.61 ^a
X/L	7.65±0.45 ^a	1.95±0.73 ^e	1.62±0.50 ^e
C/X	4.17±0.65 ^c	6.98±1.04 ^{bc}	4.80±1.13 ^b
C/G	5.20±0.54 ^b	4.35±1.74 ^d	5.02±1.35 ^b
C/L	7.82±0.98 ^a	2.08±0.87 ^e	4.88±0.94 ^b

X, xanthan gum; G, guar gum; L, LBG; C, κ-carrageenan

Firmness: 1—extremely soft, 9—extremely firm

Spreadability: 1—not spreadable, 9—extremely spreadable

Smoothness: 1—extremely rough, 9—extremely smooth

¹Mean values of six replications±standard deviation²Means within a column with different superscripts differ significantly ($P < 0.05$)

C, C/L and X/L, while the least firm and more spreadable PWC samples were samples G, L and X/G. Samples C and X/L were perceived as the least smooth PWC samples, while samples X, G and X/G were rated as very smooth. The partial substitution of κ-carrageenan with xanthan gum or guar gum was found to produce PWC samples (C/X and C/G, respectively) of decreased firmness and increased spreadability and smoothness.

Results of sensory attributes showed strong correlations among them ($P < 0.05$). Firmness correlated strongly negatively with spreadability ($r = -0.858$) and smoothness ($r = -0.782$), revealing that panelists rated the perceived less firm PWC samples as more spreadable and smoother. In a study on sensory and breakdown properties of WPI gels containing different polysaccharides, spreadability, a property related to gel breakdown after fracture, was also found to correlate strongly negatively with firmness [69]. Sensory evaluation of emulsifying salt-free processed cheese spreads has also shown that κ-carrageenan addition (0.8% w/w) produced samples which were assessed as very firm [27].

Correlations between instrumental and sensory parameters

Sensory firmness showed strong positive correlations with σ_f ($r = 0.716$), $\sigma_{app@2mm}$ ($r = 0.963$) and $\sigma_{app@3min}$ ($r = 0.949$), while it correlated strongly negatively with n ($r = -0.771$). These correlations suggest that the PWC samples perceived as firmer were those with increased instrumentally determined consistency, resistance to fracture, as well as solid and pseudoplastic character. The sensory firmness has been

previously found to correlate positively to fracture stress of emulsion-filled gels [70] and mixed WP/polysaccharide gels [69] and it was also shown to highly positively correlate with $\sigma_{app@2mm}$ and $\sigma_{app@3min}$ in similar PWC samples of variable chemical composition [6]. Smoothness correlated strongly negatively with $\sigma_{app@2mm}$ ($r = -0.729$) and $\sigma_{app@3min}$ ($r = -0.707$), revealing that the more consistent and solid PWC samples were perceived as less smooth. Analogous correlations have been reported by Melito et al. [71], where WPI/ κ -carrageenan gels with increased nonlinear behavior were found to have a chalky texture. Spreadability correlated highly positively with n ($r = 0.734$), but strongly negatively with $\sigma_{app@2mm}$ ($r = -0.862$), $\sigma_{app@3min}$ ($r = -0.826$) and η_E^+ ($r = -0.847$). Thus, the less pseudoplastic, consistent, solid, and viscous PWC samples were rated as more spreadable.

Conclusions

The type of polysaccharides added as stabilizers, individually or in mixtures, greatly influenced rheological properties, fat globule size, and sensory attributes of the novel spreadable PWC samples prepared. Samples had differing structures as a result of phase separation involving segregative or partially associative interactions between polysaccharides and WP, as well as gelation of these biopolymers. However, similarities in rheological and sensory properties were observed between PWC samples containing xanthan gum, guar gum, and LBG alone and mixtures of xanthan gum with guar gum or κ -carrageenan, as well as between PWC samples containing κ -carrageenan alone, mixtures of LBG with κ -carrageenan or xanthan gum and mixture of κ -carrageenan with guar gum. The first group included samples that did not present fracture during compression, had low consistency, viscosity, and solid character, while exhibiting high spreadability. On the contrary, the second group included samples that showed fracture during compression, had high consistency, viscosity, and solid character while exhibiting low spreadability.

Nevertheless, the properties of each of the nine developed and studied PWC samples have been interpreted as a result of the already known specific interactions between their constituents, as follows: Xanthan gum alone produced the least consistent and the most spreadable sample, due to its weak electrostatic complexation with WP. In addition, xanthan gum, with its non-adsorbing character and its low viscosity in solution, allowed the formation of the largest fat globules. The segregative interactions of WP with the neutral galactomannans (guar gum and LBG) promoted WP aggregation, leading to more consistent samples with smaller fat globules than the sample with xanthan gum. Blending of xanthan and guar gums showed a marginal synergistic effect, due to their cross-linking. κ -carrageenan produced an even more

consistent sample because of self-association and aggregation, as well as its electrostatic complexation with WP. Blending of κ -carrageenan with xanthan and guar gums gave less consistent samples than that with κ -carrageenan alone. This could be attributed to the impeding of κ -carrageenan gelation by the electrostatic repulsions, in the case of xanthan gum, or by the high degree of galactose substitution, in the case of guar gum. The strong synergistic interactions of xanthan gum with LBG, by cross-linking, produced a very consistent sample. Finally, the most consistent and least spreadable PWC sample was obtained by the synergism of the cross-linked κ -carrageenan and LBG. In this sample, the strong interactions between the two polysaccharides and adsorbed milk proteins, as well as the high viscosity led to the formation of the smallest fat globules.

The interactions between polysaccharides, as well as those with WP can be exploited so as to produce spreadable PWC with specific functional properties and improved sensory attributes.

Acknowledgements The preparation and provision of Myzithra cheese by Mevgal Dairy S.A. (Thessaloniki, Greece) are gratefully acknowledged.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no competing interests.

Compliance with ethics requirements This article does not contain any studies with human or animal subjects.

References

1. Dermiki M, Ntzimani A, Badeka A, Savvaidis IN, Kontominas MG (2008) Shelf-life extension and quality attributes of the whey cheese “Myzithra Kalathaki” using modified atmosphere packaging. *LWT Food Sci Technol* 41:284–294
2. Fox PF, McSweeney PLH (1998) In: Fox PF, McSweeney PLH (eds) *Dairy chemistry and biochemistry*. Blackie Academic and Professional, London
3. Smithers GW (2008) Whey and whey proteins—from ‘gutter-to-gold’. Review. *Int Dairy J* 18:695–704
4. Gustaw W, Mleko S (2007) The effect of polysaccharides and sodium chloride on physical properties of processed cheese analogs containing whey proteins. *Milchwissenschaft* 62(1):59–62
5. Schäffer B, Szakály S, Lőrinczy D, Schäffer B (2001) Processed cheeses made with and without peptization. Submicroscopic structure and thermodynamic characteristics. *J Therm Anal Calorim* 64:671–679
6. Chatziantoniou SE, Thomareis AS, Kontominas MG (2015) Effect of chemical composition on physico-chemical, rheological and sensory properties of spreadable processed whey cheese. *Eur Food Res Technol* 241:737–748
7. Lee SK, Anema SG (2009) The effect of the pH at cooking on the properties of processed cheese spreads containing whey proteins. *Food Chem* 115:373–380

8. Kók MS, Hill SE, Mitchell JR (1999) Viscosity of galactomannans during high temperature processing: influence of degradation and solubilisation. *Food Hydrocoll* 13:535–542
9. Tavares C, da Silva JAL (2003) Rheology of galactomannan–whey protein mixed systems. *Int Dairy J* 13:699–706
10. Bouyer E, Mekhloufi G, Rosilio V, Grossiord J-L, Agnely F (2012) Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field? Review. *Int J Pharm* 436:359–378
11. Pinheiro AC, Bourbon AI, Rocha C, Ribeiro C, Maia JM, Gonçalves MP, Teixeira JA, Vicente AA (2011) Rheological characterization of κ -carrageenan/galactomannan and xanthan/galactomannan gels: comparison of galactomannans from non-traditional sources with conventional galactomannans. *Carbohydr Polym* 83:392–399
12. Arda E, Kara S, Pekcan O (2009) Synergistic effect of the locust bean gum on the thermal phase transitions of κ -carrageenan gels. *Food Hydrocoll* 23:451–459
13. Saha D, Bhattacharya S (2010) Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review. *J Food Sci Technol* 47(6):587–597
14. Dunstan DE, Chen Y, Liao M-L, Salvatore R, Boger DV, Prica M (2001) Structure and rheology of the κ -carrageenan/locust bean gum gels. *Food Hydrocoll* 15:475–484
15. Thaidum S, Goff HD (2003) Effect of κ -carrageenan on milk protein polysaccharide mixtures. *Int Dairy J* 13:763–771
16. Rocha C, Teixeira JA, Hilliou L, Sampaio P, Gonçalves MP (2009) Rheological and structural characterization of gels from whey protein hydrolysates/locust bean gum mixed systems. *Food Hydrocoll* 23:1734–1745
17. Bertrand ME, Turgeon SL (2007) Improved gelling properties of whey protein isolate by addition of xanthan gum. *Food Hydrocoll* 21:159–166
18. Benichou A, Aserin A, Garti N (2007) W/O/W double emulsions stabilized with WPI-polysaccharide complexes. *Coll Surf A Physicochem Eng Aspects* 294:20–32
19. Cavallieri ALF, Cunha RL (2009) Cold-set whey protein gels with addition of polysaccharides. *Food Biophys* 4:94–105
20. Le XT, Turgeon SL (2015) Textural and waterbinding behaviors of β -lactoglobulin-xanthan gum electrostatic hydrogels in relation to their microstructure. *Food Hydrocoll* 49:216–223
21. Stone AK, Nickerson MT (2012) Formation and functionality of whey protein isolate- (κ -, ι -, and λ -type) carrageenan electrostatic complexes. *Food Hydrocoll* 27:271–277
22. Heilig A, Göggerle A, Hinrichs J (2009) Multiphase visualisation of fat containing β -lactoglobulin- κ -carrageenan gels by confocal scanning laser microscopy, using a novel dye, V03-01136, for fat staining. *LWT Food Sci Technol* 42:46–653
23. Li J, Eleya MMO, Gunasekaran S (2006) Gelation of whey protein and xanthan mixture: effect of heating rate on rheological properties. *Food Hydrocoll* 20:678–686
24. Sanchez C, Schmitt C, Babak VG, Hardy J (1997) Rheology of whey protein isolate-xanthan mixed solutions and gels. Effect of pH and xanthan concentration. *Nahrung* 41(6):336–343
25. Bryant CM, McClements DJ (2000) Influence of xanthan gum on physical characteristics of heat-denatured whey protein solutions and gels. *Food Hydrocoll* 14:383–390
26. Ahmad S, Butt MS, Pasha I, Sameen A (2015) Quality of processed Cheddar cheese as a function of emulsifying salt replaced by κ -carrageenan. *Int J Food Prop* 19(8):1874–1883
27. Černíková M, Buňka F, Pospíech M, Tremlová B, Hladká K, Pavlínek K, Březina P (2010) Replacement of traditional emulsifying salts by selected hydrocolloids in processed cheese production. *Int Dairy J* 20(5):336–343
28. Swenson BJ, Wendorff WL, Lindsay RC (2000) Effects of ingredients on the functionality of fat-free process cheese spreads. *J Food Sci* 65(5):822–825
29. IDF (2004) Cheese and processed cheese—determination of total solid content (reference method). *Int Dairy Fed*, Brussels
30. ISO (2008) Cheese—Determination of fat content—Van Gulik method. ISO, Geneva
31. AOAC (2005) Official methods of analysis, 17th edn. Association of Official Analytical Chemists, Washington
32. Corradini MG, Peleg M (2005) Consistency of dispersed food systems and its evaluation by squeezing flow viscometry. *J Texture Stud* 36:605–629
33. Shukla A, Rizvi SSH, Bartsch JA (1995) Rheological characterization of butter using lubricated squeezing flow. *J Texture Stud* 26:313–323
34. Campanella OH, Peleg M (2002) Squeezing flow viscometry for nonelastic semiliquid foods—Theory and applications. *Crit Rev Food Sci Nutr* 42(3):241–264
35. Oliver L, Scholten E, van Aken GA (2015) Effect of fat hardness on large deformation rheology of emulsion-filled gels. *Food Hydrocoll* 43:299–310
36. Lee SK, Anema SG, Klostermeyer H (2004) The influence of moisture content on the rheological properties of processed cheese spreads. *Int J Food Sci Tech* 39:763–771
37. ISO (2012) Sensory analysis—general guidelines for the selection, training and monitoring of selected assessors and expert sensory assessors. ISO, Geneva
38. Rousseau B (2004) Sensory evaluation techniques. In: Nollet LML (ed) *Handbook of food analysis: physical characterization and nutrient analysis*, vol 1, 2nd edn. Marcel Dekker Inc., New York
39. Guinee TP, Carić M, Kaláb M (2004) Pasteurized processed cheese and substitute/imitation cheese products. In: Fox PF, McSweeney PLH, Cogan TM, Guinee TP (eds) *Cheese chemistry, physics and microbiology*, vol 2, 3rd edn. Elsevier Academic Press, London
40. Tavares C, Monteiro SR, Moreno N, da Silva JAL (2005) Does the branching degree of galactomannans influence their effect on whey protein gelation? *Coll Surf A Physicochem Eng Aspects* 270–271:213–219
41. Stading M, Hermansson A-M (1993) Rheological behaviour of mixed gels of κ -carrageenan-locust bean gum. *Carbohydr Polym* 22:49–56
42. Murayama A, Ichikawa Y, Kawabata A (1995) Rheological properties of mixed gels of κ -carrageenan with galactomannans. *Biosci Biotech Biochem* 59(1):5–10
43. Dea ICM, McKinnon AA, Rees DA (1972) Tertiary and quaternary structure in aqueous polysaccharide systems which model cell wall cohesion: reversible changes in conformation and association of agarose, carrageenan and galactomannan. *J Mol Biol* 68:153–172
44. Renou F, Petibon O, Malhiac C, Grisel M (2013) Effect of xanthan structure on its interaction with locust bean gum: Toward prediction of rheological properties. *Food Hydrocoll* 32:331–340
45. de Jong S, van de Velde F (2007) Charge density of polysaccharide controls microstructure and large deformation properties of mixed gels. *Food Hydrocoll* 21:1172–1187
46. Mor-Rosenberg Y, Shoemaker CF, Rosenberg M (2004) Mechanical properties of composite gels consisting of fractionated whey proteins and fractionated milk fat. *Food Hydrocoll* 18:153–166
47. Walkenström P, Nielsen M, Windhab E, Hermansson A-M (1999) Effects of flow behaviour on the aggregation of whey protein suspensions, pure or mixed with xanthan. *J Food Eng* 42:15–26
48. Chatziantoniou S, Katopodis S, Thomareis AS (2013) Rheological behavior of suspensions and emulsions produced with different stabilizers. In: *International Conference on Food and Biosystems Engineering (FaBE)*, Skiathos Island, Greece, pp 293–301

49. Morris ER, Rees DA, Robinson G, Young GA (1980) Competitive inhibition of interchain interactions in polysaccharide systems. *J Mol Biol* 138:363–374
50. Boutin C, Giroux HJ, Paquin P, Britten M (2007) Characterization and acid-induced gelation of butter oil emulsions produced from heated whey protein dispersions. *Int Dairy J* 17:696–703
51. Casiraghi EM, Bagley EB, Christianson DD (1985) Behavior of Mozzarella, Cheddar and processed cheese spread in lubricated and bonded uniaxial compression. *J Texture Stud* 16:281–301
52. Yovanoudi M, Dimitreli G, Raphaelides SN, Antoniou KD (2013) Flow behaviour studies of kefir type systems. *J Food Eng* 118:41–48
53. Eleya MMO, Turgeon SL (2000) The effects of pH on the rheology of β -lactoglobulin/ κ -carrageenan mixed gels. *Food Hydrocoll* 14:245–251
54. Sourdets S, Relkin P, César B (2003) Effects of milk protein type and pre-heating on physical stability of whipped and frozen emulsions. *Colloids Surf B Biointerfaces* 31:55–64
55. Euston SR, Finnigan SR, Hirst RL (2002) Kinetics of droplet aggregation in heated whey protein-stabilized emulsions: effect of polysaccharides. *Food Hydrocoll* 16:499–505
56. Dickinson E (2003) Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocoll* 17:25–40
57. Garti N, Reichman D (1993) Hydrocolloids as food emulsifiers and stabilizers. *Food Struct* 12:411–426
58. Wu Y, Cui YW, Eskin NAM, Goff HD (2009) An investigation of four commercial galactomannans on their emulsion and rheological properties. *Food Res Int* 42:1141–1146
59. Nor Hayati I, Che Man YB, Tan CP, Nor Aini I (2009) Droplet characterization and stability of soybean oil/palm kernel olein O/W emulsions with the presence of selected polysaccharides. *Food Hydrocoll* 23:233–243
60. Gu YS, Decker EA, McClements DJ (2005) Influence of pH and carrageenan type on properties of β -lactoglobulin stabilized oil-in-water emulsions. *Food Hydrocoll* 19(1):83–91
61. Cho YH, Decker EA, McClements DJ (2009) Competitive adsorption of mixed anionic polysaccharides at the surfaces of protein-coated lipid droplets. *Langmuir* 25:2654–2660
62. Dalgleish DG (2006) Food emulsions—their structures and structure-forming properties. *Food Hydrocoll* 20:415–422
63. Ruffin E, Schmit T, Lafitte G, Dollat J-M, Chambin O (2014) The impact of whey protein preheating on the properties of emulsion gel bead. *Food Chem* 151:324–332
64. Euston SR, Hirst RL (1999) Comparison of the concentration-dependent emulsifying properties of protein products containing aggregated and non-aggregated milk protein. *Int Dairy J* 9:693–701
65. Ye A, Taylor S (2009) Characterization of cold-set gels produced from heated emulsions stabilized by whey protein. *Int Dairy J* 19:721–727
66. Sourdets S, Relkin P, Fosseux P-Y, Aubry V (2002) Composition of fat protein layer in complex food emulsions at various weight ratios of casein-to-whey proteins. *Lait* 82:567–578
67. Ye A, Singh H (2006) Heat stability of oil-in-water emulsions formed with intact or hydrolysed whey proteins: influence of polysaccharides. *Food Hydrocoll* 20:269–276
68. Trivedi D, Bennett RJ, Hemar Y, Reid DCW, Lee SK, Illingworth D (2008) Effect of different starches on rheological and microstructural properties of (I) model processed cheese. *Int J Food Sci Tech* 43:2191–2196
69. van den Berg L, van Vliet T, van der Linden E, van Boekel MAJS, van de Velde F (2007) Breakdown properties and sensory perception of whey proteins/polysaccharide mixed gels as a function of microstructure. *Food Hydrocoll* 21:961–976
70. Devezeaux de Lavergne MD, Strijbosch VMG, van den Broek AWM, van de Velde F, Stieger M (2016) Uncoupling the impact of fracture properties and composition on sensory perception of emulsion-filled gels. *J Texture Stud* 47:92–111
71. Melito HS, Daubert CR, Foegeding EA (2013) Relating large amplitude oscillatory shear and food behavior: correlation of nonlinear viscoelastic, rheological, sensory and oral processing behavior of whey protein isolate/ κ -carrageenan gels. *J Food Process Eng* 36(4):521–534

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.