



Σχολή Επιστημών Τροφίμων  
Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών  
**ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ, ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία  
**Ανάπτυξη εδώδιμων βιοπολυμερών τροποποιημένης δομής και αξιολόγηση των ποιοτικών τους παραμέτρων**

MSc Thesis  
**Development of edible biopolymers of modified structure, and evaluation of their quality parameters**

Διευθυντής  
**Καθ. Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων (ΠΑ.ΔΑ.) Ιωάννης Τσάκνης**

Όνομα Φοιτητή  
**Αλέξιος – Ελευθέριος Λιόντος**

Όνομα Εισηγητή  
**Ζόγκζας Π. Νικόλαος**

ΑΙΓΑΛΕΩ, 2021





Faculty of Food Sciences  
Department of Food Science and Technology

Master of Science  
**FOOD INNOVATION, QUALITY AND SAFETY**

MSc Thesis  
**Development of edible biopolymers of modified structure, and evaluation of their quality parameters**

Name of Student  
**Alexios – Eleutherios Lontos**

Registration number  
19013  
[lontosalexis@gmail.com](mailto:lontosalexis@gmail.com)

SUPERVISOR  
**Zogzas P. Nikolaos**

AIGALEO, 2021



Έγινε δεκτή

Ο Διευθυντής του ΠΜΣ: καθηγητής Ιωάννης Τσάκνης

Οι υπογράφωντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία (Master Thesis) με τίτλο «Ανάπτυξη Εδώδιμων βιοπολυμερών τροποποιημένης δομής και αξιολόγηση των ποιοτικών τους παραμέτρων» που παρουσιάστηκε από τον ΑΛΕΞΙΟ - ΕΛΕΥΘΕΡΙΟ ΛΙΟΝΤΟ, υποψηφίου για τον μεταπτυχιακό τίτλο σπουδών στην ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ, ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

24/11/2021

Νικόλαος Ζόγκζας (καθηγητής)

24/11/2021

Σπυρίδων Παπαδάκης (καθηγητής)

24/11/2021

Ανδριάνα Λάζου (επίκ. καθηγήτρια)

### **Δήλωση περί λογοκλοπής/Copyright**

Έχοντας πλήρη επίγνωση των συνεπειών του νόμου περί πνευματικής ιδιοκτησίας, δηλώνω ότι είμαι αποκλειστικός συγγραφέας της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Δηλώνω, επίσης, ότι αναλαμβάνω όλες τις συνέπειες, όπως αυτές νομίμως ορίζονται, στην περίπτωση που διαπιστωθεί διαχρονικά ότι η εργασία μου αυτή ή τμήμα αυτής αποτελεί προϊόν λογοκλοπής.

Αλέξιος – Ελευθέριος Λιόντος



## Περίληψη

Η υφή των τροφίμων είναι ένα βασικό αισθητηριακό χαρακτηριστικό που όχι μόνο εκτιμάται καλά από τους καταναλωτές αλλά χρησιμοποιείται επίσης από τους καταναλωτές ως δείκτης ποιότητας ενός τροφίμου. Η μελέτη της υφής των τροφίμων έχει γίνει ένας πολύ ενεργός επιστημονικός τομέας της επιστήμης και της τεχνολογίας των τροφίμων και έχει λάβει αυξανόμενη προσοχή από τους επιστήμονες της επιστήμης τροφίμων και των σχετικών κλάδων. Τις τελευταίες δεκαετίες, έχουν σημειωθεί σημαντικές πρόοδοι στη θεμελιώδη κατανόηση των ιδιοτήτων της υφής και των πρακτικών εφαρμογών αυτής της γνώσης στην ανάπτυξη υγιεινών και νόστιμων προϊόντων διατροφής.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων ειδών διάτμησης στις ρεολογικές και θερμικές ιδιότητες εδώδιμων βιοπολυμερών. Η μελέτη στοχεύει στην ανάπτυξη εδώδιμων βιοπολυμερών τροποποιημένης δομής, στα οποία θα προσδιορισθούν η βέλτιστη αναλογία των συστατικών (άμυλο-πρωτεΐνη-υδροκολλοειδές), καθώς και το βέλτιστο είδος διάτμησης. Για το σκοπό αυτό, στο πρώτο μέρος της έρευνας προσδιορίστηκε η βέλτιστη σύσταση της πηκτής μέσω της παρασκευής σημαντικού αριθμού πηκτών με βασικό συστατικό το φυσικό άμυλο καλαμποκιού, πατάτας και σίτου, σε συνδυασμό με πρωτεΐνη αρακά και περαιτέρω προσθήκη αραβικού κόμμεως, κόμμεως ξανθάνης και κ-καραγενάνης σε διάφορες αναλογίες και συνδυασμούς. Στο δεύτερο μέρος, και αφού επιλέχθηκε το άμυλο πατάτας (20 και 25%) και η κ-καραγενάνη (1%), αξιολογήθηκε η επίδραση διαφορετικών ειδών διάτμησης (απλή διάτμηση, διάτμηση μέσω υπερήχων, υψηλή διάτμηση) με περαιτέρω προσθήκη των φυτικών πρωτεϊνών ρυζιού, κολοκύθας, αρακά και φάβας (5%).

Μέσω της παραπάνω έρευνας, η παρούσα διπλωματική εργασία αποσκοπεί:

- a) Στη δημιουργία εδώδιμων βιοπολυμερών,
- b) Στην αξιολόγηση των θερμικών και ρεολογικών ιδιοτήτων τους, μέσω της οποίας θα προκύψει μία σταθερή πηκτή για χρήση ως βιομελάνι σε 3D εκτύπωση, και
- c) Στην αξιολόγηση της επίδρασης των διαφόρων ειδών διάτμησης και των υπερήχων στη σταθερότητα των βιοπολυμερών, σε μία προσπάθεια τροποποίησης της δομής τους μέσω εισαγωγής φυσαλίδων αέρα εντός της μάζας τους.



Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων, όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν είχαν ψευδοπλαστική συμπεριφορά (διατμητική λέπτυνση, shear thinning). Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώθηκε πειραματικά και από τον εκθέτη ρεολογικής συμπεριφοράς ( $n$ ) ο οποίος ήταν μικρότερος της μονάδας για όλα τα δείγματα. Για τον προσδιορισμό και οριοθέτηση της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής (LVR), πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μεταβαλλόμενης παραμόρφωσης, με τη τιμή της παραμόρφωσης (strain,  $\gamma$ ) να ορίζεται στο 0,3%. Ακολούθησαν μετρήσεις των ιξωδοελαστικών παράμετρων  $G'$ ,  $G''$  και  $\tan\delta$ , υπό σταθερή παραμόρφωση (strain,  $\gamma = 0,3 \%$ ), για μια περιοχή συχνοτήτων με εύρος 0-100 Hz. Από τις σαρώσεις συχνοτήτων διαπιστώθηκε πως ο συντελεστής αποθήκευσης  $G'$  ήταν μεγαλύτερος από τον συντελεστή απώλειας  $G''$  ενισχύοντας έτσι την διαπίστωση ότι όλα τα δείγματα παρουσίαζαν μεγαλύτερη συμπεριφορά ρευστού (πραγματικές πηκτές, true gels), και ειδικότερα αυτά με το μεγαλύτερο ιξώδες.

Επιπροσθέτως, έγιναν μετρήσεις του ιξώδους συναρτήσει του μεταβαλλόμενου ρυθμού διάτμησης  $\dot{\gamma}$  ( $1-100 \text{ s}^{-1}$ ), για το προσδιορισμό της ρεολογικής συμπεριφοράς των παρασκευασθέντων πηκτών. Παράλληλα, διερευνήθηκαν οι θερμικές ιδιότητες των πηκτών με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC), και συγκεκριμένα προσδιορίστηκαν οι θερμικές μεταπτώσεις της ζελατινοποίησης του αμύλου, για τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων των βιοπολυμερών.

## Abstract

Food texture is a key sensory feature not only well appreciated by consumers but also used by consumers as a quality indicator of a food product. The study of food texture has become a very active scientific area of the food science and technology and has received growing attention from the scientists of this field. In the past few decades, some significant progresses have been made in the fundamental understanding of the textural properties and practical applications of such knowledge in the development of healthy and tasty food products.

In the present dissertation the effect of different types of shear on the rheological and thermal properties of edible biopolymers was investigated. The study aims to develop edible biopolymers of modified structure, in which the optimal ratio of components (starch-protein-hydrocolloid) will be determined, as well as the optimal shear type. For this purpose, in the first part of the research, the optimal composition of the gel was determined through the preparation of a significant number of gels with the main ingredient the natural starch of corn, potato and wheat, in combination with pea protein and further addition of arabic gum, xanthan gum and k-carrageenan (in various proportions and combinations). In the second part, after selecting the optimum composition (potato starch (20 and 25%) and k-carrageenan (1%), the effect of various types of shear (simple shear, ultrasonic and intense shear) was evaluated by further addition of vegetable proteins from rice, pumpkin, pea and faba (5%).

Through the above research, the present dissertation aims to:

- a) In the creation of edible biopolymers,
- b) In the evaluation of their thermal and rheological properties, through which a stable gel will be obtained for use as food-ink in 3D printing, and
- c) In the evaluation of the effect of different types of shear and ultrasound on the stability of biopolymers, in an attempt to modify their structure by inserting air bubbles into their mass.

According to the results of the experiments, all the samples examined revealed pseudoplastic behavior (shear thinning). This behavior was also confirmed experimentally by the rheological behavior index ( $n$ ) which was less than unity for all samples. For the determination and delimitation of the linear viscoelastic region (LVR), Amplitude sweep tests were performed, with the strain, ( $\gamma$ ) being set at 0.3%. This was followed by measurements of the viscoelastic parameters

$G'$ ,  $G''$  and  $\tan\delta$ , under constant deformation (strain,  $\gamma = 0.3\%$ ), for a frequency range of 0-100 Hz. Frequency sweeps showed that the  $G'$  storage factor was higher than the  $G''$  loss factor, thus reinforcing the finding that all samples showed higher fluid behavior (true gels), and especially those with the highest viscosity.

In addition, viscosity measurements were performed as a function of the variable shear rate  $\dot{\gamma}$  (1-100  $\text{s}^{-1}$ ), to determine the rheological behavior of the prepared gels. At the same time, the thermal properties of gels were investigated using Differential Scanning Calorimetry (DSC), and in particular the thermal transitions of starch gelatinization were determined, to study the interactions of biopolymers.



## Περιεχόμενα

<b>Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup></b>	<b>1</b>
<b>1. Εισαγωγή</b>	<b>1</b>
<b>Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup></b>	<b>2</b>
<b>2. Τροποποίηση δομής των τροφίμων</b>	<b>2</b>
2.1. Δομή και υφή των τροφίμων	2
2.1.1. Ρεολογία τροφίμων - Rheology	3
2.1.2. Ρεολογικές ιδιότητες ρευστών τροφίμων	3
2.1.3. Ρεολογική ταξινόμηση ρευστών τροφίμων	4
2.1.4. Δομικές ιδιότητες στερεών και ρευστών τροφίμων	6
2.2. Τρόφιμα διογκωμένα μέσω υδροκολλοειδών	7
2.3. Συμβολή της θερμικής επεξεργασίας στην τροποποίηση της υφής των τροφίμων	8
2.3.1. Επίδραση της θέρμανσης στη δομή των τροφίμων	9
2.3.2. Επίδραση της υδροθερμικής επεξεργασίας στη δομή των τροφίμων	10
2.3.3. Επίδραση της ζελατινοποίησης του αμύλου στην υφή των τροφίμων	10
2.4. Επίδραση της εφαρμογής διάτμησης στη δομή των τροφίμων	11
2.5. Επίδραση των υπερήχων στη δομή των τροφίμων	12
2.5.1. Επίδραση των υπερήχων στις πρωτεΐνες	13
2.5.2. Επίδραση των υπερήχων στους υδατάνθρακες	14
2.5.3. Επίδραση των υπερήχων στα υδροκολλοειδή	14
2.5.4. Επίδραση των υπερήχων στα άμυλα	15
2.6. Ικανότητα συγκράτησης ύδατος	19
<b>Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup></b>	<b>22</b>
<b>3. Γενικά για το άμυλο</b>	<b>22</b>
3.1. Υδατάνθρακες (σάκχαρα – πολυσακχαρίτες)	22
3.1.1. Γενικές παρατηρήσεις για το άμυλο	23
3.2. Σύσταση αμυλόκοκκου	24
3.2.1. Αμυλόζη – Αμυλοπηκτίνη	24
3.2.2. Κρυσταλλική δομή αμύλου	25
3.2.3. Λιπίδια και φωσφολιπίδια	27
3.2.4. Πρωτεΐνες	28
3.3. Ρεολογικές παράμετροι πηκτών αμύλου	28
3.3.1. Το άμυλο υπό θέρμανση	28
3.3.2. Δυναμική ρεολογία και ζελατινοποίηση	29
3.3.3. Ιξωδοελαστικές ιδιότητες και ιδιότητες επικόλλησης	29
3.3.4. Ιδιότητες αναδιαμόρφωσης και ιξωδοελαστικές ιδιότητες	30
3.4. Άμυλα διαφορετικής φυτικής προέλευσης	30
3.4.1. Άμυλο αραβοσίτου – Corn starch	31
3.4.2. Άμυλο σίτου – Wheat starch	32
3.4.3. Άμυλο πατάτας – Potato starch	33
3.5. Ιδιότητες αμύλου	34
3.5.1. Ζελατινοποίηση	34
3.5.1.1. Ζελατινοποίηση αμύλου αραβοσίτου	35
3.5.1.2. Ζελατινοποίηση αμύλου σίτου	36
3.5.1.3. Ζελατινοποίηση αμύλου πατάτας	37
3.5.2. Συγκόλληση (Starch pasting)	37
3.5.3. Σχηματισμός γέλης (Starch gelling)	38

3.5.4.	Αναδιαμόρφωση - Συναίρεση	39
3.6.	Χρησιμότητα του αμύλου	40
<b>Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup></b>		<b>42</b>
<b>4.</b>	<b>Υδροκολλοειδή (Κόμμεα)</b>	<b>42</b>
4.1.	Διάταξη νερού	43
4.2.	Χρησιμότητα των υδροκολλοειδών	43
4.3.	Αραβικό κόμμι (Arabic gum)	44
4.3.1.	Δομικά χαρακτηριστικά αραβικού κόμμεος	45
4.3.2.	Φυσικές ιδιότητες	46
4.3.3.	Ιξοδοελαστικές ιδιότητες και ιδιότητες ζελατινοποίησης – Αλληλεπίδραση με τα άμυλα	46
4.3.4.	Λειτουργικές ιδιότητες (χρησιμότητα)	47
4.4.	Κόμμι ξανθάνης (Xanthan gum)	48
4.4.1.	Χημική δομή ξανθανικού κόμμεος	49
4.4.2.	Ρεολογία διαλυμάτων ξανθανικού κόμμεος και αλληλεπίδραση με άλλες ουσίες	50
4.4.3.	Σταθερότητα κόμμεος ξανθάνης σε διαφορετικά μέσα	51
4.4.4.	Εφαρμογές στα τρόφιμα	52
4.5.	Καραγενάνη (carrageenan)	53
4.5.1.	Πρώτη ύλη για την παραγωγή καραγενάνης	54
4.5.2.	Χημική δομή καραγενάνης	54
4.5.3.	Λειτουργικές ιδιότητες καραγενάνης	55
4.5.4.	κ-καραγενάνη	56
4.5.4.1.	Δομικά χαρακτηριστικά κ-καραγενάνης	57
4.5.4.2.	Ρεολογικές ιδιότητες πηκτών κ-καραγενάνης	57
4.5.4.3.	Συnergιστική δράση κ-καραγενάνης με άλλα συστατικά των τροφίμων	58
4.5.5.	Εφαρμογές καραγενάνης στα τρόφιμα	58
4.6.	Μέθοδοι ρεολογικής ταλάντωσης και συμπεριφορά των υδροκολλοειδών	59
4.7.	Επιρροή των υδροκολλοειδών στις πάστες αμύλου.	60
<b>Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup></b>		<b>62</b>
<b>5.</b>	<b>Φυτικές πρωτεΐνες</b>	<b>62</b>
5.1.	Πρωτεΐνη αρακά (Pea protein)	63
5.1.1.	Σύσταση και ταξινόμηση πρωτεΐνης αρακά	63
5.1.2.	Φυσικοχημικές ιδιότητες πρωτεΐνης αρακά	64
5.1.3.	Ρεολογικές ιδιότητες πρωτεΐνης αρακά	66
5.1.4.	Εφαρμογές της πρωτεΐνης αρακά στα λειτουργικά τρόφιμα	66
5.2.	Πρωτεΐνη φάβας (Faba protein)	67
5.2.1.	Ταξινόμηση πρωτεϊνών φάβας	67
5.2.2.	Λειτουργικές ιδιότητες πρωτεΐνης φάβας	68
5.2.3.	Ικανότητα δημιουργίας γέλης της φάβας	68
5.2.4.	Εφαρμογές πρωτεΐνης φάβας στα τρόφιμα	69
5.3.	Πρωτεΐνη ρυζιού (Rice protein)	69
5.3.1.	Κατανομή και σύνθεση πρωτεϊνών στο ρύζι	70
5.3.2.	Λειτουργικές ιδιότητες πρωτεϊνών ρυζιού	70
5.3.3.	Λειτουργικές ιδιότητες πρωτεϊνών ρυζιού	72
5.4.	Πρωτεΐνη κολοκύθας (Pumpkin protein)	72
<b>Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup></b>		<b>74</b>
<b>6.</b>	<b>Υλικά και Μέθοδοι</b>	<b>74</b>
6.1.	Μέρος Α΄: Προσδιορισμός της βέλτιστης σύστασης πηκτής για δομική τροποποίηση	74

6.1.1.	Υλικά-Αντιδραστήρια -----	75
6.1.2.	Παρασκευή πηκτών αμύλου -----	76
6.1.3.	Διερεύνηση των ρεολογικών ιδιοτήτων των πηκτών αμύλου -----	76
6.1.4.	Διερεύνηση των θερμικών ιδιοτήτων των μιγμάτων βιοπολυμερών με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης -----	77
6.2.	Μέρος Β΄: Μελέτη επίδρασης διαφόρων ειδών διάτμησης στην τροποποίηση δομής -----	78
6.2.1.	Μέθοδοι διάτμησης -----	81
6.2.1.1.	Απλή διάτμηση -----	81
6.2.1.2.	Διάτμηση με Ultra turrax -----	81
6.2.1.3.	Διάτμηση με υπερήχους -----	82
6.2.2.	Μέθοδος μέτρησης ρεολογικών χαρακτηριστικών -----	83
6.2.3.	Προετοιμασία δειγμάτων για μέτρηση των θερμικών τους ιδιοτήτων -----	83
<b>Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup> -----</b>		<b>85</b>
<b>7.</b>	<b>Αποτελέσματα -----</b>	<b>85</b>
7.1.	ΜΕΡΟΣ Α -----	85
7.1.1.	Θερμικές ιδιότητες -----	85
7.1.2.	Ρεολογικά αποτέλεσμα -----	90
7.1.2.1.	Αποτελέσματα Δοκιμών ταλάντωσης, Amplitude Sweep -----	90
7.1.2.2.	Αποτελέσματα δοκιμών σάρωσης συχνότητας, Frequency sweep -----	93
7.1.2.3.	Αποτελέσματα παραμέτρων n και K -----	100
7.2.	ΜΕΡΟΣ Β -----	105
7.2.1.	Θερμικές ιδιότητες -----	105
7.2.2.	Ρεολογικά αποτελέσματα -----	110
7.2.2.1.	Αποτελέσματα Δοκιμών ταλάντωσης, Amplitude Sweep -----	110
7.2.2.2.	Αποτελέσματα δοκιμών σάρωσης συχνότητας, Frequency sweep -----	112
7.2.2.3.	Αποτελέσματα ρεολογικών παραμέτρων n και K -----	120
<b>Κεφάλαιο 8<sup>ο</sup> -----</b>		<b>124</b>
<b>8.</b>	<b>Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα -----</b>	<b>124</b>
<b>Κεφάλαιο 9<sup>ο</sup> -----</b>		<b>128</b>
<b>9.</b>	<b>Βιβλιογραφία -----</b>	<b>128</b>

## **Κατάλογος Εικόνων**

Εικόνα 1: Ακατέργαστοι και υπό την επίδραση υπερήχων κόκκοι αμύλου αραβοσίτου

Εικόνα 2: Κρυσταλλική δομή αμυλόκοκκου

Εικόνα 3: Διατομή κόκκινων φυκιών

Εικόνα 4: Είδη φυκιών

Εικόνα 5: Τύποι καραγενάνης

Εικόνα 6: Θερμογραφήματα αμύλων Ά μέρος

Εικόνα 7: Θερμογραφήματα αμύλου πατάτας με κ-καραγενάνη και πρωτεΐνες οσπρίων, για κάθε είδος διάτμησης



## **Κατάλογος πινάκων**

Πίνακας 1: Πηγή, λειτουργία και κύριες εφαρμογές των υδροκολλοειδών

Πίνακας 2: Θερμοκρασία ζελατινοποίησης αμύλων διαφορετικής φυτικής προέλευσης

Πίνακας 3: Χημικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά αραβικού κόμμεος

Πίνακας 4: Ιδιότητες και λειτουργίες κ-καραγενάνης

Πίνακας 5: Πρωτεϊνική σύνθεση ρυζιού

Πίνακας 6: Παρουσίαση δειγμάτων Α μέρους

Πίνακας 7: Σύνθεση φυτικών πρωτεϊνών

Πίνακας 8: Παρουσίαση δειγμάτων Β μέρους

Πίνακας 9: Αποτελέσματα DSC Α μέρους

Πίνακας 10: Μεταβολή ενθαλπίας

Πίνακας 11: Αποτελέσματα παραμέτρων frequency Sweep Α μέρους

Πίνακας 12: Αποτελέσματα παραμέτρων n και K Α μέρους

Πίνακας 13: Αποτελέσματα DSC Β μέρους

Πίνακας 14: Αποτελέσματα παραμέτρων frequency Sweep Β μέρους

Πίνακας 15: Αποτελέσματα παραμέτρων n και K Β μέρους

## **Κατάλογος σχημάτων**

Σχήμα 1: Τύποι ρευστών με βάση τη ρεολογική τους συμπεριφορά

Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση ενός πρωτεϊνικού διαλύματος πριν και μετά την εφαρμογή υπερήχων

Σχήμα 3: Μόριο γλυκόζης

Σχήμα 4: Σχηματισμός γλυκοζιτικού δεσμού για τη δημιουργία μαλτόζης

Σχήμα 5: Τμήμα μορίου αμυλόζης

Σχήμα 6: Τμήμα μορίου αμυλοπηκτίνης

Σχήμα 7: Προφίλ συγκόλλησης ορισμένων αμύλων

Σχήμα 8: Διάταξη νερού στο μόριο υδροκολλοειδούς

Σχήμα 9: Μοριακή δομή αραβικού κόμμεος

Σχήμα 10: Δομή ξανθανικού κόμμεος

Σχήμα 11: Διαγράμματα σάρωσης πλάτους με απεικόνιση της LVR

Σχήμα 12: Διαγράμματα σάρωσης πλάτους Ά μέρους

Σχήμα 13 - 14: Αποτελέσματα σάρωσης συχνοτήτων σε διαφορετική συγκέντρωση αμύλου αραβοσίτου

Σχήμα 15 - 16: Αποτελέσματα σάρωσης συχνοτήτων σε διαφορετική συγκέντρωση αμύλου σίτου

Σχήμα 17 - 18: Αποτελέσματα σάρωσης συχνοτήτων σε διαφορετική συγκέντρωση αμύλου πατάτας

Σχήμα 19: Σχηματική απεικόνιση σύνθετου ιξώδους για το άμυλο πατάτας

Σχήμα 20: Διαγράμματα σάρωσης πλάτους Β μέρους

Σχήμα 21: Σαρώσεις συχνοτήτων για PS και PP ανά είδος διάτμησης

Σχήμα 22: Σαρώσεις συχνοτήτων για PS και PUMPP ανά είδος διάτμησης

Σχήμα 23: Σαρώσεις συχνοτήτων για PS και RP ανά είδος διάτμησης

Σχήμα 24: Σαρώσεις συχνοτήτων για PS και FBP ανά είδος διάτμησης

Σχήμα 25: Σχηματική απεικόνιση σύνθετου ιξώδους για το άμυλο πατάτας παρουσία RP 5% και KC 1% για όλα τα είδη διάτμησης

## Συντομογραφίες

Όροι	Εξήγηση στα αγγλικά	Εξήγηση στα ελληνικά
AG	Arabic Gum	Αραβικό κόμμι
XG	Xanthan Gum	Κόμμι ξανθάνης
KC	k-carrageenan	κ-καραγενάνη
CS	Corn Starch	Άμυλο αραβοσίτου
WS	Wheat Starch	Άμυλο σίτου
PS	Potato Starch	Άμυλο πατάτας
PP	Pea Protein	Πρωτεΐνη αρακά
RP	Rice Protein	Πρωτεΐνη ρυζιού
FBP	Faba Protein	Πρωτεΐνη φάβας
PUMPP	Pumpkin Protein	Πρωτεΐνη κολοκύθας
To	Temperature onset	Θερμοκρασία έναρξης
Tr	Temperature peak	Θερμοκρασία κορυφής
Te	Temperature endset	Θερμοκρασία λήξης

## Σύμβολα (Ξένα)

$G'$	Συντελεστής αποθήκευσης	Pa
$G''$	Συντελεστής απώλειας	Pa
$G^*$	Σύνθετος συντελεστής	Pa
$\tan\delta$	Εφαπτομένη διαφοράς φάσης	Αδιάστατο
K	Συντελεστής συνεκτικότητας	Pa s <sup>n</sup>

$n$	Δείκτης ροής	Αδιάστατο
$\eta^*$	Σύνθετο ιξώδες	Pa s
$R^2$	Δείκτης συσχέτισης	Αδιάστατο
$\Delta H$	Ειδική ενθαλπία	J/g

### Σύμβολα (Ελληνικά)

$\gamma$	Σχετική παραμόρφωση	Pa
$\gamma'$	Ρυθμός διάτμησης	Pa
$\mu$	Νευτώνιο ιξώδες	Pa
$\tau$	Διατμητική τάση	Αδιάστατο
$\omega$	Γωνιακή συχνότητα	Pa s <sup>n</sup>

## **Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>**

### **1. Εισαγωγή**

Το άμυλο αποτελεί άφθονη πρώτη ύλη χαμηλού κόστους, ωστόσο, το μειονέκτημα του να διαλύεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία συνιστά έναν παράγοντα περιορισμού της ευρείας εφαρμογής του στην ανάπτυξη προϊόντων τροφίμων (Thomas et al., 1999). Επιπλέον, οι παράμετροι επεξεργασίας ακραίου pH, θερμοκρασίας ή μεγάλης διάτμησης μπορεί να καταστρέψουν τη δομή και τις λειτουργικές ιδιότητες του αμύλου (Sikora et al., 2003). Ως εκ τούτου, η ανάμειξη αμύλου με υδροκολλοειδή ή/και πρωτεΐνες προτιμάται για εφαρμογές τροφίμων (Bahaji et al., 2013).

Η ανάμειξη υδροκολλοειδών, αμύλου, πρωτεϊνών είναι ιδιαίτερης σημασίας για την τροποποίηση των ρεολογικών ιδιοτήτων του συστήματος τροφίμων. Οι ιδιότητες ολόκληρου του συστήματος τροφίμων αυτού του τύπου βασίζονται στη συγκέντρωση των συστατικών, στις συνθήκες προετοιμασίας και στον τύπο της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης (Varela et al., 2016). Θεωρητικά, τα υδροκολλοειδή διασκορπίζονται στο νερό και συμβάλλουν στην πάχυνση και το ιξώδες του διαλύματος (Glücksman, 1982). Οι κύριες ιδιότητες που επηρεάζονται είναι η συμπεριφορά ροής, το ιξώδες και η υφή. Η τροποποίηση των ιδιοτήτων υφής ενός τροφίμου μπορεί να συμβάλει σημαντικά στη μεταβολή των οργανοληπτικών του ιδιοτήτων (mouthfeel) και να συντελέσει στην προτίμηση του προϊόντος από τον καταναλωτή. Επιπλέον, η προσθήκη υδροκολλοειδών στο άμυλο έχει αναφερθεί ότι προστατεύει τους αμυλόκοκκους έναντι των διεργασιών διάτμησης κατά τη διάρκεια μιας επεξεργασίας. Συνεπώς, η προσθήκη υδροκολλοειδών συνίσταται κυρίως για τον έλεγχο της σταθερότητας και της ποιότητας των τροφίμων (Bahaji et al., 2013, Saha and Bhattacharya, 2010). Συνοψίζοντας, η αλληλεπίδραση του αμύλου με άλλα βιοπολυμερή στα τρόφιμα βοηθά στη βελτίωση των οργανοληπτικών τους ιδιοτήτων (Sikora & Kowalski, 2007). Βάσει των παραπάνω είναι σημαντικό να διερευνηθούν περαιτέρω οι αλληλεπιδράσεις των βιοπολυμερών, οι οποίες προκύπτουν ως αποτέλεσμα των διεργασιών μηχανικής καταπόνησης στα διάφορα στάδια επεξεργασίας των τροφίμων. Στόχος της παρούσας έρευνας είναι να οδηγήσει σε διεύρυνση των πιθανών εφαρμογών του αμύλου σε νέα τρόφιμα.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>

### 2. Τροποποίηση δομής των τροφίμων

#### 2.1. Δομή και υφή των τροφίμων

Μέχρι και το πρώτο μισό του 20<sup>ου</sup> αιώνα η υφή συνήθιζε να είναι ένας όρος για την αισθητηριακή περιγραφή της δομής, της αίσθησης, καθώς και της εμφάνισης των υλικών. Ωστόσο, με την μετάβαση της παραγωγής τροφίμων σε βιομηχανική κλίμακα και την εισαγωγή της τεχνολογίας τροφίμων στον κλάδο αυτό, η υφή προοδευτικά μετατράπηκε σε αισθητηριακό όρο για την περιγραφή των τροφίμων (Carlson et al., 1949). Οι συνεχώς αυξανόμενες ερευνητικές δραστηριότητες σχετικά με την υφή των τροφίμων καθοδηγούνταν πρωτίστως από την ανάγκη θεμελιώδους κατανόησης της ανθρώπινης αισθητηριακής αντίληψης για τα τρόφιμα, στην οποία η φυσική των τροφίμων (ιδίως η ρεολογία των τροφίμων) και η αισθητηριακή ψυχολογία ήταν οι πιο δραστήριοι τομείς (Chen et al., 2015).

Προερχόμενες από τη βιομηχανία τροφίμων, εξίσου σημαντικές είναι οι ανάγκες για λειτουργικά συστατικά και καινοτόμες τεχνολογίες, οι οποίες βελτιώνουν την ποιότητα της υφής των τροφίμων και είναι ικανές να προβλέψουν τις προτιμήσεις των καταναλωτών. Συγκεκριμένα, η τροποποίηση της υφής διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στο σχεδιασμό και την δημιουργία ποιοτικών τροφίμων για όλες τις πληθυσμιακές ομάδες (Chen et al., 2015).

Η μελέτη της υφής των τροφίμων τον τελευταίο μισό αιώνα οδήγησε σε μερικά σημαντικά επιτεύγματα τα οποία συνοψίζονται παρακάτω.

A) *Η θεμελιώδης κατανόηση της μηχανικής φύσης της υφής των τροφίμων* (van Vliet, 2002). Η δομή και η δομική παραμόρφωση έχουν αναγνωριστεί ως ο πυρήνας της αίσθησης της υφής, με τον τρόπο με τον οποίο ένα συστατικό τροφίμου αντιστέκεται στην παραμόρφωση να αποτελεί καθοριστικό παράγοντα. Με βάση αυτή την παρατήρηση, η ρεολογία των τροφίμων θεωρήθηκε ως το σημείο εκκίνησης για την μελέτη της υφής (Chen et al., 2015).

B) *Οι ποσοτικές μέθοδοι για τον χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων υφής για ένα ευρύ φάσμα υλικών τροφίμων*. Από ένα λεπτόρρευστο ποτό έως μία πολύ συνεκτική πάστα, και από μία ασταθή γέλη σε μια σκληρή στερεά καραμέλα, η πρόοδος της επιστήμης και της τεχνολογίας τροφίμων επέτρεψε τη μελέτη, τον χαρακτηρισμό και την ταξινόμηση ενός μεγάλου φάσματος υλικών τροφίμων.

Γ) *Η τροποποίηση της υφής των υλικών των τροφίμων*. Ένα σημαντικό θέμα που προέκυψε κατά την τελευταία δεκαετία λόγω των αναγκών των καταναλωτών είναι η τροποποίηση της υφής των

υλικών των τροφίμων. Η χρήση εναλλακτικών συστατικών και η εφαρμογή νέων τεχνικών επεξεργασίας αποτελούν τις δύο κύριες προσεγγίσεις που υιοθέτησε η βιομηχανία τροφίμων τόσο για τη δημιουργία όσο και για την τροποποίηση της υφής (Chen et al., 2015).

### **2.1.1. Ρεολογία τροφίμων - Rheology**

Ο όρος ρεολογία εφευρέθηκε το 1920 από τον Καθηγητή Eugene Bingham. Η λέξη ρεολογία είναι σύνθετη, καθώς το πρώτο συστατικό της, τη συλλαβή ρέο (rheo), προέρχεται από την ελληνική λέξη ροή. Η επιστήμη της ρεολογίας ασχολείται με τη θεωρία της παραμόρφωσης και της ροής της ύλης (Irgens, 2014). Συνεπώς, η ρεολογία μπορεί να θεωρηθεί κυριολεκτικά ως η «επιστήμη της ροής». Ωστόσο, τα ρεολογικά πειράματα δεν αποκαλύπτουν απλώς πληροφορίες σχετικά με τη ροή των υγρών, αλλά παρέχουν επίσης πληροφορίες σχετικά με τη συμπεριφορά παραμόρφωσης των στερεών (Mezger, 2014).

### **2.1.2. Ρεολογικές ιδιότητες ρευστών τροφίμων**

Τα ρευστά τρόφιμα συναντώνται ευρέως στην καθημερινή ζωή. Μερικά από αυτά τα τρόφιμα, όπως το παγωτό και τα γλυκά, υπάρχουν ως στερεά σε μία θερμοκρασία και ως υγρά σε άλλες θερμοκρασίες (Rao, 2014). Τρόφιμα όπως ο ντοματοπολτός, οι παιδικές τροφές και μερικές σούπες και ντρέσινγκ αποτελούν εναιωρήματα στερεών ουσιών σε ρευστά μέσα, τα οποία σύμφωνα με τον Sherman (1970) μπορούν να ονομαστούν διασπορές (dispersions).

Εξαιτίας της μεγάλης διακύμανσης στη δομή και τη σύνθεσή τους, τα τρόφιμα εμφανίζουν συμπεριφορά ροής που κυμαίνεται από απλή Νευτώνεια έως χρονικά εξαρτώμενη μη Νευτώνεια και ιξωδοελαστική (Rao, 2014). Επιπλέον, ένα συγκεκριμένο τρόφιμο μπορεί να εμφανίζει Νευτώνεια ή μη Νευτώνεια συμπεριφορά, ανάλογα με την προέλευση και τη συγκέντρωση του. Για παράδειγμα, ένα ωμό αυγό στους 21°C έχει βρεθεί ότι είναι Νευτωνικό ρευστό. Ωστόσο, ένα αποψυγμένο αυγό έχει βρεθεί ότι είναι ψευδοπλαστικό, δηλαδή εμφανίζει συμπεριφορά διατμητικής λέπτυνσης (Cornford et al., 1969).

Η περίπλοκη φύση των τροφίμων, η μεταβλητότητά τους και η ποικίλη συμπεριφορά τους είναι μερικοί μόνο από τους λόγους για την διαφορετικότητα της συμπεριφοράς ροής συγκεκριμένων τροφίμων (Sherman, 1970). Είναι σημαντικό να καθοριστούν οι ιδιότητες ροής των τροφίμων για διάφορους σκοπούς όπως ο ποιοτικός έλεγχος (Kramer et al., 1970), η κατανόηση της δομής (Sherman, 1966), οι εφαρμογές μηχανικής (Boger et al., 1974) καθώς και οι συσχετισμοί με την

αισθητηριακή αξιολόγηση (Szczesniak et al., 1962). Ειδικότερα, ο τομέας της αισθητηριακής αξιολόγησης, στον οποίο οι ρεολόγοι τροφίμων έχουν σημειώσει σημαντική πρόοδο, αποσκοπεί στη μελέτη της αίσθησης του στόματος και τη σχέσης του με τις βασικές ρεολογικές παραμέτρους (Rao, 2014).

### **2.1.3. Ρεολογική ταξινόμηση ρευστών τροφίμων**

Οι διαφορετικοί τύποι ρεολογικής συμπεριφοράς των ρευστών τροφίμων και, σε κάποιο βαθμό, οι τεχνικές για τον προσδιορισμό μιας τέτοιας συμπεριφοράς μπορούν να εξηγηθούν λαμβάνοντας υπόψη την απλή ροή διάτμησης (Rao, 2014). Προκειμένου να εξαχθούν πληροφορίες για τη δομή ενός υλικού σε ήρεμη κατάσταση, οι ρεολογικές δοκιμές πρέπει να εφαρμόζονται σε μικρά μεγέθη ρυθμών διάτμησης έτσι ώστε τα αποτελέσματα των δοκιμών να αναφέρονται σε σχεδόν μηδενικό ρυθμό διάτμησης (Rao, 2014). Οι περισσότερες ρεολογικές μελέτες σε τρόφιμα με τη χρήση μηχανικών μοντέλων εστιάζουν στη συμπεριφορά του ιξώδους, καθώς η τελευταία είναι ιδιαίτερης σημασίας για τη μηχανική και τις εφαρμογές επεξεργασίας των τροφίμων (Sherman, 1966).

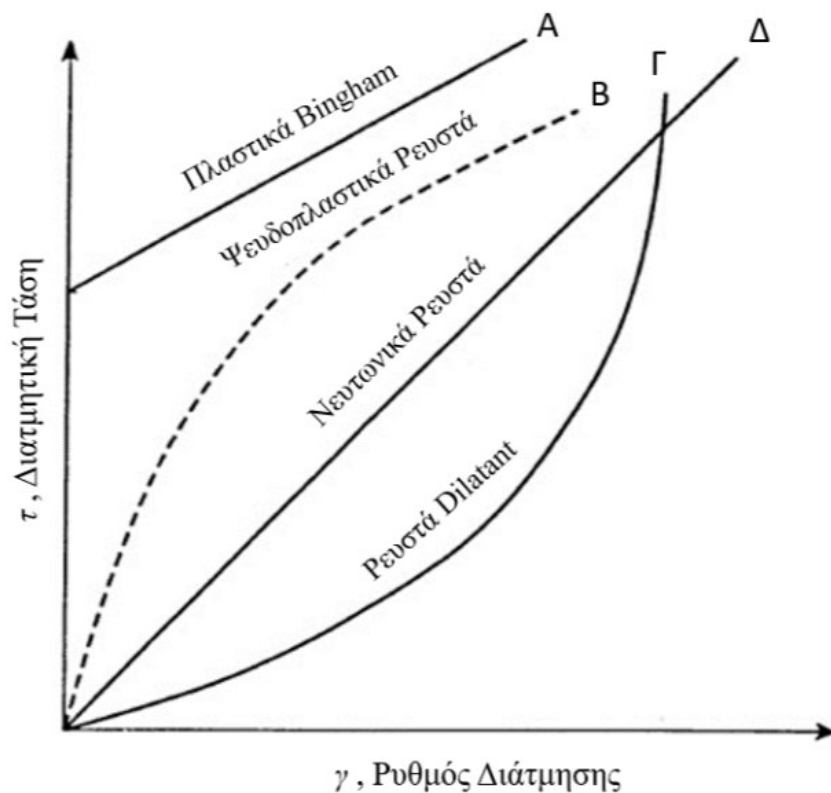
Πιο πρόσφατα, οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες των τροφίμων έχουν μελετηθεί εκτενώς, και συγκεκριμένα η δυναμική ρεολογική συμπεριφορά τους. Κάτι τέτοιο κατέστη εφικτό χάρη στη διαθεσιμότητα αυτοματοποιημένων ρεομέτρων ελεγχόμενου ρυθμού και εύρους διάτμησης (Rao, 1999). Οι σημαντικότεροι ρεολογικοί παράμετροι που λαμβάνονται κατά την εφαρμογή δυναμικών ρεολογικών δοκιμών, είναι ο συντελεστής αποθήκευσης  $G'$ , ο οποίος δείχνει την ενέργεια που μπορεί να αποθηκεύεται στο υλικό, και ο συντελεστής απώλειας  $G''$ , ο οποίος δείχνει την απώλεια της ενέργειας λόγω ροής (Rao, 1999).

Βασικά κριτήρια για τη διάκριση των ρευστών αποτελούν η συμπεριφορά του δυναμικού ιξώδους  $\mu$ , ως προς τις μεταβολές του ρυθμού διάτμησης,  $\dot{\gamma}$ . Το ιξώδες των νευτωνικών ρευστών επηρεάζεται μόνο από την θερμοκρασία και την σύσταση, ενώ είναι ανεξάρτητο του ρυθμού διάτμησης. Παραδείγματα νευτωνικών τροφίμων είναι το σιρόπι αραβοσίτου, το μέλι, το αυγό (σε θερμοκρασία περιβάλλοντος), ο φιλτραρισμένος χυμός πορτοκαλιού, οι χυμοί φρούτων και το γάλα. Το σχήμα 1 αποτελεί μία αναπαράσταση της ρεολογικής συμπεριφοράς των διαφόρων τύπων ρευστών.

Τα ρευστά τα οποία δεν ακολουθούν την νευτωνική συμπεριφορά, ονομάζονται μη νευτωνικά ρευστά. Οι ιδιότητες ροής των μη νευτωνικών ρευστών επηρεάζονται από τον ρυθμό διάτμησης.



Τα μη νευτώνικά ρευστά μπορούν να διαιρεθούν σε δύο κατηγορίες: στα χρονικά εξαρτημένα ρευστά και στα χρονικά ανεξάρτητα ρευστά. Τα μη νευτώνικά τρόφιμα με χρονικά εξαρτώμενες ιδιότητες ροής χωρίζονται σε θιξοτροπικά και ρεοπηκτικά ρευστά. Στα θιξοτροπικά ρευστά το φαινόμενο ιξώδες ελαττώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης και με τη χρονική διάρκεια της καταπόνησης σε σταθερή θερμοκρασία. Τα ρεοπηκτικά ρευστά χαρακτηρίζονται από αύξηση του φαινομένου ιξώδους τους με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης ή και της χρονικής διάρκειας της καταπόνησης σε σταθερή θερμοκρασία (Rao, 2014).



Σχήμα 1: Τύποι ρευστών με βάση τη ρεολογική τους συμπεριφορά, Πηγή: Ateeq et al., 2015

Η χρονικά ανεξάρτητη συμπεριφορά ροής μπορεί να χωριστεί στην διατμητική λέπτυνση (shear-thinning, ψευδοπλαστικότητα), και στην διατμητική πάχυνση (shear-thickening, διασταλτικότητα). Η συμπεριφορά των ψευδοπλαστικών χαρακτηρίζεται από την ελάττωση του ιξώδους τους με την αύξηση της διατμητικής τάσης, ενώ τα διασταλτικά ρευστά χαρακτηρίζονται από αύξηση του ιξώδους τους με την αύξηση της διάτμησης (Munson et al., 2016).

#### **2.1.4. Δομικές ιδιότητες στερεών και ρευστών τροφίμων**

Το στερεό είναι μία από τις βασικές καταστάσεις της ύλης (Cartwright, 2021). Ένα στερεό χαρακτηρίζεται από τη δομική ακαμψία του και την αντίσταση στην αλλαγή του σχήματος και όγκου του. Τα μόρια σε ένα στερεό συνδέονται στενά μεταξύ τους, είτε σε κανονικό γεωμετρικό πλέγμα (κρυσταλλικό στερεό) είτε σε ακανόνιστη μορφή (άμορφο στερεό). Στην περίπτωση των τροφίμων, ένα στερεό μπορεί περαιτέρω να χωριστεί σε δύο υποομάδες: “ξηρό-στερεό” και “υγρό-στερεό”. Οι δύο αυτοί τύποι έχουν πολύ διαφορετικές απαιτήσεις συσκευασίας όσον αφορά την αποθήκευση και τον χειρισμό. Επιπλέον, σε σχέση με το φαγητό, η πρόσληψη και η απελευθέρωση υγρασίας αποτελούν τα δύο πιο ξεχωριστά χαρακτηριστικά των δύο αντίστοιχων υποομάδων (Chen et al., 2015). Ένα ξηρό-στερεό τρόφιμο (π.χ. μπισκότα, πατατάκια) έχει χαμηλή περιεκτικότητα υγρασίας, συγκριτικά με ένα υγρό-στερεό τρόφιμο, η οποία συχνά απαιτεί ειδικές συνθήκες συσκευασίας και αποθήκευσης. Κατά τη διάρκεια κατανάλωσης ενός ξηρού-στερεού τροφίμου, τα σπασμένα σωματίδιά του κατά τη διεργασία της μάσησης θα χρειαστούν μεγάλη ποσότητα σάλιου για την κάλυψη της επιφάνειας, και σε ορισμένες περιπτώσεις, για απορρόφηση και υγροποίηση (Kartz et al., 2000). Αντίθετα, ένα υγρό-στερεό τρόφιμο, όπως στην περίπτωση των φρούτων και λαχανικών, περιέχει υψηλή ποσότητα υγρασίας, η οποία ωστόσο μειώνεται σημαντικά κατά την αποθήκευση. Κατά τη διάρκεια κατανάλωσης του φαγητού, η ταχεία απελευθέρωση της υγρασίας είναι συχνά ένας αισθητηριακά ευχάριστος παράγοντας για μια υγρή-στερεά τροφή (Chen et al., 2015).

Τα ρευστά τρόφιμα είναι εκείνα τα τρόφιμα που ρέουν, δηλαδή από ποτά πολύ χαμηλού ιξώδους έως πολύ συνεκτικά υλικά τα οποία μπορούν να χαρακτηριστούν και ως μαλακά στερεά. Το πιο προφανές χαρακτηριστικό αυτού του τύπου τροφίμων είναι η εύκολη παραμόρφωση τους. Ένα υγρό-τρόφιμο δεν μπορεί να αντέξει στη βαρύτητα και θα ρέει ακόμη και υπό την άσκηση ενός ελάχιστου στρες (Lucas et al., 2004). Κατά τη διάρκεια κατάποσης του φαγητού, μια υγρή τροφή δεν απαιτεί μάσηση, αλλά παραμορφώνεται και ρέει μεταξύ της γλώσσας και του ουρανίσκου. Λόγω της μη εμπλοκής της μάσησης, μια υγρή τροφή χαμηλού ιξώδους (π.χ. ποτά) τείνει να έχει μικρό χρόνο παραμονής στο στόμα (Chen et al., 2015). Για κάποια υγρή τροφή με πολύ συνεκτικό ή υψηλό ιξώδες (π.χ. μέλι, φυστικοβούτυρο), απαιτείται χειρισμός από το στόμα με πίεση και συμπίεση της γλώσσας για να εξασφαλιστεί η κατάλληλη ανάμιξη και αραίωση μέσω του σάλιου τόσο για την απελευθέρωση της γεύσης όσο και για την εύκολη κατάποση (Chen et al., 2011).

Το ιξώδες και η ρευστότητα αποτελούν τις πιο σημαντικές φυσικές ιδιότητες των ρευστών

τροφίμων διότι επηρεάζουν την αίσθηση της υφής μιας υγρής τροφής. Το ιξώδες και η αίσθηση συνοχής (consistency sensation) μπορούν να προβλεφθούν μέσω των ρεολογικών δοκιμών, τουλάχιστον για την κατηγορία των τροφίμων με ιδιότητες Νευτώνικών ρευστών. Η χρήση διαφορετικών βιοπολυμερών ή πυκνωτικών μέσων είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για τον έλεγχο της τιμής του ιξώδους. Το μοριακό βάρος, ο βαθμός διακλαδώσεων, το μίγμα βιοπολυμερών, η παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων, καθώς και η συγκέντρωση, είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που πρέπει να προσδιορίζονται. Μία σημαντική πρόκληση στη μελέτη της αίσθησης του ιξώδους από το στόμα, αποτελεί το γεγονός ότι τα περισσότερα υγρά τρόφιμα αποκλίνουν από τη Νευτώνική συμπεριφορά και το φαινόμενο ιξώδες τους εξαρτάται από τον ρυθμό διάτμησης (Chen et al., 2015).

## **2.2. Τρόφιμα διογκωμένα μέσω υδροκολλοειδών**

Τα πολυμερή υδατανθράκων αποτελούν κοινά συστατικά σε πολλές φυσικές τροφές και έχουν προστεθεί στις βιομηχανικές τροφές για να επιτύχουν την ανάπτυξη της στερεάς δομής όταν αυτή δεν υπάρχει. Η επιλογή του υδροκολλοειδούς εξαρτάται από παράγοντες όπως η επιδιωκόμενη αίσθηση στο στόμα, η χημική φύση των πρώτων υλών και η σύνθεση του προϊόντος. Η επίτευξη της ισορροπίας συγκέντρωσης είναι κρίσιμης σημασίας καθώς ορισμένα υδροκολλοειδή ενδέχεται να μην επιτύχουν το επιθυμητό ιξώδες ή σταθερότητα, ενώ πάρα πολλά μπορεί να καταστήσουν το προϊόν οργανοληπτικά μη αποδεκτό (Chen et al., 2015).

Τα υδροκολλοειδή έχουν εξελιχθεί για να εκτελούν πολλές διαφορετικές λειτουργίες, π.χ. λειτουργούν ως δομικοί παράγοντες και ενεργειακά αποθέματα σε φυτά και ζώα, για να διευκολύνουν τις διαδικασίες αναγνώρισης και προσκόλλησης των κυττάρων, να παρέχουν λίπανση στις αρθρώσεις των οστών, να ενεργούν ως εναλλάκτες ιόντων και αντιπηκτικά του αίματος. Η βασική τους λειτουργία στα τρόφιμα είναι ο έλεγχος της υφής και των οργανοληπτικών ιδιοτήτων κυρίως με την ενίσχυση του ιξώδους και των χαρακτηριστικών της πηκτής. Ακόμη και σε συγκεντρώσεις 1% wt ή λιγότερο, τα υδροκολλοειδή είναι ικανά να παράγουν πολύ ιξώδη διαλύματα ή να σχηματίζουν πηκτές με ποικίλες υφές. Η πυκνωτική τους ικανότητα οδήγησε στη χρήση τους ως σταθεροποιητές εναιωρημάτων και γαλακτωμάτων όπου λειτουργούν καθυστερώντας την καθίζηση σωματιδίων και την κρεμοποίηση των σταγονιδίων που προκαλείται από τις μεταβολές του ιξώδους (Williams et al., 2003).

Τα υδροκολλοειδή μπορούν επίσης να προσροφηθούν στην επιφάνεια των σωματιδίων ή

σταγονιδίων και να αναστείλουν τη συσσωμάτωση με στερικές ή ηλεκτροστερικές δυνάμεις. Κάθε υδροκολλοειδές έχει τα δικά του μοναδικά λειτουργικά χαρακτηριστικά, τα οποία οφείλονται στην χημική τους δομή, το μοριακό μέγεθος και το σχήμα. Ο πίνακας 1 περιλαμβάνει τα χαρακτηριστικά ορισμένων υδροκολλοειδών.

<i>Υδροκολλοειδές</i>	<i>Πηγή</i>	<i>Λειτουργία</i>	<i>Πεδίο εφαρμογής</i>
Πηκτίνη	Φλούδες εσπεριδοειδών και μήλων	Πηκτωματογόνος παράγοντας	Μαρμελάδες, παρασκευάσματα φρούτων
Κόμμι γκούαρ	Ενδοσπέρμιο του σπόρου <i>Cyamopsis tetragonoloba</i>	Πυκνωτικό μέσο	Γαλακτοκομικά προϊόντα και επιδόρπια, σάλτσες, ζωοτροφές
Αραβικό κόμμι	Εξίδρωμα κόμμιων των δέντρων <i>Acacia senegal</i> & <i>Acacia seyal</i>	Γαλακτωματοποιητής, παράγει χαμηλού ιξώδους διαλύματα σε υψηλές συγκεντρώσεις κόμμιος	Ζαχαροπλαστική, αναψυκτικά
Κ- καραγενάνη	<i>Euchema cottonii</i> & <i>Chondus crispus</i>	Πηκτωματογόνος παράγοντας	Γαλακτοκομικά προϊόντα και επιδόρπια, προϊόντα κρέατος, ζωοτροφές, ζαχαροπλαστική
Κόμμι ξανθάνης	<i>Xanthomonas campestris</i>	Πυκνωτικό μέσο	Γαλακτοκομικά προϊόντα και επιδόρπια, έτοιμα για κατανάλωση γεύματα, σάλτσες, ζωοτροφές

Πίνακας 1: Πηγή, λειτουργία και κύριες εφαρμογές των υδροκολλοειδών,  
Πηγή: Williams et al., 2003

### 2.3. Συμβολή της θερμικής επεξεργασίας στην τροποποίηση της υφής των τροφίμων

Η θερμική επεξεργασία των τροφίμων και προϊόντων διατροφής είναι μία από τις σημαντικότερες εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων. Η επιθυμητή μικροβιακή ασφάλεια των τροφίμων μπορεί να επιτευχθεί σε ένα ευρύ φάσμα συνδυασμών χρόνου θερμοκρασίας. Ωστόσο, η θερμική επεξεργασία έχει επίσης ως αποτέλεσμα αλλαγές στις φυσικές, χημικές και διάφορες οργανοληπτικές ιδιότητες των τροφίμων (Rattan et al., 2014), συμπεριλαμβανομένης και της υφής. Εκτός από την συντήρηση των τροφίμων, η θερμική επεξεργασία χρησιμοποιείται για την τροποποίηση της υφής τους. Η αύξηση της καταναλωτικής ζήτησης για «φρέσκα» μεταποιημένα φυτικά τρόφιμα έχει οδηγήσει σε έρευνες σχετικά με τις μεθόδους βελτίωσης της υφής των θερμικά επεξεργασμένων προϊόντων.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν το ζεμάτισμα χαμηλής θερμοκρασίας (<70°C) πριν από την αποστείρωση, την έγχυση ασβεστίου πριν από τη θερμική επεξεργασία και τη ρύθμιση του pH κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας (Silla et al., 2008). Γενικά, η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην υφή των τροφίμων επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, τη διάτμηση, την πίεση και τον χρόνο επεξεργασίας (Lal Dar et al., 2014).

Ο συνδυασμός μεταξύ του χρόνου και της θερμοκρασίας θερμικής επεξεργασίας επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την υφή. Οι τροποποιήσεις της υφής των τροφίμων προκύπτουν από φυσικοχημικές αλλαγές στα υλικά του κυτταρικού τοιχώματος, (π.χ. ζελατινοποίηση του αμύλου, μετουσίωση πρωτεϊνών, διαλυτοποίηση του πηκτικού υλικού και απαέρωση σε περίπτωση ζεματίσματος των φρούτων και λαχανικών) (Rao, 2003).

### **2.3.1. Επίδραση της θέρμανσης στη δομή των τροφίμων**

Η θερμική επεξεργασία είναι μία από τις ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές επεξεργασίας για την τροποποίηση πρωτεϊνούχων τροφίμων (Sharif et al., 2018). Συνοπτικά, η θερμική επεξεργασία προκαλεί θερμική κινητικότητα των πεπτιδικών αλυσίδων που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε διακοπή των διαμοριακών και ενδομοριακών υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων επιπλέον των ηλεκτροστατικών δεσμών, δεσμών υδρογόνου και δισουλφιδικών δεσμών όταν πραγματοποιούνται πάνω από την μετουσίωση της πρωτεΐνης. Ως εκ τούτου υπάρχει μια αρχικά αναστρέψιμη αναδίπλωση, αλλά μετά το ξεδίπλωμα γίνεται μόνιμη ειδικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Akharume et al., 2020).

Αυτή η μόνιμη μετουσίωση συνοδεύεται με απώλεια της δευτεροταγούς και τριτοταγούς δομής των πρωτεϊνικών μορίων. Ως εκ τούτου, μία ελεγχόμενη εφαρμογή θέρμανσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση της δομής των πρωτεϊνικών συστατικών των τροφίμων και κατ' επέκταση για τη βελτίωση ορισμένων λειτουργικών ιδιοτήτων (Davis et al., 1998; Sun-Waterhouse et al., 2014; Zink et al., 2016). Επομένως, η ελεγχόμενη εφαρμογή θέρμανσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση της δομής των πρωτεϊνικών συστατικών των τροφίμων και συνεπώς να βελτιώσει ορισμένες λειτουργικές ιδιότητες (Davis et al., 1998; Peng et al., 2016; Sun-Waterhouse et al., 2014).

Αυτές οι λειτουργικές ιδιότητες, εξαρτώνται από έναν συνδυασμό θερμοκρασίας θέρμανσης, του ρυθμού θέρμανσης, της ιοντικής συγκέντρωσης και του pH του πρωτεϊνικού διαλύματος (Zink et al., 2016). Έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές ότι η θερμική επεξεργασία ορισμένων φυτικών

πρωτεϊνών μπορεί να βελτιώσει την ικανότητά τους για σχηματισμό γέλης (Sun et al., 2011), τις γαλακτωματοποιητικές τους ιδιότητες (Peng et al., 2016), καθώς και την ευεπτότητά τους (Rehman et al., 2005).

Κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας και ειδικά πέρα από τη θερμοκρασία μετουσίωσης, οι πρωτεΐνες ξεδιπλώνονται και σχηματίζουν συσσωματώματα (Cui et al., 2014; Keerati-u-rai et al., 2009). Εξαιτίας αυτών, η διαλυτότητα των πρωτεϊνών μειώνεται κατά τη θέρμανση. Έχει αναφερθεί ότι η θερμική επεξεργασία μειώνει τη διαλυτότητα των πρωτεϊνών των αλεύρων σίτου σε διαφορετικές θερμοκρασίες (50 έως 90°C), ιδιαίτερα κατά 38,9% στους 90°C για 30 λεπτά (Mann et al., 2014).

### **2.3.2. Επίδραση της υδροθερμικής επεξεργασίας στη δομή των τροφίμων**

Ως μία απλή και οικολογικά φιλική προσέγγιση τροποποίησης, η υδροθερμική επεξεργασία (heat-moisture treatment, HMT) μπορεί να αλλάξει τα χαρακτηριστικά και το μέγεθος της κοκκώδους επιφάνειας, την κρυσταλλική και ελικοειδή δομή, καθώς και τη μοριακή οργάνωση αμύλου δημητριακών (Wang et al., 2020). Μεταξύ των μεθόδων φυσικής τροποποίησης, η HMT είναι μια ευρέως αποδεκτή υδροθερμική τεχνική, κατά την οποία το άμυλο με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία (κάτω από 35%) εκτίθεται σε υψηλότερη θερμοκρασία (80-140°C) για ορισμένη διάρκεια (Li et al., 2020). Η HMT μεταβάλλει τις φυσικές και λειτουργικές ιδιότητες του αμύλου χωρίς μεταβολή στη μοριακή του σύνθεση (Hoover, 2010).

Μετά την εφαρμογή της HMT, η δομή των κόκκων αμύλου μεταβάλλεται, ενώ παράλληλα η διαλυτότητά και η δύναμη διόγκωσής επηρεάζονται σημαντικά (Zhao et al., 2020). Το άμυλο που έχει τροποποιηθεί μέσω HMT, θα μπορούσε να αποτελέσει έναν ιδανικό αντικαταστάτη του λίπους στην μαγιονέζα εξαιτίας του αυξημένου ιξώδους του και της σταθερότητας του γαλακτώματος (Park et al., 2020). Επίσης, το τροποποιημένο αυτό άμυλο μπορεί να αντιδράσει με τα ελεύθερα ή δεσμευμένα λιπίδια στα ζυμάρια μέσω ομοιοπολικών δεσμών, προκαλώντας μείωση του ειδικού όγκου των ψωμιών (Collar et al., 2019).

### **2.3.3. Επίδραση της ζελατινοποίησης του αμύλου στην υφή των τροφίμων**

Κατά την θέρμανση του αμύλου υπό την παρουσία νερού, το άμυλο υπόκειται σε μία μη αναστρέψιμη διαδικασία που ονομάζεται ζελατινοποίηση. Κατά τη ζελατινοποίηση παρατηρούνται διάφορες αλλαγές, όπως η διόγκωση κόκκων, η απορρόφηση νερού, η απώλεια

κρυσταλλικότητας (Donald, 2004). Η ζελατινοποίηση του αμύλου είναι μια ενδοθερμική διαδικασία που αντιστοιχεί στην απώλεια κρυσταλλικότητας αμύλου στους αμυλόκοκκους υπό συγκεκριμένες συνθήκες θερμότητας και υγρασίας.

Κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας, οι κόκκοι αμύλου απορροφούν το νερό και διογκώνονται σημαντικά, με αποτέλεσμα η ζελατινοποίηση να λαμβάνει χώρα περίπου στους 60-80°C. Αυτό οδηγεί σε επέκταση του μεγέθους και του όγκου των κυττάρων, του διαχωρισμού των κυττάρων και της απόστασης του κυτταρικού τοιχώματος, ανάλογα με την περιεκτικότητα σε άμυλο. Η ζελατινοποίηση του αμύλου σε περίσσεια νερού ακολουθεί ψευδοκινητική πρώτης τάξης σε σύνθετα συστήματα τροφίμων. Αντίθετα, η ζελατινοποίηση ακολουθεί την κινητική πρώτης τάξης μόνο πέρα από έναν ορισμένο βαθμό ζελατινοποίησης, που αντιστοιχεί στην αρχική ζελατινοποίηση των άμορφων περιοχών αμύλου (Gibert et al., 2010).

Η υφή των φυτικών ιστών αποδίδεται στην παρουσία βιοπολυμερών (π.χ. άμυλο, κυτταρίνη, πηκτίνη κ.α.) και στην κυτταρική και μοριακή διάταξη των φυτικών υλικών. Η αμυλόζη προσδίδει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά στο άμυλο, επηρεάζοντας την ποιότητά της. Η καθαρή αμυλόζη σχηματίζει άκαμπτες πηκτές ως αποτέλεσμα της σύνδεσης του υδρογόνου μεταξύ των μορίων και μπορεί επίσης να συμβάλει στην αναδιαμόρφωση κατά τη διάρκεια της ψύξης μετά τη θέρμανση (Sajeev et al., 2008). Η υδροθερμική επεξεργασία είναι μια τεχνική που παρέχει μοναδικά χαρακτηριστικά υφής που συνδέονται με την ενυδάτωση, τη διόγκωση και τη ζελατινοποίηση στα αμυλούχα λαχανικά.

#### **2.4. Επίδραση της εφαρμογής διάτμησης στη δομή των τροφίμων**

Είναι ευρέως γνωστό ότι υπό ορισμένες συνθήκες επεξεργασίας οι γέλες αμύλου υφίστανται σημαντική επίδραση στη δομή τους και ιδιαίτερα αυτές που προέρχονται από φυσικά άμυλα και με ταυτόχρονη μεταβολή του ιξώδους τους (Wurzburg, 1986). Οι δυνάμεις διάτμησης και οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες αποτελούν μόνο δύο από τις παραμέτρους που επηρεάζουν τις πάστες αμύλου. Άλλοι παράγοντες είναι η οξύνιση, η κατάψυξη καθώς και η ανάμιξη με άλλα συστατικά (Kuhn et al., 1994).

Οι Donal και Castell-Perez et al., (1990 και 1991 αντίστοιχα), περιέγραψαν γενικά τη συμπεριφορά ζελατινοποίησης πηκτών αμύλων, μέσω μίας τροποποιημένης εξίσωσης που αναπτύχθηκε από τους Steffe et al., (1986).

## 2.5. Επίδραση των υπερήχων στη δομή των τροφίμων

Τα ακουστικά κύματα δεν πρέπει να συγχέονται με τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Καθώς η ακουστική ενέργεια δεν μπορεί να απορροφηθεί από τα μόρια, πρέπει να μετατραπεί σε μία χημικά χρήσιμη μορφή μέσω του έμμεσου περίπλοκου φαινομένου που είναι γνωστό ως σπηλαίωση. Πέρα από ένα όριο έντασης, τα ακουστικά κύματα μπορούν να σπάσουν τη συνοχή ενός ρευστού με αποτέλεσμα τη δημιουργία μικρών κοιλοτήτων (Lepoint et al., 1998). Από ένα αρχικό μικρό μέγεθος, οι φυσαλίδες αέρα παγιδεύονται στο υγρό ή στην επιφάνεια των στερεών, μεγαλώνουν κατά μερικές δεκάδες μικρά και γίνονται ασταθείς. Η κατάρρευση συμβαίνει σε πολύ μικρή χρονική κλίμακα. Σε ένα εύρος των 20-50 kHz, που χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές (το χαμηλό πεδίο συχνότητας φτάνει τα 100 kHz), η μικρή αυτή χρονική κλίμακα αντιστοιχεί σε περίπου 10-6 δευτερόλεπτα, χρονικό διάστημα αρκετά σύντομο προκειμένου να δημιουργηθεί έντονη θέρμανση στις φυσαλίδες (Kardos et al., 2001).

Τα κύματα υπερήχων είναι μηχανικά κύματα σε συχνότητες από 16kHz μέχρι αρκετές εκατοντάδες MHz (Cains et al., 1998). Η διάδοση υπερήχων υψηλής έντασης (high-intensity), συνοδεύεται από τη δημιουργία κυμάτων συμπίεσης και διάτμησης σε μεγάλες εντάσεις, τα οποία με τη σειρά τους δημιουργούν κύματα (shock waves) (Price et al., 1995).

Οι υπέρηχοι ισχύος (power ultrasound) έχουν πολλές εφαρμογές στην επεξεργασία τροφίμων. Στις εφαρμογές της βιομηχανίας τροφίμων, οι υπέρηχοι έχουν χρησιμοποιηθεί για να:

- Προκαλέσουν αλλαγές στη δομή των συστατικών των τροφίμων
- Βελτιώσουν τους ρυθμούς διήθησης (Floros et al., 1994)
- Απενεργοποιήσουν τους μικροοργανισμούς (Suslick, 1998), καθώς και τα ένζυμα (Sala et al., 1995).

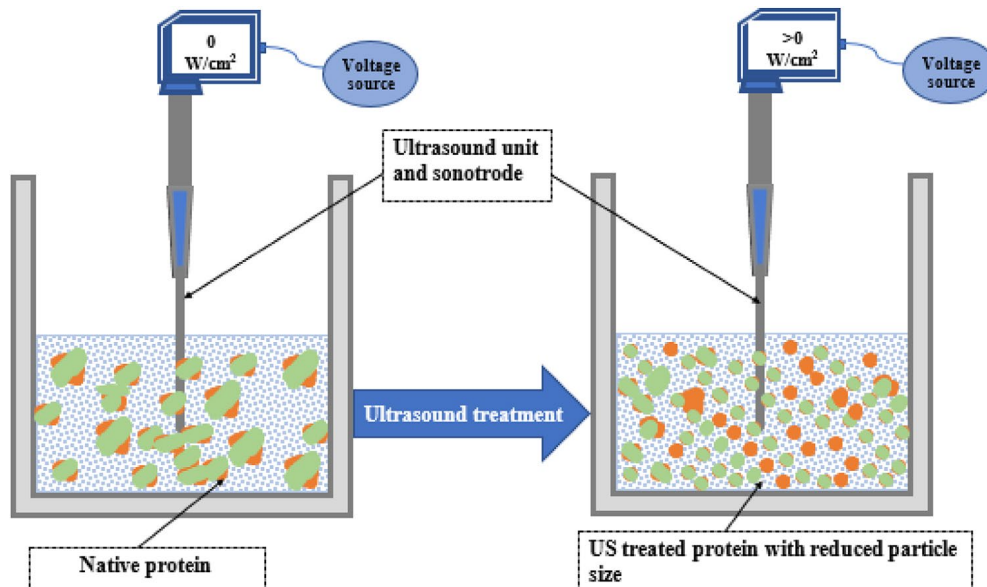
Η εφαρμογή των υπερήχων στα συστατικά των τροφίμων άρχισε να αναδύεται το 1950 (Meehan, 1952; Simjian, 1959). Ως ακουστικά κύματα που δεν μπορούν να γίνουν αντιληπτά με την ανθρώπινη ακοή, προκαλούν διαμήκη μετατόπιση του μέσου στα μέρη του οδηγώντας σε συμπίεση και αποσυμπίεση αυτού του μέσου (O'Sullivan et al., 2017). Η χαμηλή συχνότητα υπερήχων (16 έως 100 kHz) χρησιμοποιείται κυρίως για την φυσική και χημική τροποποίηση των πρωτεϊνών, ενώ οι υπέρηχοι υψηλής συχνότητας (100 kHz έως 1MHz) χρησιμοποιείται κυρίως για την αξιολόγηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των τροφίμων (Jiang et al., 2014; Nazari et al., 2018; O'Sullivan et al., 2017).



### 2.5.1. Επίδραση των υπερήχων στις πρωτεΐνες

Η εφαρμογή των υπερήχων τροποποιεί την λειτουργικότητα των πρωτεϊνών κυρίως μέσω της τοπικής υδροδυναμικής διάτμησης και θέρμανσης των πρωτεϊνικών μορίων με αποτέλεσμα την τροποποίηση της δομής (O'Sullivan et al., 2017). Η υδροδυναμική διάτμηση είναι αποτέλεσμα της υπερηχητικής σπηλαίωσης από τον υπερηχητικό μετατροπέα αντικατάστασης (sonotrode). Πολλά δημοσιευμένα άρθρα έχουν αναφερθεί στην επίδραση των υπερήχων στην δομική τροποποίηση των ζωικών και φυτικών πρωτεϊνών (Higuera-Barraza et al., 2016; O'Sullivan et al., 2017).

Συνήθως, η υπερηχητική διάτμηση δεν επηρεάζει την πρωταρχική δομή ή το μοριακό βάρος των πρωτεϊνών, αλλά το μέγεθος των σωματιδίων των πρωτεϊνών και την κατανομή τους (Jiang et al., 2014; Zhu et al., 2018). Σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι πιθανό να παρουσιαστούν νέες δομές συσσωματωμάτων με μέγεθος σωματιδίων μεγαλύτερο από τα μη επεξεργασμένα δείγματα, ειδικά σε χαμηλή ισχύ ή παρατεταμένη (>20 λεπτά) εφαρμογή (Jiang et al., 2014; Ren et al., 2015). Αυτό το φαινόμενο διάτμησης σε συνδυασμό με την τοπική θέρμανση προκαλεί μερική ξεδίπλωση των πρωτεϊνών και δημιουργία ορισμένων υδρόφοβων υπολειμμάτων που μπορεί να προωθήσουν νέες μορφές συσσωμάτωσης σε ορισμένες συνθήκες (Nazari et al., 2016; Wen et al., 2019). Στο σχήμα 2 απεικονίζεται η επίδραση των υπερήχων σε ένα πρωτεϊνικό διάλυμα.



Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση ενός πρωτεϊνικού διαλύματος πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την εφαρμογή υπερήχων. Οι υπερήχοι μειώνουν το μέγεθος των πρωτεϊνών, Πηγή: Akharume et al., 2020

### **2.5.2. Επίδραση των υπερήχων στους υδατάνθρακες**

Η εφαρμογή υψηλής έντασης υπερήχων σε διαλύματα υδατανθράκων, μπορεί να οδηγήσει σε αποπολυμερισμό εξαιτίας των έντονων μηχανικών και χημικών επιδράσεων που σχετίζονται με τη σπηλαίωση (Mason et al., 1996). Η ακουστική θερμόλυση μπορεί να παράγει υδροξυλομάδες (ρίζες υδροξυλίου – hydroxyl radicals) και άτομα υδρογόνου, ενώ μπορεί να ακολουθηθεί από το σχηματισμό υπεροξειδίου του υδρογόνου (Cains et al., 1998). Τα αντιδρώντα αυτά μπορούν στη συνέχεια να αντιδράσουν με τους υδατάνθρακες (Bober, 1998). Επιπλέον υδρόλυση και διάσπαση λόγω των ισχυρών μηχανικών δυνάμεων έχει αναφερθεί για μία ποικιλία υδατανθράκων (Kardos et al., 2001).

Οι ρεολογικές ιδιότητες των πολυσακχαριτών επηρεάζονται από έναν αριθμό παραγόντων όπως η συγκέντρωση και η θερμικές ή μηχανικές επεξεργασίες (Marcotte et al., 2001). Η ακτινοβολία έχει αναφερθεί ότι επηρεάζει τη συμπεριφορά της ροής των διαλυμάτων των υδροκολλοειδών (Aliste et al., 2000).

Πολλοί ερευνητές έχουν επισημάνει ότι οι μηχανικές επιδράσεις των υπερήχων υψηλής έντασης που συμβάλλουν στην αποικοδόμηση (αποδιάταξη, αναδιάταξη) των πολυμερών αυτών, οφείλονται στην σπηλαίωση (Stephanis et al., 1997; Mason et al., 1993). Έχει αναφερθεί επίσης ότι οι υπερήχοι υψηλής έντασης επηρεάζουν τις δομικές και λειτουργικές ιδιότητες πολλών υδατανθράκων (Kardos et al., 2001).

### **2.5.3. Επίδραση των υπερήχων στα υδροκολλοειδή**

Στα πειράματα που πραγματοποίησε οι Tiwari et al., (2010), το ξανθανικό κόμμι, το κόμμι γκουάρ και η πηκτίνη αναμίχθηκαν με 500ml απεσταγμένου νερού υπό συνεχή ανάμιξη (2500rpm) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20°C) για 30 λεπτά. Όλα τα δείγματα επεξεργάστηκαν σε μία σταθερή συχνότητα στα 20kHz, μέσω ενός επεξεργαστή υπερήχων. Το επίπεδο εύρους είχε διάρκεια 5s ανοικτό και 5s κλειστό, δίνοντας επίπεδα έντασης (ισχύος) των υπερήχων 3.7, 6.3, 8.1 και 10.1 W/cm<sup>2</sup>. Οι ερευνητές έδειξαν ότι οι δείκτες συνοχής (k) όλων των υδροκολλοειδών μειώθηκαν ως συνάρτηση της έντασης των υπερήχων. Για την ξανθάνη, ο δείκτης συνοχής μειώθηκε γραμμικά με την αύξηση του επιπέδου έντασης των υπερήχων. Ωστόσο, για την πηκτίνη, η μείωση του δείκτη συνοχής ήταν εκθετική. Μία δραστική μείωση του δείκτη συνοχής κατά 99,7% παρατηρήθηκε στο κόμμι γκουάρ σε επίπεδο έντασης υπερήχων 10,1 W/cm<sup>2</sup>. Εφάμιλλες μειώσεις του δείκτη συνοχής παρατηρήθηκαν για της διασπορές του κόμμιος ξανθάνης (89,7%)

και της πηκτίνης (59,6%). Το μέγεθος (magnitude) της έντασης των υπερήχων δεν φάνηκε να έχει σημαντική επίδραση στο κόμμα γκουάρ, καθώς η μείωση του  $k$  κατά 98,7% παρατηρήθηκε σε χαμηλή ένταση υπερήχων (3,7 W/cm<sup>2</sup>). Αντίθετα, για τις διασπορές του ξανθανικού κόμματος και της πηκτίνης, η μείωση του  $K$  εξαρτήθηκε έντονα από το επίπεδο έντασης.

Μία τάση προς αυξημένη συμπεριφορά Νευτωνικής ροής με την αύξηση του επιπέδου έντασης των υπερήχων παρατηρήθηκε, με την πηκτίνη να παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή  $n$  ακολουθούμενη από το κόμμα γκουάρ και την ξανθάνη. Η συμπεριφορά αυτή πιθανόν να οφείλεται στην διακλαδισμένη δομή της ξανθάνης η οποία παρουσιάζει καλύτερη δομική σταθερότητα σε ένα εύρος θερμο-κρasiών, pH και pK, συγκρινόμενη με φυσικά κόμματα όπως το γκουάρ και η πηκτίνη (Tiwari et al., 2010).

Η ξανθάνη μετατοπίζεται από μία διατεταγμένη μορφή σε μία αποδιαταγμένη μορφή σε θερμοκρασίες πάνω από 40°C (Casas et al., 2002). Ομοίως, η επίδραση των υπερήχων στην ξανθάνη βρέθηκε ότι μειώνει το ιζώδες και προκαλεί τη μετάβαση στην διατεταγμένη μορφή της. Ο δείκτης συμπεριφοράς ροής  $n$  (flow behaviour) του κόμματος γκουάρ, παρουσίασε μία απότομη αύξηση σε επίπεδο έντασης 3,7 W/cm<sup>2</sup>. Για την ξανθάνη, μία μικρή μείωση στην τιμή της  $n$  παρατηρήθηκε αρχικά σε επίπεδο έντασης 3,7 W/cm<sup>2</sup>, ακολουθούμενη από μία αύξηση στην τιμή της  $n$  σε υψηλότερα επίπεδα έντασης. Σε αντίθεση με το κόμμα γκουάρ και την ξανθάνη, η τιμή  $n$  της πηκτίνης παρουσίασε λογαριθμική αύξηση με εφαρμοσμένο εύρος (applied amplitude) σε όλα τα επίπεδα έντασης. Εξαιρώντας την ξανθάνη, οι διασπορές του γκουάρ και της πηκτίνης τείνουν προς τη Νευτωνική συμπεριφορά σε επίπεδα έντασης 10,1 W/cm<sup>2</sup>, καθώς η τιμή  $n$  προσεγγίζει τη μονάδα (1). Ωστόσο, για την ξανθάνη, η τιμή  $n$  σε επίπεδο έντασης 10,1 W/cm<sup>2</sup> ήταν 0,59, γεγονός που υποδεικνύει μεγαλύτερη αντοχή της ξανθάνης στην δομική κατάρρευση (Tiwari et al., 2010).

#### **2.5.4. Επίδραση των υπερήχων στα άμυλα**

Η επίδραση των υπερήχων στους αμυλόκοκκους είναι ουσιαστικά μηχανικής φύσεως προκαλώντας τη δημιουργία τρυπών ή καναλιών στην επιφάνεια των κόκκων, επιτρέποντας τη διάσπαση της πρωτεΐνης που περιβάλλουν, οδηγώντας στην περαιτέρω αποικοδόμηση των κόκκων και του αμύλου από διατμητικές δυνάμεις που σχετίζονται με την σπηλαιώση των υπερήχων. Οι γνωστές αυτές επιδράσεις των υπερήχων στους αμυλόκοκκους, έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των κόκκων αμύλου πριν από την ενζυμική υδρόλυση (Huang et al., 2007).

Στην έρευνα των Gaquere-Parker et al. (2018), η υδρόλυση του αμύλου πραγματοποιήθηκε ακόμα και υπό την απουσία υπερήχων και ενζύμων, με μία σημαντική αύξηση να σημειώνεται κατά την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 20 στους 80°C. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με το γεγονός ότι η υδρόλυση του αμύλου μπορεί να επιτευχθεί χωρίς ένζυμα σε υψηλές θερμοκρασίες, κοντά στο σημείο βρασμού του νερού.

Επίσης διαπιστώθηκε ότι οι υπέρηχοι είναι πιο αποτελεσματικοί για την υδρόλυση του αμύλου, αποδεικνύοντας έτσι ότι η θερμοκρασία δεν αποτελεί τον μοναδικό παράγοντα πρόκλησης της υδρόλυσης. Στην πραγματικότητα, όταν λαμβάνει χώρα η σπηλαιώση σε ετερογενή συστήματα, η παρουσία των στερεών σωματιδίων μπορεί να προκαλέσει ασύμμετρη κατάρρευση των φυσαλίδων παράλληλα με την συμμετρική κατάρρευση.

Στην έρευνα των Zhu et al., (2012), τα εναιωρήματα αμύλου πατάτας προετοιμάστηκαν με ανάδευση κατάλληλης ποσότητας αμύλου με απιονισμένο νερό μέχρι το 10% (w/w). Χρησιμοποιήθηκε probe 20 kHz των 30ml για 30 λεπτά, ενώ ο ρυθμός ήταν 2 δευτερόλεπτα ακτινοβολήσης και 2 δευτερόλεπτα παύσης.

Η επίδραση των υπερήχων προκάλεσε ρήξη και μηχανικές βλάβες στους αμυλόκοκκους μέσω της κατάρρευσης των φυσαλίδων σπηλαιώσης που προκαλεί βαθμίδες υψηλής πίεσης και υψηλές τοπικές ταχύτητες των υγρών στρωμάτων στην περιοχή τους, με αποτέλεσμα να προκληθούν δυνάμεις διάτμησης που είναι ικανές να προκαλέσουν ζημιά στους κόκκους (Jambrak et al., 2010). Οι φυσικοί αμυλόκοκκοι παρουσιάζουν λεία επιφάνεια εκτός από μερικές καταθλίψεις και προεξοχές που πιθανόν οφείλονται στη διόγκωση και ξήρανση. Όταν τα δείγματα αμύλου ακτινοβολούνται με υπερήχους, εμφανίζονται στην επιφάνεια εγχοπές και αυλακώσεις. Είναι προφανές ότι η βλάβη αυτή επιδεινώθηκε με την αύξηση της έντασης των υπερήχων (Zhu et al., 2012).

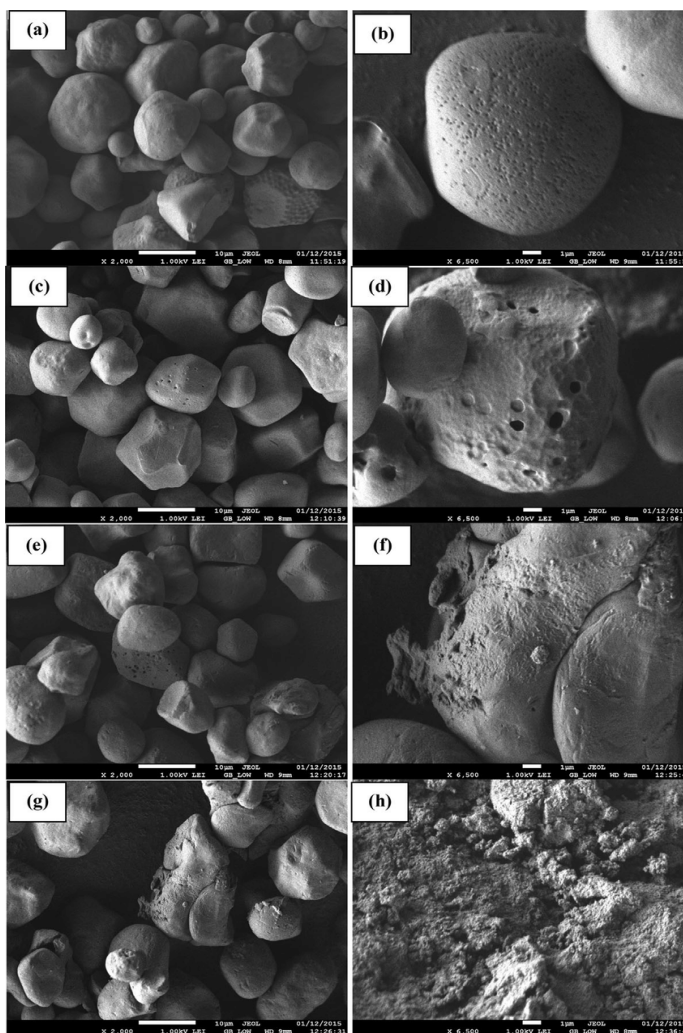
Σχετικά με το πορώδες των αμυλόκοκκων, αυτό επηρεάζει την χημική αντιδραστικότητα του αμύλου. Η παρουσία των πόρων, των αυλακώσεων και κοιλοτήτων αυξάνει την επιφάνεια η οποία είναι δυνητικά διαθέσιμη για χημικές ή ενζυμικές αντιδράσεις π.χ. όσο μεγαλύτερη είναι η συγκεκριμένη επιφάνεια της περιοχής των κόκκων, τόσο μεγαλύτερη είναι ευαισθησία στην αμυλόλυση (Fortuna et al., 2000). Η προσρόφηση του αζώτου σε χαμηλή θερμοκρασία αποτελεί μία συχνή μέθοδο για τον καθορισμό του πορώδους των αμυλόκοκκων (Sujka et al., 2009).

Στη μελέτη της Sujka (2017), τα άμυλα ρυζιού, αραβοσίτου, πατάτας και σίτου ακτινοβολήθηκαν με υπερήχους για 30 λεπτά στους 20°C, χρησιμοποιώντας τον ομογενοποιητή Sonoplus HD 2000,

σε συχνότητα 20 kHz. Τα άμυλα φυγοκεντρήθηκαν και ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Τα δείγματα αμύλου αποθηκεύτηκαν σε σφραγισμένες πλαστικές σακούλες σε θερμοκρασία δωματίου πριν την ανάλυση του πορώδους.

Για το άμυλο ρυζιού, μεγαλύτερος όγκος αζώτου απορροφήθηκε από τα δείγματα που υπέστησαν ακτινοβολία με υπερήχους έναντι των φυσικών δειγμάτων. Για το άμυλο σίτου, οι ισόθερμες που λήφθηκαν για τα ακτινοβολημένα και μη δείγματα παρουσία νερού, δεν διαφέρουν κατά πολύ ως προς την απορροφούμενη ποσότητα αζώτου. Μεγαλύτερη απορρόφηση παρατηρήθηκε που ακτινοβολήθηκε με υπερήχους παρουσία αιθανόλης. Τα φυσικά και τροποποιημένα δείγματα αμύλου αραβοσίτου διέφεραν ελαφρώς ως προς την απορρόφηση αζώτου, εν αντιθέσει με το τροποποιημένο άμυλο σε νερό όπου η απορρόφηση αζώτου ήταν ορατά μεγαλύτερη. Για το άμυλο

πατάτας, τα δείγματα που παρουσίασαν μεγαλύτερη απορρόφηση αζώτου ήταν: φυσικό άμυλο < ακτινοβολημένο άμυλο με παρουσία νερού < ακτινοβολημένο άμυλο με παρουσία αιθανόλης (Sujka, 2017). Οι Mohammad Amini et al., (2015), μελέτησαν διάφορες παραμέτρους του αμύλου αραβοσίτου κατά την τροποποίηση του με υπερήχους. Από τα μικρογραφήματα<sup>1</sup>, αποκαλύφθηκε ότι οι υπέρηχοι προκάλεσαν φυσική βλάβη στην επιφάνεια των κόκκων, στα δείγματα που βρίσκονταν σε θερμοκρασίες μεταξύ 25-55°C. Η βλάβη αυτή παρατηρήθηκε ως μαύρες κουκίδες και ορισμένα ραγίσματα στην επιφάνεια των



Εικόνα 1: Ακατέργαστοι (αριστερά) και υπό την επίδραση των υπερήχων (δεξιά) κόκκοι αμύλου αραβοσίτου (a)-(b):ακατέργαστα, (c)-(d): 4 λεπτά, (e), (f): 8 λεπτά, (g)-(h): 16 λεπτά, Πηγή: Gerardo, 2017

<sup>1</sup> Μικρογραφήματα είναι οι εικόνες υψηλής διακριτικής ικανότητας που παρέχονται από ένα Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM). Πηγή: Bentley, 2004.

κόκκων. Το μεγαλύτερο ποσοστό βλάβης των κόκκων από υπερήχους, παρουσιάστηκε σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Με αύξηση της θερμοκρασίας άνω των 50°C, δημιουργήθηκε βλάβη στους κόκκους η οποία ήταν λιγότερο έντονη σε σχέση με τη βλάβη στις χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης, παρατηρήθηκε μία αντίστροφη συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του εναιωρήματος και της επιφανειακής βλάβης των κόκκων που προκαλείται από τους υπερήχους. Αυξάνοντας τον χρόνο ακτινοβολήσης με υπερήχους από τα 5 στα 15 λεπτά, παρατηρήθηκε μία αύξηση στην έκταση της βλάβης των κόκκων σε κάθε θερμοκρασία, όμως ο βαθμός αλλαγής δεν ήταν συγκρίσιμος με αυτόν που διαπιστώθηκε κατά τη μείωση της θερμοκρασίας. Οι παρατηρήσεις αυτές συμφωνούν με τα αποτελέσματα των Gallant et al., 1972 και Degrois et al., 1974 (Mohammad Amini et al., 2015).

Στην εικόνα 1 αποτυπώνεται η επίδραση των υπερήχων στους κόκκους του αμύλου αραβοσίτου. Καμία διαφορά δεν παρατηρήθηκε μεταξύ των δειγμάτων που εκτέθηκαν σε διαφορετικά πλάτη υπερήχων (50% και 100%), στις ίδιες συνθήκες. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των Gallant et al., 1972 και Degrois et al., 1974, που ανέφεραν ότι αυξάνοντας την ένταση των υπερήχων, οι επιφανειακές οπές μεγεθύνονται και διεισδύουν έως το κέντρο των αμυλόκοκκων.

Καθώς η θερμοκρασία αποτελεί την σημαντικότερη παράμετρο κατά την επεξεργασία με υπερήχους, ορισμένα δείγματα ακτινοβολήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες με παρόμοιες παραμέτρους προκειμένου να προσδιοριστεί η φύση των επιφανειακών βλαβών. Οι υπέρηχοι προκάλεσαν φυσικές βλάβες στην επιφάνεια των κόκκων σε όλες τις θερμοκρασίες, όμως η επιρροή των υπερήχων μπορεί να θεωρηθεί πιο έντονη στις χαμηλές θερμοκρασίες (Mohammad Amini et al., 2015).

Η θερμοκρασία κατά την εφαρμογή των υπερήχων επηρεάζει την τάση ατμών του νερού, στην οποία οι αυξημένες θερμοκρασίες μειώνουν τη μεταδιδόμενη ενέργεια, προκαλώντας έτσι την μείωση της έντασης σπηλαίωσης (Kardos et al., 2001). Από την άλλη πλευρά, η μείωση της βλάβης που προκαλούν οι υπέρηχοι στα εναιωρήματα υψηλότερων συγκεντρώσεων μπορεί να είναι το αποτέλεσμα της μείωσης της ακουστικής ενέργειας που σχετίζεται με αλλαγές στη μέση ένταση (medium impedance) (Degrois et al., 1974; Gallant et al., 1972).

Στα πειράματα της ίδιας μελέτης, δεν παρατηρήθηκε κάποια αλλαγή στη διαλυτότητα των δειγμάτων σε θερμοκρασίες 25-45°C, εκτός μόνο από τη στιγμή που η θερμοκρασία υπερέβη την θερμοκρασία κορυφής (65°C = onset temperature) στα δείγματα αμύλου, όπου μία απότομη

αύξηση της διαλυτότητας παρατηρήθηκε. Τα αποτελέσματα της διαλυτότητας που μετρήθηκαν στους 25°C, αποκάλυψαν ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά την εφαρμογή των υπερήχων από τους 25 στους 45°C, η διαλυτότητα μειώνεται ελαφρώς, όμως με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας άνω των 65°C, η διαλυτότητα αυξάνεται σημαντικά. Η διαλυτότητα των δειγμάτων φάνηκε να είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τον χρόνο έκθεσης στους υπερήχους σε θερμοκρασίες 45°C, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες, μία σημαντική εξάρτηση των δύο αυτών παραγόντων παρατηρήθηκε. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν στους 65-85°C, κατέδειξαν μία γενική αύξηση του βαθμού διόγκωσης των δειγμάτων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας των υπερήχων (Mohammad Amini et al., 2015).

Οι ίδιοι ερευνητές ανέφεραν επίσης ότι οι θερμοκρασίες  $T_o$  (onset),  $T_p$  (peak) και  $T_c$  (conclusion) των ακτινοβολημένων δειγμάτων μετατοπίστηκαν ελαφρώς προς υψηλότερες τιμές, εκτός από τα δείγματα που ακτινοβολήθηκαν στους 65°C. Τα μη ακτινοβολημένα δείγματα στους 65°C είχαν υψηλότερες  $T_o$ ,  $T_p$  και  $T_c$ , οι οποίες ήταν μικρότερες από τις αντίστοιχες των ακτινοβολημένων δειγμάτων. Οι τιμές της  $\Delta H$  και η διαφορά μεταξύ των  $T_o$  και  $T_c$  ( $T_c - T_o$ ) των δειγμάτων μειώνονταν με την αύξηση της θερμοκρασίας των υπερήχων. Το δείγμα που ακτινοβολήθηκε στους 65°C είχε μικρότερη  $\Delta H$  τιμή συγκρινόμενη με το μη ακτινοβολημένο δείγμα. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τις αναφορές των Huang et al., (2007). Η τιμή  $T_c - T_o$  του ακτινοβολημένου δείγματος στους 65°C ήταν μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη του μη ακτινοβολημένου με υπερήχους δείγματος. Η στένωση της κορυφής (ήτοι χαμηλές τιμές  $T_c - T_o$ ) που συνδέεται με την επίδραση των υπερήχων, πιθανόν να υποδηλώνουν ότι οι υπέρηχοι παραμορφώνουν τις άμορφες και μη οργανωμένες περιοχές των αμυλόκοκκων, με αποτέλεσμα την αύξηση της ομοιογένειας του αμύλου προς μία καλά οργανωμένη κρυσταλλική δομή με μικρή θερμοκρασία ζελατινοποίησης (χαμηλή τιμή  $T_c - T_o$ ), με λιγότερη ενέργεια να απαιτείται (μειωμένη  $\Delta H$ ) για τη ζελατινοποίηση (Mohammad Amini et al., 2015).

## **2.6. Ικανότητα συγκράτησης ύδατος**

Οι φυτικές πρωτεΐνες μπορούν να συμπεριληφθούν μεταξύ των παραγόντων δέσμευσης, δηλαδή συστατικά που αυξάνουν την ικανότητα συγκράτησης ύδατος. Η ικανότητα συγκράτησης ύδατος αποτελεί μία σημαντική λειτουργική ιδιότητα των φυτικών πρωτεϊνών καθώς επηρεάζει τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, τις δομικές ιδιότητες και τη διάρκεια ζωής του προϊόντος (Balestra et al., 2019).

Καθώς η ζήτηση για τα έτοιμα για κατανάλωση φαγητά αυξάνεται, μία ποικιλία κατεψυγμένων προϊόντων εισάγεται συνεχώς στην παγκόσμια αγορά. Κατά την κατάψυξη ωστόσο, το νερό μετατρέπεται σε πάγο οδηγώντας συχνά σε μηχανικό στρες στη μήτρα τροφίμων. Όταν ένα κατεψυγμένο τρόφιμο αποψύχεται προς κατανάλωση, η υγρασία διαχωρίζεται εύκολα από τη μήτρα προκαλώντας μαλάκωμα της υφής και μια γενικότερη ποιοτική υποβάθμιση (Rahman, 1999).

Κατά τη διάρκεια της κατάψυξης μιας πάστας ή γέλης αμύλου, λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός φάσης κατά το σχηματισμό κρυστάλλων πάγου. Κατά την απόψυξη, συμβαίνει ένα φαινόμενο που ονομάζεται συναίρεση εξαιτίας της εξόδου του νερού από το πυκνό δίκτυο των παστών και γελών αμύλου (Karim et al., 2000). Η σταθερότητα κατά την κατάψυξη-απόψυξη είναι μία σημαντική ιδιότητα που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της ικανότητας του αμύλου να αντέχει στις ανεπιθύμητες φυσικές αλλαγές που συμβαίνουν κατά την κατάψυξη-απόψυξη. Η ιδιότητα αυτή μπορεί να αξιολογηθεί μέσω βαρομετρικών μετρήσεων του νερού συναίρεσης που διαχωρίζεται από τις γέλες ή πάστες των αμύλων (Schoch et al., 1990).

Στην έρευνα που πραγματοποίησαν οι Ferrero et al., (1993), πηκτές αμύλου αραβοσίτου προετοιμάστηκαν με την ανάμιξη του αμύλου σε κρύο απιονισμένο νερό. Η ζελατινοποίηση πραγματοποιήθηκε με θέρμανση στους 90°C, με παράλληλη ανάδευση για τη διατήρηση ομοιόμορφης θερμοκρασίας. Προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση του ξανθανικού κόμμεος ως σταθεροποιητής, 0,3% κ.β. κόμμεος προστέθηκαν σε διάφορα δείγματα του αμύλου αραβοσίτου. Οι πηκτές χωρίστηκαν σε μικρά δείγματα και τοποθετήθηκαν σε κυλινδρικούς υποδοχείς κατάλληλου μεγέθους. Τα δείγματα καταψύχθηκαν σε κρύο θάλαμο και υπερκαταψύκτη στους -20°C και -80°C αντίστοιχα, σε μία τελική θερμοκρασία των -20°C με διαφορετικούς ρυθμούς κατάψυξης. Τα κατεψυγμένα δείγματα παρέμειναν για 12 ώρες στους -20°C, και στη συνέχεια αποψύχθηκαν με ρεύμα αέρα ελεγχόμενων συνθηκών, υπό σταθερή θερμοκρασία 20°C ± 0,5°C, για το σχηματισμό εξιδρώματος (η απομάκρυνση του υγρού από τους πόρους των δειγμάτων). Από την έρευνα διαπιστώθηκε ότι ο ρυθμός κατάψυξης είχε σημαντική επίπτωση στο σχηματισμό εξιδρώματος στο άμυλο αραβοσίτου. Οι υψηλές ταχύτητες κατάψυξης οδήγησαν στη έκκριση λιγότερου εξιδρώματος, ενώ η προσθήκη ξανθανικού κόμμεος οδήγησε σε ακόμη λιγότερη έκκριση εξιδρώματος.

Στο πείραμα που διεξήγαγαν οι Zhang et al., (2019), μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης των υδροκολλοειδών στο βαθμό συναίρεση του αμύλου πατάτας. Οι πηκτές αμύλου καταψύχθηκαν



στους  $-20^{\circ}\text{C}$  για 22 ώρες, και έπειτα αποψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 2 ώρες. Αυτή η διαδικασία κατάψυξης-απόψυξης επαναλήφθηκε 5 φορές. Το νερό που συλλέχθηκε σε έναν σωλήνα ζυγίστηκε, και η συναίρεση υπολογίστηκε ως η ποσοστιαία αναλογία του βάρους των υγρών που διαχωρίστηκαν από τις πηκτές.

Η μικρή προσθήκη των κόμμεων στην πηκτή του αμύλου πατάτας, χωρίς κάποια επεξεργασία, μείωσε αποτελεσματικά τη συναίρεση. Είναι γνωστό ότι η ισχυρή συνάφεια των κόμμεων με το νερό, αναστέλλει τη σχέση μεταξύ των αλυσίδων του αμύλου κατά την κατάψυξη και ως εκ τούτου, την συναίρεση των κατεψυγμένων πηκτών (Arocas et al., 2009). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το αραβικό κόμμα αναμένεται να έχει μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης ύδατος έναντι του ξανθανικού κόμμεος, γιατί οι διακλαδισμένες αλυσίδες είναι συνήθως πιο εύκαμπτες από τις γραμμικές αλυσίδες. Ο συνδυασμός της προσθήκης κόμμεων με τις φυσικές επεξεργασίες θέρμανσης-ψύξης και κατάψυξης-απόψυξης, είχε συνεργιστική δράση στη σταθεροποίηση των πηκτών αμύλου κατά την κατάψυξη-απόψυξη (Zhang et al., 2019).

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>

### 3. Γενικά για το άμυλο

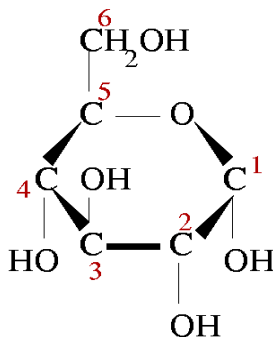
#### 3.1. Υδατάνθρακες (σάκχαρα – πολυσακχαρίτες)

Οι υδατάνθρακες είναι σύνθετες οργανικές ενώσεις που αποτελούνται από άνθρακα, υδρογόνο και νερό και μαζί με τις πρωτεΐνες και τα λίπη αποτελούν τα τρία μακροθρεπτικά συστατικά που προσλαμβάνουμε από την τροφή. Οι υδατάνθρακες αποτελούν σημαντικά συστατικά των τροφίμων με κυρίαρχο ρόλο στην παραγωγή ενέργειας για τον ανθρώπινο οργανισμό. Επιπροσθέτως, κατέχουν πλούσια δομή (άμυλο, κυτταρίνη, γλυκογόνο) και, δευτερευόντως, αποτελούν παράγοντες γεύσης. Απαντώνται ευρέως στη φύση καθώς σχηματίζονται στα φυτά με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Ο όρος «υδατάνθρακας» χρησιμοποιείται για μία ολόκληρη τάξη ενώσεων. Η ονομασία «σάκχαρα» χρησιμοποιείται για τα απλά μέλη της οικογένειας των ενώσεων αυτών τα οποία είναι συνήθως ευδιάλυτα στο νερό. Οι υδατάνθρακες διασπώνται προς σάκχαρα με υδρόλυσή τους με οξέα ή ένζυμα (Leonidas, 2015).

Οι υδατάνθρακες χωρίζονται στις ακόλουθες ομάδες:

- Μονοσακχαρίτες ή απλά σάκχαρα τα οποία είναι τα απλούστερα μέλη των υδατανθράκων και δεν επιδέχονται υδρόλυση,
- Ολιγοσακχαρίτες που αποτελούνται από μικρό αριθμό, συνήθως από δύο έως δέκα περίπου μόρια μονοσακχαριτών, και
- Πολυσακχαρίτες οι οποίοι αποτελούνται από μεγάλο αριθμό μονοσακχαριτών

Όπως βλέπουμε και στο Σχήμα 3, η γλυκόζη είναι ο κυριότερος μονοσακχαρίτης που απαντάται στα φυτά.

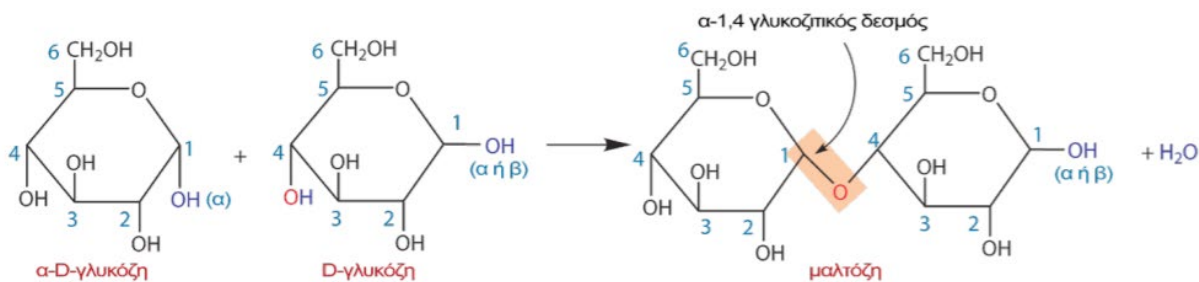


Σχήμα 3: Μόριο γλυκόζης, Πηγή: Wikipedia

Είναι ένας από τους τρεις διαφορετικούς μονοσακχαρίτες, μαζί με τη φρουκτόζη και τη γαλακτόζη, οι οποίοι απορροφώνται άμεσα από την κυκλοφορία του αίματος κατά τη διάρκεια

της πέψης. Αποτελεί το σημαντικότερο υδατάνθρακα στη βιολογία, αφού τα κύτταρα την αξιοποιούν ως την πρωταρχική πηγή ενέργειας και ως μέσο μεταβολισμού. Επίσης, είναι ένα από τα κυριότερα παράγωγα της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης και χρησιμοποιείται ως καύσιμη ύλη για την κυτταρική αναπνοή (Wright et al., 2018).

Ο πολυσακχαρίτης είναι ένα μεγάλο μόριο υδατάνθρακα. Το συγκεκριμένο μόριο υδατάνθρακα είναι ουσιαστικά ένα πολλαπλό σάκχαρο με αλυσιδωτή δομή, η οποία αποτελείται από πολλές διακλαδώσεις μονοσακχαριτών που ενώνονται μεταξύ τους με αντιδράσεις συμπύκνωσης (αφαίρεση νερού από δύο ή περισσότερα μικρά μόρια προκειμένου να σχηματισθεί μία μεγαλύτερη χημική ένωση) (Guo et al., 2017). Οι πολυσακχαρίτες είναι αδιάλυτοι και άγλυκοι και θεωρούνται σημαντικοί είτε ως μόρια αποθήκευσης, είτε ως υλικά ενίσχυσης. Όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 4, ο μεγάλος αριθμός μονοσακχαριτών από τον οποίο αποτελούνται οι πολυσακχαρίτες, συνδέεται με γλυκοζιτικούς δεσμούς (ο δεσμός που σχηματίζεται από τη συμπύκνωση δύο υδροξυλίων (OH), ένα από κάθε μονοσακχαρίτη) (Berg et al., 2002).



Σχήμα 4: Σχηματισμός γλυκοζιτικού δεσμού για τη δημιουργία μαλτόζης. Πηγή: Wikipedia

### 3.1.1. Γενικές παρατηρήσεις για το άμυλο

Μεταξύ των σημαντικότερων πολυσακχαριτών κατατάσσεται και το άμυλο. Το άμυλο αποτελείται από δεκάδες χιλιάδες μόρια γλυκόζης, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους με τη βοήθεια γλυκοζιτικών δεσμών σχηματίζοντας μια σπειροειδή και διακλαδισμένη αλυσίδα (Ouellette et al., 2015).

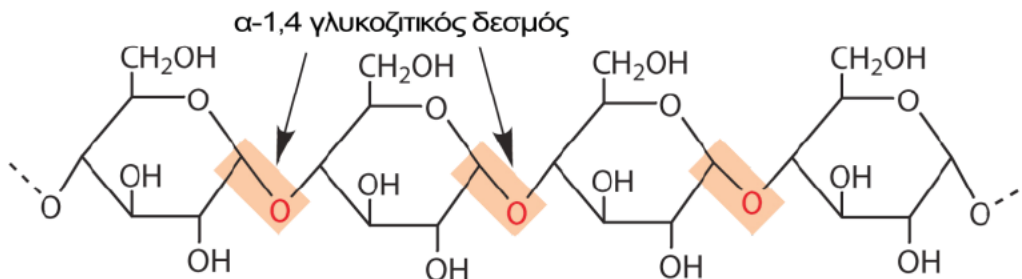
Το άμυλο υπό τη μορφή κόκκων αποτελεί την κύρια αποθηκευτική ουσία στα φυτά (αμυλόκοκκοι). Η περίσσεια γλυκόζης που διαθέτουν τα φυτά αποθηκεύεται με τη μορφή αμύλου προκειμένου να χρησιμοποιηθεί όταν οι ανάγκες του φυτού το επιτάσσουν. Επιπροσθέτως, το άμυλο είναι μία καθοριστικής σημασίας πηγή ενέργειας για τον άνθρωπο και για αναρίθμητα ζώα. Αναφορικά με την χημική σύστασή του, το άμυλο είναι μίγμα δύο διακριτών πολυμερών, της

αμυλόξης και της αμυλοπηκτίνης που σχηματίζονται από δομικές μονάδες α-D-γλυκόζης (Ouellette et al., 2015).

## 3.2. Σύσταση αμυλόκοκκου

### 3.2.1. Αμυλόζη – Αμυλοπηκτίνη

Ανάλογα με το φυτό, οι κόκκοι αμύλου αποτελούνται από 20% έως 25% αμυλόζη και από 80% έως 85% αμυλοπηκτίνη. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, τόσο η αμυλόζη όσο και η αμυλοπηκτίνη είναι πολυμερή α-D-γλυκόζης (Singh et al., 2021). Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι το μόριο αμυλόξης έχει γραμμική δομή, ενώ η αμυλοπηκτίνη είναι διακλαδισμένη. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3, η αμυλόζη (~2.000 μόρια γλυκόζης) έχει α-1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς και μοριακό βάρος  $10^5 - 10^6$  D που αντιστοιχεί σε βαθμό πολυμερισμού (degree of polymerization, DP) 1.000-10.000 μονάδων γλυκόζης (Singh et al., 2021).

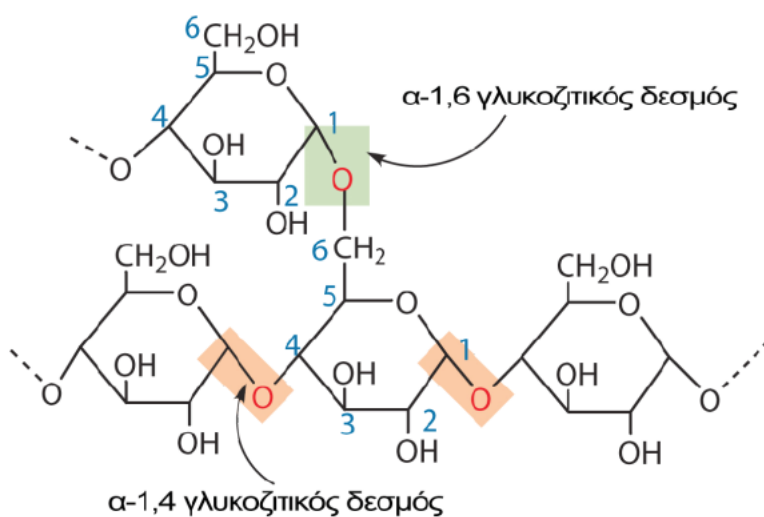


Σχήμα 5: Τμήμα μορίου αμυλόξης, Πηγή: Wikipedia

Στο πολυμερές αυτό (αμυλόζη), τα ελεύθερα υδροξύλια των υπομονάδων γλυκόζης συνδέουν μόρια ελεύθερου νερού, προσδίδοντας ισχυρά υδρόφιλο χαρακτήρα (Lougonois, 2020). Η αμυλόζη βρίσκεται στο εσωτερικό των κόκκων αμύλου, διαλύεται στο νερό χωρίς διόγκωση και, με την προσθήκη ιωδίου, δίνει μπλε χρώμα (δέσμευση του ιωδίου στο εσωτερικό του ελικοειδούς μορίου της αμυλόξης). Λιγότερο από 0,5% των μορίων γλυκόζης στην αμυλόζη σχηματίζουν α-1,6 γλυκοζιτικούς δεσμούς, με αποτέλεσμα τον χαμηλό βαθμό διακλάδωσης, και δομή αποτελούμενη από 3 έως 11 αλυσίδες, με περίπου 200 έως 700 κατάλοιπα γλυκόζης ανά μόριο. Εξαιτίας του χαμηλού βαθμού διακλάδωσης, η διαλυμένη αμυλόζη έχει την τάση να σχηματίζει αδιάλυτα ημικρυσταλλικά συσσωματώματα, ανάλογα με τη θέση των διακλαδώσεων στη δομή (Copeland et al., 2009).

Η αμυλοπηκτίνη (~2.000.000 μόρια γλυκόζης) έχει μεγαλύτερο μοριακό βάρος ( $10^5 - 10^7$  D). Στον διακλαδισμένο αυτό πολυσακχαρίτη, οι  $\alpha$ -D-γλυκόζες συνδέονται με  $\alpha$ -1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς και σχηματίζουν γραμμικές αλυσίδες. Στη γραμμική αλυσίδα υπάρχουν διακλαδώσεις ανά 20 έως 30 γλυκόζες. Στις διακλαδώσεις, οι γλυκόζες συνδέονται με  $\alpha$ -1,6 γλυκοζιτικούς δεσμούς, καθιστώντας την αμυλοπηκτίνη ένα πολυδιακλαδισμένο πολυμερές με δομή δέντρου και σύνθετη μοριακή αρχιτεκτονική (Bertoft, 2018).

Όπως παρατηρούμε και στο Σχήμα 6, η συγκεκριμένη αρχιτεκτονική μπορεί να διαφέρει σημαντικά ως προς τη θέση και το μήκος των διακλαδώσεων μεταξύ των διαφορετικών τύπων αμύλου. Η κάθε μία από αυτές τις αλυσίδες απαρτίζεται από 10 έως και πάνω από 100 μονάδες γλυκόζης, οι οποίες σε διάταξη ζεύγους σχηματίζουν διπλές έλικες, καθορίζοντας, με αυτό τον τρόπο, την κρυσταλλικότητα της δομής του αμύλου (Copeland et al., 2009). Η αμυλοπηκτίνη βρίσκεται στο εξωτερικό περίβλημα του κόκκου του αμύλου, διογκώνεται στο νερό και με θέρμανση δίνει την αμυλόκολλα.



Σχήμα 6: Τμήμα μορίου αμυλοπηκτίνης, Πηγή: Wikipedia

### 3.2.2. Κρυσταλλική δομή αμύλου

Η ιδιαίτερη διάταξη και ο προσανατολισμός των πολυμερών μέσα στους κόκκους αμύλου δημιουργούν εναλλασσόμενες:

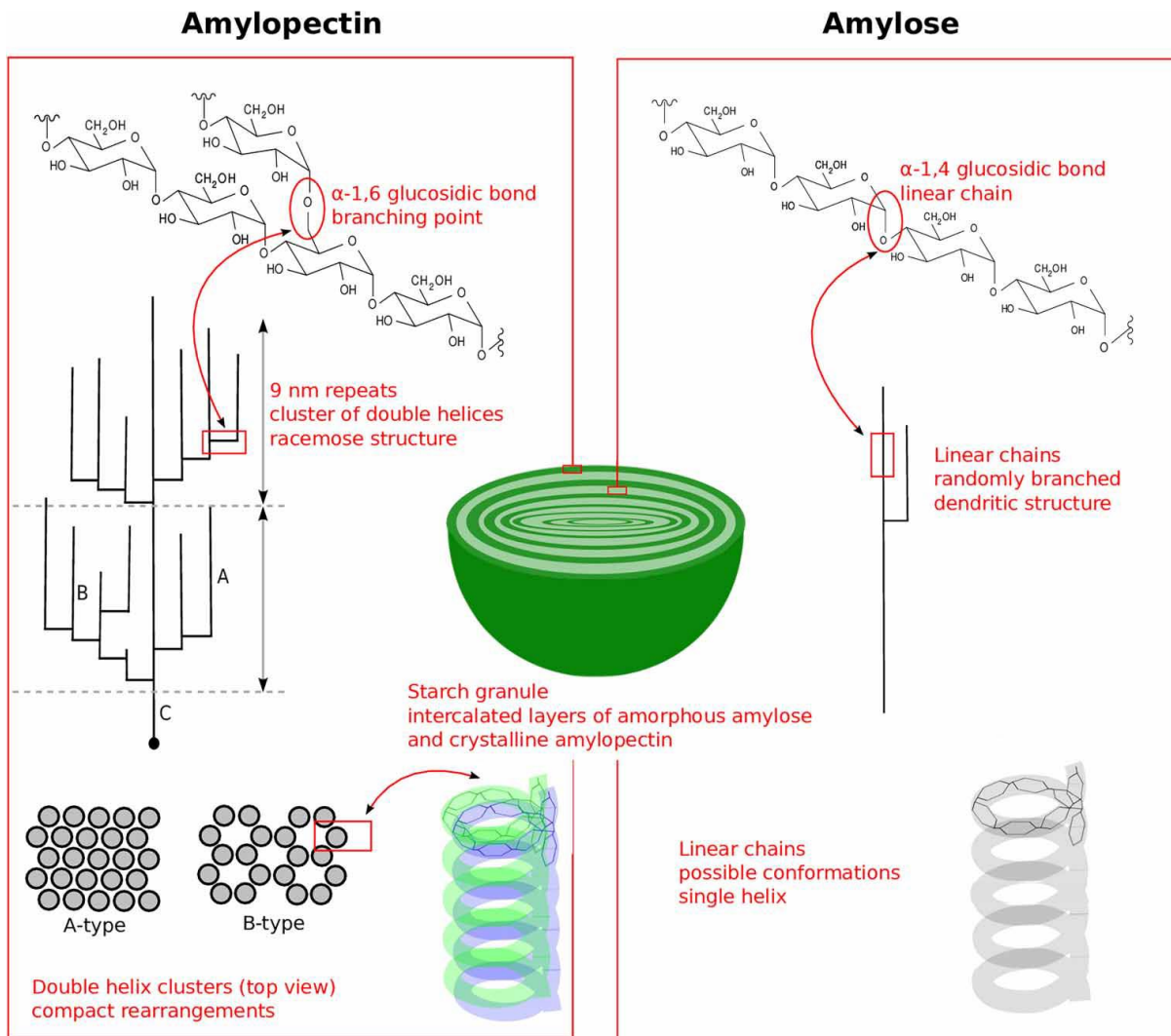
- Κρυσταλλικές περιοχές (amylopectin clusters)
- Άμορφες περιοχές (amylose chains)

Οι κόκκοι έχουν στρωματοποιημένη δομή, η οποία μπορεί να παρατηρηθεί εύκολα μέσω

μικροσκοπίου. Πολλαπλά ομόκεντρα στρώματα αυξανόμενης διαμέτρου, των επονομαζόμενων δακτυλίων ανάπτυξης (growth rings), εκτείνονται από το κέντρο έναρξης (hilum) προς την επιφάνεια των κόκκων. Οι δακτύλιοι ανάπτυξης έχουν συνήθως πάχος από 120 έως 400 nm και θεωρείται ότι αντιπροσωπεύουν τις ημερήσιες διακυμάνσεις στην εναπόθεση του αμύλου στους αποθηκευτικούς ιστούς (Gallant et al., 1997). Οι ομόκεντροι δακτύλιοι ανάπτυξης περιέχουν εναλλασσόμενες κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές (lamellae) υψηλότερης και χαμηλότερης πυκνότητας, αντίστοιχα. Κάθε κρυσταλλικός δακτύλιος ανάπτυξης, σε αντίθεση με την παρεμβαλλόμενη άμορφη στιβάδα, εμφανίζει μια πυκνά διατεταγμένη και οργανωμένη δομή αμυλοπηκτίνης με εσωτερικές επαναλήψεις έκτασης 9 nm (Jenkins et al., 1993), οι οποίες προκύπτουν από μια συμπαγή διάταξη διπλών ελίκων που σχηματίζονται μεταξύ α-1,4 αλυσίδων. Η κρυσταλλική δομή του αμυλόκοκκου παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.

Οι εναλλασσόμενες κρυσταλλικές και άμορφες στρώσεις (lamellae) οργανώνονται σε μεγαλύτερες σφαιροειδείς δομές, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως «πακέτα» (blockets) με διάμετρο από 20 έως 500nm, ανάλογα με τη βοτανική προέλευση του αμύλου (Gallant et al., 1997).

Ο σχηματισμός διπλών ελίκων είναι μια φυσική σταθεροποίηση γειτονικών αλυσίδων και δεν καταλύεται από ένζυμα. Εμφανίζεται μεταξύ αλυσίδων τουλάχιστον 9 μορίων γλυκόζης και ευθύνεται για την κρυσταλλική δομή των δακτυλίων ανάπτυξης. Σύμφωνα με ορισμένες εκτιμήσεις, οι διπλές έλικες συμπεριφέρονται ως υγροί κρύσταλλοι βιοπολυμερούς. Η έκταση της κρυσταλλικότητας των φυσικών κόκκων αμύλου κυμαίνεται από 15% για άμυλα υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη έως και 45-50% για τα κηρώδη άμυλα (Copeland et al., 2009).



Εικόνα 2: Κρυσταλλική δομή αμυλόκοκκου, Πηγή: Raguin et al., 2017

### 3.2.3. Λιπίδια και φωσφολιπίδια

Τα λιπίδια υπάρχουν στα φυσιολογικά άμυλα δημητριακών ως δευτερεύον συστατικό (<1,5%). Τα ριζώδη, κονδυλώδη και κηρώδη άμυλα περιέχουν μικρά λιπίδια και μη ανιχνεύσιμα φωσφολιπίδια (Lim et al., 1994). Στα άμυλα δημητριακών, η περιεκτικότητα σε λιπίδια σχετίζεται θετικά με την περιεκτικότητα σε αμυλόζη (Morrison, 1995). Τα λιπίδια που υπάρχουν σε άμυλα διαφόρων βοτανικών πηγών έχουν διαφορετική σύνθεση. Για παράδειγμα, το άμυλο αραβοσίτου περιέχει κυρίως ελεύθερα λιπαρά οξέα, τριγλυκερίδια και μικρά φωσφολιπίδια, το άμυλο ρυζιού περιέχει μεγάλο ποσοστό φωσφολιπιδίων και μερικά ελεύθερα λιπαρά οξέα, και τα άμυλα σίτου, κριθαριού και σίκαλης περιέχουν κυρίως φωσφολιπίδια (Lim et al., 1994).

#### **3.2.4. Πρωτεΐνες**

Οι πρωτεΐνες είναι επίσης ένα δευτερεύον συστατικό των κόκκων αμύλου, με περιεκτικότητα περίπου 0,06-0,4% (Debet et al., 2006). Ορισμένες πρωτεΐνες απορροφώνται πάνω στην επιφάνεια του κόκκου και έτσι μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν μέσω της πλύσης με ένα υδατικό διάλυμα δωδεκυλθειικού νατρίου (Bancel et al., 2010). Οι επιφανειακές πρωτεΐνες του αμύλου σίτου και αραβοσίτου έχουν σημαντικό ρόλο στον περιορισμό της διόγκωσης των κόκκων αμύλου κατά τη διάρκεια της επικόλλησης (Debet et al., 2006). Ορισμένες πρωτεΐνες βρίσκονται στο εσωτερικό μέρος κάποιων κόκκων αμύλου, που περιλαμβάνουν μια διαφορετική ομάδα πρωτεϊνών με διαφορετικές βιολογικές λειτουργίες. Ενδεικτικά αναφέρουμε τα βιοσυνθετικά ένζυμα αμύλου και τα ένζυμα αποικοδόμησης αμύλου (Bancel et al., 2010).

#### **3.3. Ρεολογικές παράμετροι πηκτών αμύλου**

Ο σχεδιασμός νέων τροφίμων αποτελεί ένα σημαντικό στόχο στη βιομηχανία τροφίμων. Η βελτίωση ή ο έλεγχος της δομής των τροφίμων οδηγεί σε προϊόντα με βελτιωμένες λειτουργικότητες, π.χ. έτοιμα προς βρώση τρόφιμα, μαλακές ή σκληρές γέλες κ.α. (Funami, 2011). Η τροποποίηση της υφής μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων υδροκολλοειδών τα οποία δεσμεύουν μεγάλες ποσότητες νερού, ελέγχοντας με τον τρόπο αυτό την δομή και υφή. Τα άμυλα ανήκουν στην ίδια κατηγορία με τα υδροκολλοειδή, αν και χρησιμοποιούνται σε μία μεγάλη ποικιλία τροφίμων ως πρώτη ύλη ή ως πρόσθετο. Τα άμυλα ενδέχεται να διαφέρουν ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε αμυλόζη η οποία εξαρτάται από την προέλευση του αμύλου, ή να έχουν υποστεί τροποποίηση της δομής τους (Mandala, 2012). Ο έλεγχος της υφής στα τρόφιμα με ορισμένα συστατικά, μπορεί να επιτευχθεί μέσω ιξωδοελαστικών μετρήσεων σε αυτά τα υδατανθρακικά μίγματα σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

##### **3.3.1. Το άμυλο υπό θέρμανση**

Οι δυναμικές ρεολογικές δοκιμές επιτρέπουν τη συνεχή μέτρηση των δυναμικών παραγόντων κατά τη διάρκεια σάρωσης της συχνότητας και της θερμοκρασίας σε ένα εναιώρημα αμύλου. Οι ρεολογικές ιδιότητες των αμύλων διαφέρουν εξαιτίας της διαφορετικής σύστασής τους και της διαφορετικής μορφολογίας των αμυλόκοκκων. Επιπλέον, η ταυτοποίηση της πηγής των αμύλων είναι απαραίτητη προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή λειτουργικότητα και οι μοναδικές ιδιότητες (Duxbury, 1989).



### **3.3.2. Δυναμική ρεολογία και ζελατινοποίηση**

Κατά το πρώτο στάδιο θέρμανσης, οι αμυλόκοκκοι διογκώνονται. Διαλυτά μόρια πολυμερούς εξέρχονται από τους διογκωμένους αμυλόκοκκους, με τις ρεολογικές ιδιότητες όπως οι συντελεστές  $G'$  και  $G''$  να εμφανίζουν τις μέγιστες τιμές. Μία απότομη αύξηση στο συντελεστή αποθήκευση  $G'$  μπορεί να προκληθεί στους 60-80°C (Ahmed et al., 2008), εξαιτίας του σχηματισμού ενός τρισδιάστατου δικτύου τζελ που αναπτύχθηκε με την προκύπτουσα αμυλόζη και ενισχυόμενη από ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διογκωμένων σωματιδίων αμύλου.

Όσον αφορά τη βοτανική τους πηγή, μεταξύ των φυσικών αμύλων (αραβοσίτου, ρυζιού, σίτου και πατάτας), τα άμυλα πατάτας παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα διόγκωσης και ιξωδοελαστικές τιμές. Επιπλέον, οι αμυλόκοκκοι της πατάτας είναι οι μεγαλύτεροι σε μέγεθος (<110 $\mu\text{m}$ ), ακολουθούμενοι από τα άμυλα σίτου (<30 $\mu\text{m}$ ), αραβόσιτου (<25 $\mu\text{m}$ ) και ρυζιού (<20 $\mu\text{m}$ ) (Hoover, 2001). Οι μεγάλοι και κυβοειδείς κόκκοι στο άμυλο πατάτας παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές συντελεστών  $G'$  και  $G''$ , καθώς και χαμηλότερη τιμή εφαπτομένης  $\delta$  σε σχέση με τους μικρούς και ωοειδείς κόκκους (Singh et al., 2001). Επιπρόσθετα, το άμυλο πατάτας παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές  $G'$  και  $G''$ , καθώς και χαμηλότερη τιμή εφαπτομένης  $\delta$  έναντι των υπόλοιπων αμύλων κατά τον κύκλο θέρμανσης.

### **3.3.3. Ιξωδοελαστικές ιδιότητες και ιδιότητες επικόλλησης**

Μετά τη ζελατινοποίηση ακολουθεί η διαδικασία της επικόλλησης. Καθώς η θέρμανση συνεχίζεται, οι κόκκοι διογκώνονται μέχρι που τελικά διαταράσσονται. Στη συνέχεια δημιουργείται μία ζεστή πάστα αποτελούμενη από διογκωμένους κόκκους, τμήματα των κόκκων και διαλυτά συστατικά. Η προέλευση του αμύλου, η περιεκτικότητα σε νερό, η θερμοκρασία και η διάτμηση κατά την θέρμανση, καθορίζουν την συνοχή της πάστας αυτής. Το δίκτυο που δημιουργείται περιλαμβάνει διαλυμένα πολυμερή αμύλου (αμυλόζη και αμυλοπηκτίνη) και μία μη συνεχή φάση διογκωμένων κόκκων (Mandala, 2012).

Από ρεολογική σκοπιά, μία τιμή κορυφής για το ιξώδες και τους συντελεστές  $G'$  και  $G''$  προκύπτει από την μέγιστη διόγκωση των κόκκων. Μία σταθεροποίηση στις τιμές των παραπάνω συντελεστών μπορεί να συμβεί (κυρίως στους 80-85°C), εξαιτίας της μη αναστρέψιμης διόγκωσης και της διαλυτοποίησης της αμυλόζης (Ahmed et al., 2008). Η σταθεροποίηση αυτή ακολουθείται από μία απότομη πτώση του συντελεστή  $G'$  υπό εκτεταμένη θέρμανση και διάτμηση και χρόνο. Η

μείωση του G 'υποδηλώνει τη διαταραχή της δομής του πηκτώματος λόγω της τήξης των κρυσταλλικών περιοχών ή από τον διαχωρισμό των μορίων της αμυλοπηκτικής στα διογκωμένα σωματίδια τα οποία γίνονται πιο μαλακά (Tsai et al., 1997).

### **3.3.4. Ιδιότητες αναδιαμόρφωσης και ιξωδοελαστικές ιδιότητες**

Η πρώτη φάση της αναδιαμόρφωσης (retrogradation) ξεκινάει καθώς η πάστα κρύνει με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ζωνών σύνδεσης μεταξύ των μορίων αμυλόζης που προσδίδει ένα ελαστικό πήκτωμα. Αυτή η φάση μπορεί να διαρκέσει έως και 48 ώρες. Η δεύτερη φάση της αναδιαμόρφωσης περιλαμβάνει αλλαγές της αμυλοπηκτικής, και είναι μία πιο αργή διαδικασία που μπορεί να συνεχιστεί ακόμη και για αρκετές εβδομάδες ανάλογα με τη θερμοκρασία αποθήκευσης. Και οι δύο συντελεστές  $G'$  και  $G''$  αυξάνονται κατά την ψύξη και κατά τη διάρκεια βραχείας αποθήκευσης υποδεικνύοντας ότι τα πηκτώματα γίνονται πιο σφιχτά.

### **3.4. Άμυλα διαφορετικής φυτικής προέλευσης**

Το καλαμπόκι, το σιτάρι και η πατάτα είναι οι κύριες πηγές των αμύλων, τα οποία διαφέρουν σημαντικά ως προς τη σύσταση, τη μορφολογία, τις θερμικές και ρεολογικές ιδιότητές τους, καθώς ως προς τις ιδιότητες αναδιαμόρφωσής<sup>2</sup> τους. Τα άμυλα των δημητριακών περιέχουν σημαντική ποσότητα φωσφολιπιδίων, ενώ το άμυλο πατάτας είναι πλούσιο σε εστεροποιημένο φώσφορο (Schoch, 1942). Το άμυλο πατάτας εμφανίζει μεγαλύτερη ικανότητα διόγκωσης, διαλυτότητα, πολικότητα πάστας και ιξώδες από το άμυλο σίτου ή καλαμποκιού (Madsen et al., 1996). Επιπρόσθετα, ως προς τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους (σχήμα και μέγεθος), παρατηρούμε σημαντικές διαφορές καθώς οι αμυλόκοκκοι της πατάτας έχουν λεία επιφάνεια, οβάλ και ακανόνιστο ή κυβοειδές σχήμα, ενώ οι αμυλόκοκκοι του καλαμποκιού και σίτου είναι γωνιακοί, πενταγωνικοί, σφαιρικοί και φακοειδείς αντίστοιχα. Επίσης, οι αμυλόκοκκοι της πατάτας είναι

---

<sup>2</sup> Μετά από παρατεταμένη αποθήκευση και ψύξη του ζελατινοποιημένου αμύλου, τα άμορφα μόρια του, εντός του υδάτινου μέσου, σχηματίζουν κρυσταλλική δομή διπλής έλικας και χάνουν την ικανότητα συγκράτησης ύδατος. Με το πέρασμα του χρόνου επέρχεται απώλεια υγρασίας και το άμυλο βαθμιαία αναδιατάσσεται σε κανονική διάταξη με μεγάλο βαθμό κανονικότητας, δηλαδή επανέρχεται μερικώς η κρυσταλλική δομή του. Αυτή η μετάβαση-επανακρυστάλλωση ονομάζεται αναδιαμόρφωση του αμύλου, φαινόμενο το οποίο παρατηρείται στο μαγαγιατεμένο ψωμί και στη συναίρεση των σαλτσών και έχει ως αποτέλεσμα τη σκλήρυνση της δομής του παρασκευάσματος, το οποίο στην περίπτωση του άρτου, χάνει τη φρεσκάδα του (μπαγιάτεμα). Είναι μη επιθυμητό φαινόμενο για κάποια προϊόντα τροφίμων, όπως το ψωμί και διάφορα είδη πουτίγκας διότι προκαλεί διάρρηξη της δομής και συναίρεση, μειώνοντας τη διάρκεια ζωής αυτών των προϊόντων (βλ. Τρόφιμα από σιτηρά, Κεφαλάς Σ.Π. (2009), Χημεία-Βιοχημεία-Τεχνολογία, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Άγιος-Σάββας Δ. Γαρταγάνης, 2, 48(α), 46(β), 54(γ), 49-50(δ), 50-52(ε)).

μεγαλύτεροι σε μέγεθος (<110 $\mu\text{m}$ ), ακολουθούμενοι από τους κόκκους σιταριού (<30 $\mu\text{m}$ ) και καλαμποκιού (<25 $\mu\text{m}$ ) (Singh et al., 2003).

Οι θερμοκρασίες ζελατινοποίησης<sup>3</sup> ( $T_o$ : έναρξης,  $T_p$ : κορυφής,  $T_c$ : τελικής) και οι ενθαλπίες ζελατινοποίησης ( $\Delta H_{gel}$ ) των αμύλων διαφορετική φυτικής προέλευσης διαφέρουν επίσης σημαντικά<sup>4</sup>. Το άμυλο καλαμποκιού παρουσιάζει γενικά μεγαλύτερες θερμοκρασίες μετάβασης σε σχέση με τα άμυλα σιταριού και πατάτας, τα οποία έχουν και τις μεγαλύτερες τιμές  $\Delta H_{gel}$  (Krueger et al., 1987). Επιπλέον, το άμυλο πατάτας δείχνει υψηλότερη τάση προς αναδιαμόρφωση συγκριτικά με τα υπόλοιπα άμυλα δημητριακών. Οι ρεολογικές ιδιότητες, όπως ο συντελεστής αποθήκευσης ( $G'$ ) και ο συντελεστής απώλειας ( $G''$ ) των διαφορετικών αμύλων, αυξάνονται μέχρι μία μέγιστη τιμή και μετά μειώνονται κατά τη διάρκεια της θέρμανσής τους. Το άμυλο πατάτας παρουσιάζει μεγαλύτερες κορυφές  $G'$  και  $G''$  και χαμηλότερη τιμή εφαπτομένης  $\delta$  ( $\tan\delta$ ), από το άμυλο καλαμποκιού και σιταριού κατά τον κύκλο θέρμανσης (Singh et al., 2003).

### 3.4.1. Άμυλο αραβοσίτου – Corn starch

Το καλαμπόκι (*Zea mays*) προέρχεται από την κεντρική Αμερική και είναι καρπός προσαρμοσμένος σε διάφορα κλίματα. Το αλεύρι αραβοσίτου αποτελείται από το ενδοσπέρμιο το οποίο γενικά περιέχει 75-87% άμυλο και 6-8% πρωτεΐνη (Shukla et al., 2001). Οι αμυλόκοκκοι έχουν μέγεθος από 5 έως 25  $\mu\text{m}$  και έχουν στρογγυλό και πολυγωνικό σχήμα.

Το άμυλο που προέρχεται από τον αραβόσιτο είναι ένα πολύτιμο συστατικό για τη βιομηχανία τροφίμων καθώς χρησιμοποιείται ευρέως ως πυκνωτικό μέσο, πηκτωματογόνος και διογκωτικός παράγοντας, και ως παράγοντας για την ενίσχυση της συγκράτησης ύδατος (Singh et al., 2003). Στην Ινδία, το καλαμπόκι έχει γίνει το τρίτο σημαντικότερο σιτηρό μετά το σιτάρι και το ρύζι (FAO, 2004). Σχετικά με την αναλογία αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης, το καλαμπόκι παρουσιάζει κανονικά αναλογία 1:3. Η αναλογία αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα των φυσικών ιδιοτήτων του αμύλου. Ειδικές ποικιλίες καλαμποκιού που παράγουν άμυλο με διάφορες αναλογίες

---

<sup>3</sup> Μια από τις κυριότερες ιδιότητες του αμύλου είναι η ζελατινοποίηση, όπου ένα αιώρημα αμύλου όταν θερμανθεί σε νερό ορισμένης θερμοκρασίας (56-60 °C) το νερό εισδύει στα μόρια της αμυλόζης και της αμυλοπηκτίνης με αποτέλεσμα την απότομη αύξηση του ιξώδους και τη μετατροπή του αιωρήματος σε γέλη (gel). Το φαινόμενο αυτό έχει σημασία στην αρτοποιία, διότι κατά το ψήσιμο (ειδικότερα στα πρώτα στάδια του κλιβανισμού) το άμυλο ζελατινοποιείται (Brown, W. H. Poon, T. (2005), Introduction to organic chemistry (3<sup>rd</sup> edition).

<sup>3</sup> Βλ. Επεξεργασία ανθεκτικού αμύλου με σκοπό τη χρήση του ως φορέα ενθυλάκωσης, Δέσποινα Ι. Καπαμά, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2019.

<sup>4</sup> Βλ. Επεξεργασία ανθεκτικού αμύλου με σκοπό τη χρήση του ως φορέα ενθυλάκωσης, Δέσποινα Ι. Καπαμά, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2019.

αμυλόζης και αμυλοπηκτικής καλλιεργούνται για να παράγουν αυτά τα άμυλα (Scott et al., 2019). Το άμυλο αραβοσίτου είναι παρόμοιο με τα άμυλα των υπόλοιπων δημητριακών και, σε συγκεκριμένες ιδιότητες, παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με τα γενετικά στενά συγγενικά άμυλα του σόργου και του κεχριού. Η υψηλότερη θερμοκρασία ανάπτυξης για το καλαμπόκι έχει ως επακόλουθο τη μείωση του περιεχομένου της αμυλόζης και, κατ' επέκταση, του ποσοστού των μικρών γραμμικών αλυσίδων της αμυλοπηκτικής (Lu et al., 1996). Επομένως, τα χαρακτηριστικά του αμύλου τόσο σε επίπεδο μοριακής δομής όσο και σε επίπεδο κόκκων, ποικίλουν εντός των διαφορετικών πυρήνων, καθώς επίσης και μεταξύ των γονότυπων καλαμποκιού που αναπτύσσονται στο περιβάλλον.

### 3.4.2. Άμυλο σίτου – Wheat starch

Το άμυλο αποτελεί τον κύριο υδατάνθρακα στο ενδοσπέρμιο των σπόρων σιταριού και χρησιμεύει ως πολυλειτουργικό συστατικό για τις βιομηχανίες τροφίμων (Li et al., 2008). Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης κόκκων, το άμυλο εναποτίθεται στο ενδοσπέρμιο ως διακριτά ημικρυσταλλικά συσσωματώματα γνωστά ως κόκκοι αμύλου (Paul, 1997). Είναι ευρέως αναγνωρισμένο ότι στους ώριμους σπόρους του σιταριού το άμυλο εναποτίθεται σε δύο ξεχωριστούς τύπους κόκκων:

1. κόκκοι τύπου Α με διάμετρο  $> 9,9$  mm και
2. κόκκοι τύπου Β με διάμετρο  $< 9,9$  mm (Soulaka et al., 1985)

Αυτοί οι δύο τύποι κόκκων αμύλου δεν περιορίζονται μόνο στο σιτάρι. Οι Dundar et al., (2009) απέδειξαν ότι το άμυλο της πατάτας περιλαμβάνει επίσης μεγαλύτερους και μικρότερους κόκκους αμύλου. Οι μεγάλοι, φακοειδείς κόκκοι τύπου Α και οι μικροί σφαιρικοί κόκκοι τύπου Β έχουν διαφορετικές φυσικές, χημικές και λειτουργικές ιδιότητες (Ellis et al., 1998).

Κατά τη διερεύνηση της κατανομής του μεγέθους των κόκκων αμύλου, οι οποίοι προήλθαν από επτά ποικιλίες σιταριού σε διαφορετικές συγκεντρώσεις νερού, παρατηρήθηκε ότι η διάμετρος των κόκκων αμύλου κυμαινόταν από 0,37 έως 52,6 mm στους ώριμους κόκκους (Dai et al., 2009). Αυτές οι διαφορές έχουν ως αποτέλεσμα οι δύο τύποι κόκκων αμύλου να βρίσκουν διαφορετικές εφαρμογές στις βιομηχανικές εφαρμογές των τροφίμων. Οι Soh et al., (2006), κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε κόκκους τύπου Β αύξησε την απορρόφηση νερού, σύμφωνα με το φαρινογράφημα<sup>5</sup>, και βελτίωσε την ποιότητα των ζυμαρικών.

---

<sup>5</sup> Το φαρινογράφημα μετρά συγκεκριμένες ιδιότητες του αλευριού. Αναπτύχθηκε και κυκλοφόρησε το 1928. Είναι ένα εργαλείο που χρησιμοποιείται για την μέτρηση της διάτμησης (shear) και τους ιξώδους (viscosity) ενός μίγματος

### 3.4.3. Άμυλο πατάτας – Potato starch

Η πατάτα αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες τροφές του ανθρώπου. Οι κόνδυλοί της, πλούσιοι σε άμυλο, είναι άριστη τροφή για τον άνθρωπο και για τα ζώα. Το άμυλο πατάτας μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα τρόφιμα και άλλες βιομηχανικές εφαρμογές ως πυκνωτικό μέσο, σταθεροποιητής, διογκωτικός παράγοντας συγκράτησης νερού κ.α., (Singh et al., 2016). Ωστόσο, ορισμένοι περιορισμοί όπως η χαμηλή αντοχή στη διάτμηση και η μεγάλη τάση προς αναδιαμόρφωση περιορίζουν τη χρήση του σε ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές τροφίμων.

Το άμυλο πατάτας παρουσιάζει διαφορετική δομή και σύνθεση κόκκων σε σχέση με τα άμυλα δημητριακών. Το μέγεθος των κόκκων διαφέρει σημαντικά μεταξύ των αμύλων και κυμαίνεται από 1 έως 110 μm (Hoover, 2001). Το μέσο μέγεθος αμυλόκοκκων στην πατάτα κυμαίνεται από 1 έως 20 μm για τους μικρούς κόκκους και από 20 έως 110 μm για τους μεγάλους. Οι μικροί κόκκοι αμύλου έχουν σχήμα σφαιρικό ή οβάλ, ενώ οι μεγάλοι έχουν γενικά ελλειψοειδές έως κυβοειδές ή ακανόνιστο σχήμα (Singh et al., 2016).

Συνήθως, το άμυλο εξάγεται από συγκεκριμένες ποικιλίες πατάτας, οι οποίες είναι υψηλής περιεκτικότητας αμύλου. Εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητας σε νερό, τα εργοστάσια που επεξεργάζονται το άμυλο βρίσκονται κοντά στα χωράφια πατάτας, σε αντίθεση με τα εργοστάσια που παράγουν άμυλο από δημητριακά, το οποίο μπορεί να εξαχθεί από ξηρούς πυρήνες (Semeijn et al., 2018).

Τα άμυλα πατάτας και τα παράγωγά τους βρίσκουν πολλές εφαρμογές στο πεδίο της υφής των τροφίμων. Σχηματίζουν σχετικά ισχυρές πάστες με υψηλό ιξώδες. Έχουν υψηλή ικανότητα δέσμευσης, χαμηλή θερμοκρασία ζελατινοποίησης και υψηλή τάση για τον σχηματισμό πηκτωμάτων. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά, καθιστούν το άμυλο πατάτας ιδιαίτερα κατάλληλο για χρήση σε σούπες, γλυκά, γεμίσεις κ.α. (Joly et al., 2009; Buwalda, 2014). Μια άλλη γνωστή εφαρμογή είναι η προσθήκη αμύλου πατάτας στα εξωθημένα σνακ, προϊόντα στα οποία η ισορροπία μεταξύ τραγανού και αφράτου είναι λεπτή (Van der Sman et al., 2013).

---

νερού και αλευριού. Η κύρια μονάδα μέτρησης ενός φαρινογραφήματος είναι η μονάδα Brabender, μία αυθαίρετη μονάδα μέτρησης του ιξώδους ενός μίγματος (βλ. Starch in Food: Structure, Function and Applications, Eliasson, Ann-Charlotte, 2004).

### 3.5. Ιδιότητες αμύλου

Τα άμυλα που προέρχονται από διαφορετικές βοτανικές πηγές διαθέτουν διαφορετικές λειτουργικές ιδιότητες και, κατ' επέκταση, έχουν πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων. Τα άμυλα, μετά από κατάλληλη τροποποίησή τους μέσω χημικών, φυσικών ή/και ενζυμικών μεθόδων, μπορούν να τύχουν περαιτέρω εφαρμογών. Για παράδειγμα, στη βιομηχανία τροφίμων το άμυλο χρησιμοποιείται συνήθως ως πυκνωτικό μέσο, πηκτωματογόνος παράγοντας, σταθεροποιητής, γαλακτωματοποιητής, αντικαταστάτης λίπους, παράγοντας ενθυλάκωσης, καθώς και ως αντιπηκτικός παράγοντας (Ai et al., 2016; Bai et al., 2011). Οι εφαρμογές αυτές του αμύλου είναι αποτέλεσμα του μετασχηματισμού του αμύλου από ημικρυσταλλικούς κόκκους σε μία άμορφη κατάσταση, μία διαδικασία κατά την οποία λαμβάνουν χώρα τα παρακάτω:

- απώλεια της φυσικής κρυσταλλικής δομής του (ζελατινοποίηση)
- δημιουργία μιας πάστας μετά την απορρόφηση νερού και την ανάπτυξη ιξώδους (επικόλληση)
- σχηματισμός μιας γέλης μετά το σχηματισμό δικτύου (πηκτωματοποίηση), και
- ανακρυστάλλωση προκειμένου να έχει μια αδιάλυτη και συσσωματωμένη δομή (αναδιαμόρφωση).

#### 3.5.1. Ζελατινοποίηση

Κατά τη διαδικασία της προσθήκης νερού στο άμυλο παρατηρείται ότι το νερό κατανέμεται κυρίως στην άμορφη περιοχή των κόκκων αμύλου. Επιπλέον, σε θερμοκρασία δωματίου, οι κόκκοι των φυσικών αμύλων μπορούν να απορροφήσουν περίπου το 30% (κ.β.) της συνολικής υγρασίας. Η θέρμανση του παραπάνω μίγματος αμύλου και νερού πάνω από μία κρίσιμη θερμοκρασία οδηγεί το άμυλο σε μια μη αναστρέψιμη διαδικασία, γνωστή ως ζελατινοποίηση. Κατά τη ζελατινοποίηση σε θερμοκρασίες μεταξύ 60°C και 80°C, παρατηρούνται διάφορες αλλαγές, όπως η διόγκωση κόκκων, η απορρόφηση νερού, καθώς και η απώλεια κρυσταλλικότητας των μορίων, τα οποία μεταλλάσσονται σε μία άμορφη ύλη (Donald, 2014). Παρά το γεγονός ότι αναφερόμαστε στη θερμοκρασία ζελατινοποίησης, στην πραγματικότητα το φαινόμενο αυτό συμβαίνει σε ένα εύρος θερμοκρασίας περίπου δέκα βαθμών Κελσίου, όπως απεικονίζεται και στον πίνακα 2 (BeMiller et al., 1996).

	Κοινό άμυλο αραβοσίτου	Άμυλο αραβοσίτου υψηλής συγκέντρωσης σε αμυλόζη	Άμυλο πατάτας	Άμυλο σίτου
Μέγεθος κόκκων (μm)	2-30	2-24	5-100	2-55
Αμυλόζη (%)	28	50-70	17	28
Θερμοκρασία ζελατινοποίησης	62-80	66-75	58-65	52-85

Πίνακας 2: Θερμοκρασία ζελατινοποίησης αμύλων διαφορετικής φυτικής προέλευσης, Πηγή: BeMiller et al., 2016

Κάθε είδος αμύλου χαρακτηρίζεται από τη θερμοκρασία ζελατινοποίησής του η οποία ενδέχεται να μεταβληθεί από τις συνθήκες επεξεργασίας καθώς και τη σύνθεση του τροφίμου. Οι παράγοντες οι οποίοι μπορούν να επηρεάσουν τη θερμοκρασία ζελατινοποίησης είναι το pH, ο ρυθμός θέρμανσης ( $dQ/dt$ ), και η παρουσία σακχάρων και λιπών.

Οι θερμοκρασίες και οι ενθαλπίες των ενδόθερμων ζελατινοποίησης διαφοροποιούνται μεταξύ των αμύλων διαφορετικής φυτικής προέλευσης. Οι διαφορές στις θερμοκρασίες μετάβασης των διαφορετικών αμύλων μπορεί να οφείλονται στη διαφορά του βαθμού κρυσταλλικότητας. Συγκεκριμένα, οι Barichello et al., (1990) αναφέρουν ότι οι υψηλές θερμοκρασίες μετάβασης είναι αποτέλεσμα του υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας, ο οποίος παρέχει δομική σταθερότητα και καθιστά τον κόκκο πιο ανθεκτικό έναντι της ζελατινοποίησης.

### 3.5.1.1. Ζελατινοποίηση αμύλου αραβοσίτου

Οι Bagley et al. (1982), έδειξαν ότι οι αμυλόκοκκοι διογκώνονται κατά την θέρμανση υπό την παρουσία νερού, ενώ η μορφολογία τους παίζει σημαντικό ρόλο στη ρεολογική συμπεριφορά των διασπορών αμύλου (Bagley et al., 1982). Στην μελέτη των Ratnayake et al. (2006), οι ερευνητές έδειξαν ότι κατά τη θέρμανση σε νερό, οι κόκκοι αμύλου αραβοσίτου παρέμειναν άθικτοι στους 50°C, ενώ η πλήρης διάρρηξη των κόκκων και ο σχηματισμός ζελατινοποιημένου διαλύματος εμφανίστηκε σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 70°C. Οι Li et al. (2015) διαπίστωσαν ότι κατά την ανάλυση δειγμάτων αμύλου με διαφορεική θερμιδομετρία σάρωσης, η ενθαλπία των δειγμάτων μειώθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του αμύλου αραβοσίτου.

### 3.5.1.2. Ζελατινοποίηση αμύλου σίτου

Σε πρώτη φάση, η διαδικασία ζελατινοποίησης ξεκινά από τον πυρήνα και, σε δεύτερη φάση, εξαπλώνεται γρήγορα σε όλο τον κόκκο. Ειδικότερα, η ζελατινοποίηση εμφανίζεται αρχικά στην άμορφη περιοχή, καθώς ευνοείται από τους εκεί υπάρχοντες αδύναμους δεσμούς υδρογόνου, και, στη συνέχεια, επεκτείνεται στην κρυσταλλική περιοχή. Η παρουσία αμυλόζης μειώνει τόσο το σημείο τήξης στην κρυσταλλική περιοχή, όσο και την ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για την έναρξη της ζελατινοποίησης. Η διαδικασία αυτή (της ζελατινοποίησης) συνοδεύεται από μεταβολές στις θερμοκρασίες μετάβασης και ενθαλπίες ζελατινοποίησης στην πηκτή, μέτρα τα οποία είναι χαρακτηριστικά για κάθε είδος. Υψηλές θερμοκρασίες μετάβασης αντιστοιχούν σε υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, σταθερότητας και αντίστασης της δομής των κόκκων στη ζελατινοποίηση (Tester et al., 2004).

Το άμυλο σίτου ζελατινοποιείται πάνω από δύο κρίσιμες θερμοκρασιακές περιοχές. Οι μεγάλοι κόκκοι αρχίζουν να ζελατινοποιούνται σε θερμοκρασίες λίγο πάνω από τους 50°C (52°C - 64°C), ανάλογα με την προέλευσή τους), ενώ οι μικροί κόκκοι ζελατινοποιούνται μόνο όταν η θερμοκρασία υπερβεί τους 80°C (80°C - 85°C). Αυτή είναι μια μοναδική ιδιότητα του αμύλου σίτου, καθώς δεν παρατηρείται σε άλλα φυσικά άμυλα (Jurga, 2000).

Η ζελατινοποίηση του αμύλου σίτου εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων όπως

- η πίεση και η θερμοκρασία,
- ο τύπος του αμύλου,
- η απουσία άλλων ουσιών όπως οργανικά οξέα, άλατα, ζύμες, λιπίδια και αμυλόζη,
- η αναλογία αμυλόζης-αμυλοπηκτίνης,
- το μέγεθος των κόκκων,
- το pH του διαλύματος, και
- η αναλογία αμύλου-νερού.

Το εύρος θερμοκρασίας εντός του οποίου συμβαίνει η διόγκωση και η ζελατινοποίηση του αμύλου εξαρτάται από την προέλευσή του. Η θερμοκρασία ζελατινοποίησης, ως χαρακτηριστική ιδιότητα του αμύλου που προέρχεται από διάφορα φυτά, χρησιμοποιείται για την ταυτοποίησή της. Οι διαφορές στη μοριακή δομή του αμύλου και στη δομή των κόκκων του ευθύνονται για τις διαφορετικές ιδιότητες του αμύλου διαφορετικής φυτικής προέλευσης (Gerits et al., 2015).



### 3.5.1.3. Ζελατινοποίηση αμύλου πατάτας

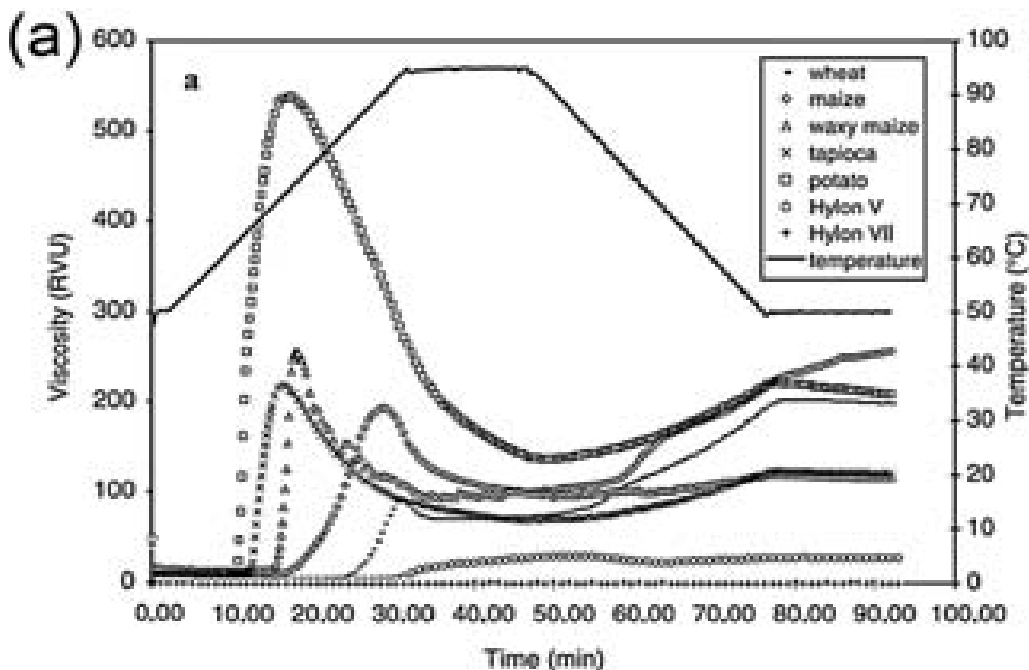
Έχει δειχθεί ότι, κατά την διαδικασία ζελατινοποίησης με απιονισμένο νερό, το άμυλο πατάτας είναι με διαφορά το άμυλο με το μεγαλύτερο ιξώδες από όλα τα άμυλα και, επίσης, έχει τη χαμηλότερη θερμοκρασία ζελατινοποίησης. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά αποδίδονται στις μοναδικές ενδογενείς φωσφορικές ομάδες του αμύλου πατάτας, οι οποίες, με τη σειρά τους, οδηγούν σε ισχυρή εξάρτηση του ιξώδους με την πολικότητα της διαλυμένης ουσίας (Evans et al., 1980). Σε περίπτωση προσθήκης δισθενών κατιόντων, όπως το ασβέστιο ή το μαγνήσιο, είναι πιθανόν να οδηγηθούμε σε «ημιδιασυνδεδεμένη» συμπεριφορά (Bergthaller et al., 1999), καθώς η γενικότερη παρουσία επιπλέον κατιόντων και ανιόντων παρεμποδίζει τη διαδικασία της ζελατινοποίησης (Oosten, 1982), αυξάνοντας τις θερμοκρασίες ζελατινοποίησης. Επιπρόσθετα, η διαδικασία της ζελατινοποίησης επηρεάζεται από την αναλογία αμυλόζης-αμυλοπηκτικής, την επεξεργασία του αμύλου, την ποσότητα νερού στο σύστημα, τις συνθήκες ανάπτυξης, αλλά και την ποικιλία και ωριμότητα της πατάτας (Fredriksson et al., 1998; Brunt et al., 2002). Μια ειδική περίπτωση προκύπτει όταν το άμυλο ταξινομείται σε μεγάλα και μικρά κοκκώδη κλάσματα, τα οποία έχουν διαφορετικές ιδιότητες ζελατινοποίησης από το μητρικό άμυλο (Semeijn et al., 2003).

### 3.5.2. Συγκόλληση (Starch pasting)

Όταν το ζελατινοποιημένο άμυλο θερμαίνεται συνεχώς σε περίσσεια νερού με συνεχή ανάδευση οι κόκκοι αμύλου διογκώνονται με αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους, ενώ, παράλληλα, ένα μέρος των μορίων αμύλου διασκορπίζονται στο υδατικό μέσο (Ai et al., 2018). Το φαινόμενο αυτό οδηγεί στη δημιουργία πηγμάτων αμύλου (starch paste). Η διόγκωση και διάρρηξη των κόκκων παράγει μία ιξώδη μάζα (πηκτή), η οποία αποτελείται αφενός από μία συνεχή μάζα διαλυτοποιημένης αμυλόζης ή/και αμυλοπηκτικής, και αφετέρου από μία ασυνεχή μάζα υπολειμμάτων κόκκων (BeMiller et al., 1996). Η αύξηση του ιξώδους του αμύλου σε αυτήν τη διαδικασία είναι γνωστή ως ιδιότητα συγκόλλησης του αμύλου, ιδιότητα η οποία συνήθως καθορίζεται μέσω ενός αμυλογράφου (π.χ. αμυλογράφος Brabender) και του αναλυτή ιξώδους Rapid Visco Analyzer (Debet et al., 2006), όπως φαίνεται στο σχήμα 7.

Είναι κοινά αποδεκτό ότι η αμυλοπηκτική είναι το κύριο συστατικό που ευθύνεται για τη δύναμη διόγκωσης του αμύλου και της μετέπειτα αύξησης του ιξώδους (Tester et al., 1990). Επομένως, τα κηρώδη άμυλα εμφανίζουν συνήθως υψηλότερη κορυφή ιξώδους συγκριτικά με τα φυσιολογικά και τα υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη άμυλα (Ai et al., 2018). Η αμυλόζη,

ειδικά υπό την παρουσία λιπιδίων, παρεμποδίζει την διόγκωση των κόκκων κατά το μαγείρεμα. Ως εκ τούτου, το σύμπλεγμα αμυλόζης-λιπιδίων αυξάνει την θερμοκρασία συγκόλλησης, ενώ παράλληλα μειώνει την κορυφή ιξώδους. Μεταξύ των φυσικών αμύλων των δημητριακών, το άμυλο σίτου έχει την μεγαλύτερη θερμοκρασία συγκόλλησης και την μικρότερη κορυφή ιξώδους, εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης σε φωσφολιπίδια, μία ομάδα πολικών λιπιδίων που μπορεί εύκολα να σχηματίζει σύμπλοκα εγκλεισμού με την αμυλόζη στο άμυλο (Debet et al., 2006).



Σχήμα 7: Προφίλ συγκόλλησης ορισμένων αμύλων, Πηγή: Debet et al., 2006

### 3.5.3. Σχηματισμός γέλης (Starch gelling)

Μετά την ψύξη και αποθήκευση μίας πάστας αμύλου περιεκτικότητας 5%-15% (κ.β.), οι διογκωμένοι κόκκοι αμύλου της πάστας γεμίζουν τον όγκο, παραμορφώνουν ο ένας τον άλλον, είναι προσκολλημένοι από την αμυλόζη η οποία εκλύεται από τους διογκωμένους κόκκους, και διατηρούν το σχήμα του καλουπιού προκειμένου να σχηματίσουν μία γέλη. Η διαφορά μεταξύ της γέλης και της πάστας είναι ότι η γέλη έχει καθορισμένο σχήμα χωρίς ρευστότητα (Belitz et al., 2009).

Για να διατηρηθεί ο όγκος των διογκωμένων αμυλόκοκκων, τα μόρια αμυλόζης και αμυλοπηκτικής πρέπει να αλληλεπιδράσουν ώστε να σχηματιστεί ένα δίκτυο που θα διατηρήσει την ακεραιότητα των διογκωμένων κόκκων, μέσω της συγκράτησης του νερού στο εσωτερικό

τους (Klucinec et al., 1999).

Τα άμυλα δημητριακών, μεταξύ των οποίων του αραβόσιτου, σίτου, ρυζιού και αρακά, είναι γνωστό ότι διατηρούν άκαμπτους τους διογκωμένους κόκκους και σχηματίζουν ισχυρές γέλες. Σε αντίθεση, τα κηρώδη άμυλα καθώς και τα άμυλα πατάτας και ταπιόκας αδυνατούν να σχηματίσουν γέλες, καθώς έχουν την τάση να διογκώνονται και διασκορπίζονται μετά το μαγείρεμα. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην απουσία αμυλόζης και ενδογενών λιπιδίων για να σχηματίζουν το σύμπλεγμα αμυλόζης-λιπιδίων (Ai et al., 2013).

Μετά την ανάμιξη με τα λιπίδια (π.χ. λεκιθίνη σόγιας, ολεϊκό και λινολεϊκό οξύ) πριν το μαγείρεμα, τα μίγματα αμύλου ταπιόκας και λιπιδίων μπορούν να αναπτύξουν γέλες (Ai et al., 2013). Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι το σχηματιζόμενο σύμπλεγμα αμυλόζης-λιπιδίων, ενισχύει τις μοριακές αλληλεπιδράσεις στους αμυλόκοκκους, περιορίζοντας τη διόγκωση και διατηρώντας την ακεραιότητα των διογκωμένων κόκκων για την ανάπτυξη γέλης. Με την εφαρμογή υγροθερμικών και χημικών επεξεργασιών, το άμυλο πατάτας μπορεί επίσης να αναπτύξει μία ισχυρή γέλη. Η δύναμη μίας γέλης αμύλου μπορεί να μετρηθεί μέσω ενός Αναλυτή υφής ή μέσω ρεόμετρου (Ai et al., 2013; Klucinec et al., 1999).

Κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας, οι διογκωμένοι κόκκοι έχουν σχετικά εύκολα την ακεραιότητά τους και τα μόρια διασπείρονται στο υδατικό μέσο. Υπό αυτές τις συνθήκες, η δύναμη μίας γέλης αμύλου αυξάνεται με την περιεκτικότητα του αμύλου σε αμυλόζη καθώς τα γραμμικά μόρια αμυλόζης μπορούν να σχηματίσουν μεγάλες και δυνατές ζώνες σύνδεσης στο δίκτυο της γέλης (Klucinec et al., 1999). Ως εκ τούτου, το άμυλο ή το αλεύρι έχοντας μεγάλη συγκέντρωση αμυλόζης, επιλέγονται για την παραγωγή νουντλς και στικς ρυζιού, προϊόντα που απαιτούν μεγάλη ικανότητα σχηματισμού γέλης του αμύλου (Kasemsuwan et al., 1998).

#### **3.5.4. Αναδιαμόρφωση - Συναίρεση**

Μετά από παρατεταμένη περίοδο αποθήκευσης, τα άμορφα μόρια του αμύλου στο υδατικό μέσο ανακρυσταλλώνουν σχηματίζοντας κρυσταλλική δομή διπλής έλικας, ενώ παράλληλα χάνουν την ικανότητα συγκράτησης ύδατος. Η μετάβαση αυτή είναι γνωστή ως αναδιαμόρφωση του αμύλου και συνήθως παρατηρείται στο μπαγιάτεμα του ψωμιού και στην συναίρεση σουπών και σαλτσών που περιέχουν ως πυκνωτικό μέσο το άμυλο. Η αναδιαμόρφωση του αμύλου ενισχύεται από την αύξηση της συγκέντρωσης του αμύλου στην πάστα, την αύξηση του περιεχομένου της αμυλόζης, την αύξηση του μήκους της αλυσίδας της αμυλοπηκτίνης (Jane et al., 1999), και μέσω της

αποθήκευσης της πάστας σε θερμοκρασίες 0-5°C (Wang et al., 2015).

Μία πάστα ή γέλη από άμυλα δημητριακών τείνει να έχει μεγαλύτερη τάση για αναδιαμόρφωση σε σχέση με τα κονδυλώδη και ριζώδη άμυλα επειδή η περιορισμένη διόγκωση των κόκκων αμύλου των δημητριακών διευκολύνει την αναδιαμόρφωση των αλυσίδων αμύλου. Η αναδιαμόρφωση αποτελεί ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο για ορισμένα είδη τροφίμων, όπως το ψωμί, διότι προκαλεί διάρρηξη της δομής και συναίρεση, μειώνοντας έτσι την διάρκεια ζωής των προϊόντων αυτών. Διάφορες μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την μείωση της αναδιαμόρφωσης του αμύλου στα τρόφιμα, περιλαμβάνοντας:

- Την προσθήκη χημικών παραγώνων στο άμυλο (Wu et al., 1990),
- Την αποθήκευση των προϊόντων (π.χ. ψωμί) σε θερμοκρασία χαμηλότερη από αυτήν της υαλώδους μετάπτωσης, για την μείωση της μοριακής κινητικότητας του αμύλου (Kim et al., 1997),
- Την προσθήκη παραγόντων συμπλοκοποίησης (π.χ. μονογλυκερίδια, λεκιθίνες), για το σχηματισμό ελικοειδούς συμπλέγματος με την αμυλόζη και τις μεγάλες διακλαδισμένες αλυσίδες της αμυλοπηκτίνης (Eliasson et al., 1988), και
- Την υδρόλυση του αμύλου από αμυλολυτικά ένζυμα (π.χ. α- και β- αμυλάσες), για την μείωση των αλυσίδων γλυκάνης (Goesaert et al., 2009).

### **3.6. Χρησιμότητα του αμύλου**

Το άμυλο μπορεί να επιτελεί πολλές λειτουργίες, συμπεριλαμβανομένης της πηκτικότητας, της συμπύκνωσης, της γαλακτωματοποίησης και της βελτίωσης της γεύσης. Το βέλτιστο άμυλο για μια συγκεκριμένη χρήση αναδεικνύει τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του προϊόντος, διατηρώντας ταυτόχρονα τις ιδιότητες άλλων συστατικών, κατά την επεξεργασία και τη διανομή. Κατά συνέπεια, ο επιστήμων τροφίμων πρέπει να λαμβάνει υπόψη του την επιθυμητή υφή, την εμφάνιση, τη γεύση και την επισήμανση καθώς και τις αυξομειώσεις της θερμοκρασίας, την οξύτητα και την διάτμηση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Πρέπει επίσης να αντιμετωπιστούν οι επιπτώσεις της παρατεταμένης αποθήκευσης, οι οποίες ενδεχομένως συμπεριλαμβάνουν χαμηλές θερμοκρασίες (Mason, 2009).

Το άμυλο χρησιμοποιείται συνήθως στα κονσερβοποιημένα προϊόντα για να πήζει καθώς και να σταθεροποιηθεί και ενισχύει τη γεύση των κονσερβοποιημένων τροφών, όπως οι πουτίγκες, η γέμιση για πίτες, οι σούπες, οι σάλτσες και οι ζωμοί.

Το άμυλο χρησιμοποιείται σε κατεψυγμένα τρόφιμα για τον ίδιο λόγο που χρησιμοποιείται σε νωπά, ψυχόμενα ή κονσερβοποιημένα τρόφιμα, δηλαδή για την πήξη, τη σταθερότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες και τον έλεγχο της ρευστότητας των τροφίμων.

Τα παράγωγα αμύλου χρησιμοποιούνται για την ενθυλάκωση των γεύσεων, των συμπυκνωμένων ποτών, των υποκατάστατων κρεμών και των βιταμινών (Kenyon, 1995; Trubiano et al., 1986).

Το άμυλο χρησιμοποιείται σε κρέατα, συμπεριλαμβανομένων εκείνων με μειωμένα λιπαρά, για να αυξήσει τη διατήρηση της υγρασίας για τον έλεγχο της ζουμερής υφής, για να μειωθεί η συρρίκνωση, καθώς και για να αυξηθεί η σταθερότητα κατά το δάγκωμα. Η διατήρηση της υγρασίας βελτιώνεται με εξαιρετικά σταθεροποιημένο, μετρίως διασυνδεδεμένο κηρώδες άμυλο αραβοσίτου ή άμυλο ταπιόκας (Demos et al., 1994). Η σταθερότητα στο δάγκωμα επιτυγχάνεται γενικά μέσω της χρήσης τροποποιημένου αμύλου αραβοσίτου. Τα κρέατα που περιέχουν άμυλα, αντέχουν καλύτερα στον ατμό από ότι τα κρέατα με άλλους τροποποιητές υφής (Rust, 1972). Το άμυλο προστίθεται στα κρέατα μέσω έγχυσης μιας πρώτης υδαρούς ποσότητας ή μέσω προσθήκης στα επεξεργασμένα κρέατα.

Τα τροποποιημένα άμυλα χρησιμοποιούνται σε μεγάλη ποικιλία γαλακτοκομικών προϊόντων για την παροχή ποικίλων αποτελεσμάτων, συμπεριλαμβανομένου του ενισχυμένου ιξώδους, ωραίας υφής, της βελτιωμένης γεύσης και της σταθερότητας (Mason, 2009).

Στο γιαούρτι, το άμυλο χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της συναίρεσης, τη συμπύκνωση, τη βελτίωση γεύσης και της αντικατάστασης των μη λιπαρών ουσιών γάλακτος.

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>

### 4. Υδροκολλοειδή (Κόμμεα)

Τα υδροκολλοειδή, ή κόμμεα, είναι ουσίες αποτελούμενες από υδρόφιλα μόρια μακρών αλυσίδων και υψηλού μοριακού βάρους, συνήθως με κολλοειδείς ιδιότητες, που σε υδατικά συστήματα παράγουν γέλες (πολύ ιξώδη αιωρήματα ή διαλύματα χαμηλής περιεκτικότητας σε ξηρό περιεχόμενο). Επιπρόσθετα με τον πρωταρχικό τους σκοπό ως πυκνωτικά μέσα και η δημιουργία γέλης σε ένα σύστημα πολυμερών (gelation), τα υδροκολλοειδή συχνά εμφανίζουν δευτερεύουσες λειτουργίες όπως η γαλακτωματοποίηση και η ενθυλάκωση (Hoefler, 2004).

Το όνομά τους προέρχεται από τον ελληνικό όρο -hydro, που σημαίνει νερό, και -kolla, κόλλα. Τα υδροκολλοειδή μπορούν να έχουν διαφορετικές πηγές όπως πηγές φυτών, ζώων, φύκη, ενώ μερικές συντίθενται από μικροοργανισμούς. Μπορούν επίσης να είναι ημισυνθετικά, όπως τα παράγωγα κυτταρίνης (Wüstenberg, 2014).

Τα υδροκολλοειδή σχηματίζουν ιξώδεις μικροσκοπικές διασπορές ή γέλες κατά την επαφή με το νερό, είναι δηλαδή υδρόφιλα, γι' αυτό ονομάζονται επίσης υδρόφιλα κολλοειδή, καθώς παγιδεύουν νερό μέσα στην διακλαδισμένη και πολυμερική δομή τους (Wüstenberg, 2014). Στην πραγματικότητα δεν αποτελούν γαλακτωματοποιητές, καθώς δεν έχουν τον χαρακτηριστικό δεσμό των λιπόφιλων και υδρόφιλων ομάδων στη μοριακή δομή τους. Ωστόσο, αυτά τα πυκνωτικά μέσα μπορούν να σταθεροποιήσουν τα γαλακτώματα μέσω της αύξησης του ιξώδους του επιφανειακού νερού ή μέσω της αλληλεπίδρασης με επιφανειοδραστικές ουσίες (Scherz, 1996). Ορισμένα υδροκολλοειδή όπως το αραβικό κόμμι, μειώνουν την επιφανειακή τάση παρουσιάζοντας περιορισμένες γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες.

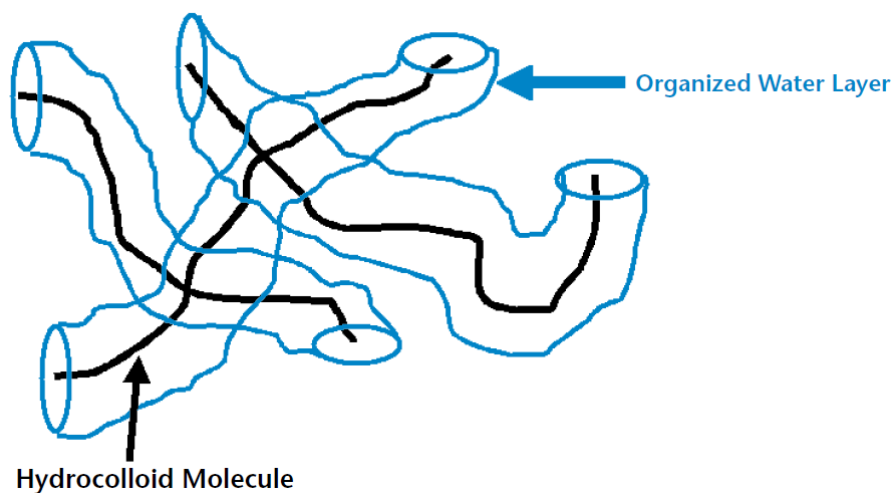
Ιστορικά, τα πρώτα γνωστά κόμμεα ή υδροκολλοειδή ήταν τα φυσικά εκκρίματα ή εκκρίσεις από δέντρα και θάμνους. Η γνώση σχετικά με τα υλικά αυτά έχει εμφανιστεί σε πολλά από τα επιζώντα αρχαία που χρονολογούνται από τις αρχαίες αιγυπτιακές δυναστείες, μέσα από τη βιβλική εποχή και μέχρι τη σύγχρονη εποχή. Στις μέρες μας πολλά από αυτά τα φυσικά κόμμεα εξακολουθούν να είναι κοινά είδη εμπορίου. Πολλά φυτά εκκρίνουν ιξώδη, κολλώδη υγρά, τα οποία όταν εκτεθούν στον αέρα και στεγνώσουν, σχηματίζουν σκληρές υαλώδης μάζες. Το σχήμα των μαζών αυτών καθώς και το χρώμα τους ποικίλει ανάλογα με την προέλευση του κόμμεος (Glicksman, 1982).

Ο βασικός λόγος σχηματισμού και έκκρισης των κόμμεων από τα φυτά δεν είναι ακόμα κατανοητός, ενώ πολλές θεωρίες έχουν διατυπωθεί για να εξηγήσουν το φαινόμενο αυτό. Μία

υπόθεση υποδηλώνει ότι ο σχηματισμός των κόμμεων είναι ένας μηχανισμός άμυνας που προκύπτει από μία παθολογική κατάσταση (π.χ. παραγωγή αραβικού κόμμεος από το δέντρο *Acacia senegal*). Άλλοι ερευνητές πιστεύουν ότι ο σχηματισμός των κόμμεων είναι μέρος του φυσιολογικού μεταβολισμού του φυτού, όπως στην περίπτωση των κόμμεων στα ζαχαρότευτλα (Howes, 1949).

#### 4.1. Διάταξη νερού

Όταν τα υδροκολλοειδή βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα, το νερό περιβάλλει το μόριο πραγματοποιώντας μία κυλινδρική διάταξη γύρω του. Τα μόρια του νερού προσανατολίζονται σε σχέση με τις υδροξυλομάδες που βρίσκονται στις μεμονωμένες μονάδες σακχάρου του υδροκολλοειδούς μορίου (σχήμα 8).



Σχήμα 8: Διάταξη νερού στο μόριο υδροκολλοειδούς Πηγή: Hoefler, 2004

Οι κύριες επιδράσεις των υδροκολλοειδών προκύπτουν από την ικανότητα να οργανώνουν το νερό ή/και να σχηματίζουν δίκτυα. Το νερό οργανώνεται με την έννοια ότι συνδέεται με τις καρβοξυλομάδες που βρίσκονται κατά μήκος της αλυσίδας του πολυσακχαρίτη, καθώς και σε οποιαδήποτε ανιονική ομάδα που υπάρχει σε κάποια κόμμεα. Αυξημένη σύνδεση με το νερό, συνεπάγεται γενικά αύξηση του όγκου και της διόγκωσης (Hoefler, 2004).

#### 4.2. Χρησιμότητα των υδροκολλοειδών

Τα υδροκολλοειδή χρησιμοποιούνται ως λειτουργικά συστατικά στη σύνθεση τροφίμων για την αύξηση της συνοχής των τροφίμων, τη βελτίωση της πηκτωματογόνου επίδρασης και τον έλεγχο

της μικροδομής, της υφής, της γεύσης και της διάρκειας ζωής (Bergenstahl et al., 1988). Τα υδροκολλοειδή ή κοινώς τα κόμμεα, ορίζονται ως σύνθετοι μη πέψιμοι πολυσακχαρίτες που διαλύονται ή διασκορπίζονται στο νερό για να προσδώσουν αποτέλεσμα πάχυνσης ή δημιουργίας ιξώδους (Anderson et al., 1988).

Τα υδροκολλοειδή χρησιμοποιούνται σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 1%, η οποία επηρεάζει τις δομικές ιδιότητες και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των προϊόντων. Τα σημαντικότερα κόμμεα που βρίσκουν εφαρμογή στα τρόφιμα ως πηκτωματογόνοι παράγοντες περιλαμβάνουν την πηκτίνη, την καραγενάνη, τη ζελατίνη, το άγαρ, το τροποποιημένο άμυλο κ.α. (Saha et al., 2010). Είναι επίσης χρήσιμος ο διαχωρισμός των υδροκολλοειδών σε δύο λειτουργικές κατηγορίες: τα πυκνωτικά μέσα (thickeners) και οι πηκτωματογόνοι παράγοντες (gelling agents). Τα πυκνωτικά μέσα αποτελούνται από μεμονωμένα ενυδατωμένα μόρια που παρουσιάζουν μικρή αλληλεπίδραση μεταξύ τους, εκτός από τυχαίες συγκρούσεις μέσα στο διάλυμα. Κινούνται τυχαία, ακολουθούμενα από το στρώμα οργανωμένου νερού που τα περιβάλλει. Σε αντίθεση, ορισμένα κόμμεα σχηματίζουν διασταυρούμενες συνδέσεις χρησιμοποιώντας διάφορους τύπους δεσμών, για να σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο δίκτυο που ονομάζεται γέλη. Από αυτό προκύπτει μία ιξωδοελαστική δομή, κυρίως μετά την ψύξη από εφαρμογή θερμότητας (Hoefler, 2004).

### 4.3. Αραβικό κόμμι (Arabic gum)

Το αραβικό κόμμι ή το κόμμι Ακακίας είναι ένα εξίδρωμα (έκκριμα) των δέντρων και αποτελεί σημαντικό εμπορικό αντικείμενο από την αρχαιότητα. Χρησιμοποιήθηκε από τους Αιγύπτιους για να ταριχεύουν τις μούμιες, καθώς και ως χρώματα για ιερογλυφικές επιγραφές (Williams et al., 2009). Σήμερα, οι κύριες εφαρμογές του είναι στη ζαχαροπλαστική για τον έλεγχο της υφής και της αναστολής της κρυστάλλωσης των σακχάρων, καθώς και σε ποτά ως γαλακτωματοποιητής και μέσο ενθυλάκωσης για αρωματικά έλαια (Kennedy et al., 2012).





#### 4.3.1. Δομικά χαρακτηριστικά αραβικού κόμμιος

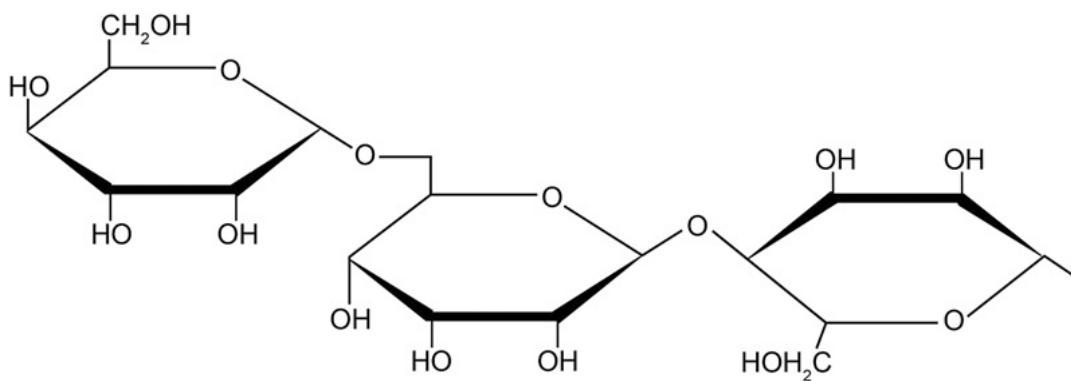
Το αραβικό κόμμι είναι ένας πολύπλοκος πολυσακχαρίτης. Τα χημικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα 3:

<i>Χαρακτηριστικά</i>	<i>Αραβικό κόμμι</i>
Υγρασία (%)	13 - 15
Τέφρα (%)	2 - 4
Ραμνόζη (%)	0.26 - 0.39
Γλυκουρονικό οξύ (%)	36 - 42
Γαλακτόζη (%)	24 - 29
Αραβινόζη (%)	12 - 14
Μοριακό βάρος	2.16 - 2.41
Σίδηρος (ppm)	730 - 2490
Μαγγάνιο (ppm)	69 - 117
Χαλκός (ppm)	56 - 66

*Πίνακας 3: Χημικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά αραβικού κόμμιος,  
Πηγή: FAO, 1990*

Το αραβικό κόμμι ως πολυμερές περιέχει 3% πρωτεΐνη (Anderson et al., 1991). Οι Akiyama et al. (1984), ήταν οι πρώτοι που έδειξαν ότι τα πρωτεϊνούχα συστατικά ήταν ομοιοπολικά συνδεδεμένα στον υδατάνθρακα και απέδειξαν την παρουσία δεσμών υδροξυπρολίνης ολιγοαραβινόζης και σερίνης-υδατανθράκων. Οι ίδιοι ερευνητές διαπίστωσαν επίσης ότι το κόμμι κατακρημνίστηκε με αντιγόνο Yagiv και συνεπώς πρότειναν ότι το αραβικό κόμμι ήταν ένας τύπος συμπλέγματος αραβινογαλακτάνης-πρωτεΐνης (ΣΑΠ).

Τα ΣΑΠ εμφανίζονται συνήθως στην κυτταρική επιφάνεια των φυτών και έχουν ρόλο στην ανάπτυξη τους (Schultz et al., 2002; Seifert, 2007). Συνήθως αποτελούνται από πυρήνα πλούσιο σε υδροξυπρολίνη, ο οποίος περιβάλλεται από μονάδες πολυσακχαρίτη πλούσιες σε γαλακτόζη και αραβινόζη συνδεδεμένες μέσω υδροξυπρολίνης και πιθανώς σερίνης και θρεονίνης. Είναι γενικά αναγνωρισμένο ότι το κόμμι αποτελείται από τρία κύρια κλάσματα, τα οποία διαφέρουν ως προς τη μοριακή μάζα και την περιεκτικότητά τους σε πρωτεΐνες. Αυτά συνήθως αναφέρονται ως συστατικά αραβινογαλακτάνης, αραβινογαλακτάνης-πρωτεΐνης και γλυκοπρωτεΐνης (σχήμα 9).



Σχήμα 9: Μοριακή δομή αραβικού κόμμεος, Πηγή: Mohamed et al., 2018

#### 4.3.2. Φυσικές ιδιότητες

Το αραβικό κόμμι αποτελεί ένα μίγμα από υδρόφιλους υδατάνθρακες και υδρόφοβα πρωτεϊνικά μόρια. Εμφανίζεται ως λευκό έως κιτρινωπό με λευκά σφαιρικά οζίδια ποικίλου μεγέθους. Είναι άγευστο και άοσμο, ενώ διαλύεται εύκολα στο ζεστό και κρύο νερό. Επιπλέον, είναι μη τοξικό, μη θερμιδικό και μη ρυπογόνο. Παράλληλα, δεν μεταβάλλει τη γεύση, τη μυρωδιά ή το χρώμα των προϊόντων στα οποία προστίθεται (Dickinson 2003).

#### 4.3.3. Ιξωδοελαστικές ιδιότητες και ιδιότητες ζελατινοποίησης – Αλληλεπίδραση με τα άμυλα

Το αραβικό κόμμι διαλύεται ταχέως στο νερό σχηματίζοντας διαλύματα χαμηλού ιξώδους, με αποτέλεσμα να βρίσκει εφαρμογή ως πηκτωματογόνος παράγοντας. Υπό τη σκοπιά αυτή υπάρχουν λίγες και λεπτομερείς μελέτες που ανακοινώθηκαν σχετικά με τη ρεολογική του συμπεριφορά (Islam et al., 1997). Οι Singh et al., (2017) ανέλυσαν την επίδραση της προσθήκης αραβικού κόμμεος (0,1% - 1,0%) στην διαλυτότητα και τα ρεολογικά χαρακτηριστικά του αμύλου ταπιόκας 5%. Οι ερευνητές καθόρισαν την δυναμική ιξωδοελαστικότητα, και τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι οι συντελεστές αποθήκευσης και απώλειας αυξήθηκαν με την παρουσία αραβικού κόμμεος, υποδηλώνοντας μία ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ κόμμεος και αμύλου.

Οι Varela et al., (2016) κατέδειξαν ότι η προσθήκη 2% αραβικού κόμμεος προκάλεσε μικρή μείωση των συντελεστών  $G'$  και  $G''$ . Οι Funami et al., (2008) έδειξαν παρόμοια μείωση του συντελεστή αποθήκευσης σε γέλες αμύλου σίτου/αραβικού κόμμεος. Οι Shahzad et al., (2019) εξέτασαν την επίδραση ορισμένων υδροκολλοειδών στις ιξωδοελαστικές ιδιότητες του αμύλου γλυκοπατάτας. Οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι η προσθήκη του αραβικού κόμμεος προκάλεσε

μείωση του συντελεστή απώλειας, ένα φαινόμενο που στοιχειοθέτησαν με τον αποπολυμερισμό μακρομορίων λόγω της εφαρμογής υψηλότερης θερμοκρασίας (Varela et al., 2016).

#### **4.3.4. Λειτουργικές ιδιότητες (χρησιμότητα)**

Το αραβικό κόμμι χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων κυρίως ως σταθεροποιητής. Είναι βρώσιμη ουσία και έχει αριθμό E-414. Τα εγγενή χαρακτηριστικά του αραβικού κόμμιος, όπως η γαλακτωματοποίηση, η σταθερότητα στα οξέα, το χαμηλό ιξώδες σε υψηλή συγκέντρωση, οι ιδιότητες δέσμευσης και η καλή αίσθηση στο στόμα το έκαναν ευρέως χρησιμοποιούμενο σε φαρμακευτικά προϊόντα, αναψυκτικά, καραμέλες και άλλες εφαρμογές (Karama, 2002).. Παραμένει ένα σημαντικό συστατικό στα σιρόπια αναψυκτικών και τις καραμέλες. Επίσης, το αραβικό κόμμι χρησιμοποιείται ως γαλακτωματοποιητής και πυκνωτικό μέσο σε γλάσα, τις γεμίσεις, τις τσίχλες και άλλα προϊόντα ζαχαροπλαστικής (Rinsky et al., 2009).

Επιπρόσθετα, το αραβικό κόμμι χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων ως συντηρητικό διατήρησης του χρώματος (Duke, 1981). Το σύμπλεγμα ΣΑΠ που διαθέτει, είναι υπεύθυνο για τις γαλακτωματοποιητικές του ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης της ικανότητας σχηματισμού σταθερού γαλακτώματος σε μεγάλο εύρος pH και παρουσία ηλεκτρολυτών (Buffo et al., 2001).

*A) Διαλυτότητα:* Το αραβικό κόμμι είναι μοναδικό μεταξύ των φυσικών υδροκολλοειδών γιατί είναι ιδιαίτερα διαλυτό σε ζεστό και κρύο νερό. Τα περισσότερα κόμμια δεν μπορούν να διαλυθούν σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 5% εξαιτίας του υψηλού ιξώδους τους. Η ικανότητα του κόμμιος ακακίας να σχηματίζει συμπεκνωμένα διαλύματα χωρίς υπερβολική αύξηση του ιξώδους οφείλεται στον υψηλό βαθμό διακλάδωσης μέσα στη δομή του κόμμιος (Qi et al., 1991; Goodrum et al., 2000).

*B) Γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες:* Το αραβικό κόμμι είναι ένας αποτελεσματικός παράγοντας γαλακτωματοποίησης και σταθεροποιητής, βρίσκοντας μεγάλη εφαρμογή στην προετοιμασία πολλών ελαίου- σε -νερό γαλακτωμάτων ποτών. Το κόμμι αυτό περιέχει μικρού μοριακού βάρους αραβινογαλακτάνη, μία πλούσια σε πρωτεΐνη γλυκοπρωτεΐνη και ένα υψηλού μοριακού βάρους σύμπλεγμα αραβινογαλακτάνης-πρωτεΐνης (ΣΑΠ) (Siddig et al., 2005; Andersson et al., 1966). Το σύμπλεγμα ΣΑΠ απορροφάτε στις σταγόνες ελαίου σταθεροποιώντας έτσι το γαλάκτωμα. Επεξεργασίες όπως η παστερίωση του κόμμιος, ευνοούν τη σταθερότητα του γαλακτώματος, κυρίως μέσω της προώθησης του ξεδιπλώματος της πρωτεΐνης (Padala et al., 2009).

Γ) Ιξώδες: Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα περισσότερα κόμμεα σχηματίζουν υψηλού ιξώδους διαλύματα σε χαμηλές συγκεντρώσεις (<5%). Ωστόσο, σε τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις, το αραβικό κόμμι αποδίδει διαλύματα τα οποία ουσιαστικά έχουν νευτωνική συμπεριφορά και πολύ χαμηλό ιξώδες συγκρινόμενα με άλλους πολυσακχαρίτες ίδιας μοριακής μάζας (Gammon et al., 1986).

Ζαχαροπλαστική: Το κόμμι ακακίας έχει μεγάλη εφαρμογή στη βιομηχανία ζαχαροπλαστικής σε πολλές χώρες. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ικανότητά του να αποτρέπει την κρυστάλλωση της ζάχαρης, να τροποποιεί τη δομή, να γαλακτωματοποιεί και να διατηρεί τα λιπαρά συστατικά ομοιόμορφα κατανεμημένα (Dickinson et al., 1991). Στις παστίλιες, το αραβικό κόμμι χρησιμοποιείται σε συγκεντρώσεις άνω του 45% για να αναστείλει την κρυστάλλωση της ζάχαρης. Επίσης, διατηρεί το λίπος ομοιόμορφα κατανεμημένο μέσα στις καραμέλες, αποτρέποντας έτσι το λίπος να ανέβει στην επιφάνεια προκαλώντας προβλήματα όπως είναι η οξειδωμένη λιπαρή μεμβράνη (Churms et al., 1983).

Προϊόντα αρτοποιίας: Στη βιομηχανία αρτοποιίας, το κόμμι ακακίας χρησιμοποιείται για τις συγκριτικά χαμηλές ιδιότητες απορρόφησης ύδατος. Επιπρόσθετα, έχει ευνοϊκές ιδιότητες συγκόλλησης για χρήση σε γλάσα ή επικαλύψεις και προσδίδει ομαλότητα όταν χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής γαλακτώματος (Randall et al., 1988).

#### **4.4. Κόμμι ξανθάνης (Xanthan gum)**

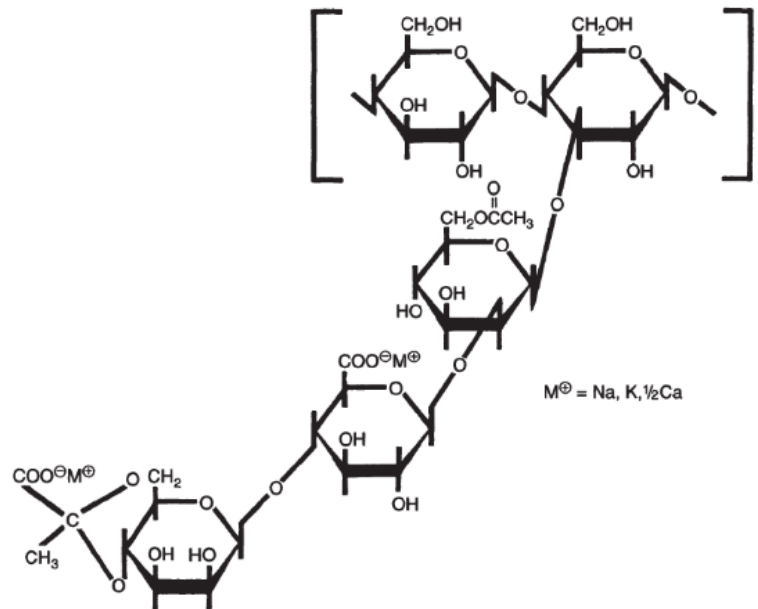
Το κόμμι ξανθάνης ή ξανθανικό κόμμι είναι ένας εξωκυτταρικός πολυσακχαρίτης που εκκρίνεται από τον μικροοργανισμό *Xanthomonas campestris* (Becker et al., 1998; Rosalam et al., 2006). Το ξανθανικό κόμμι είναι διαλυτό στο κρύο νερό και αυτή η συμπεριφορά σχετίζεται με τη φύση πολυηλεκτρολύτη του μορίου (Garcia-Ochoa et al., 2000). Τα διαλύματα του παρουσιάζουν υψηλό ιξώδες και ψευδοπλαστικότητα ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις του πολυμερούς, με το υψηλό ιξώδες να είναι υπεύθυνο για την ιδιότητά του ως πηκτωματογόνος παράγοντας (Vuyst et al., 1987). Επίσης, παρουσιάζει συνεργιστική δράση με τις γαλακτομαννάνες (π.χ. κόμμι γκουάρ, κόμμι χαρουπιού) (Sworn, 2009).

Το ξανθανικό κόμμι παράγεται στην Αμερική, την Ευρώπη και την Ιαπωνία, και ταξινομείται με την ονομασία B-1459 (Jeanes et al., 1961; Sloneker et al., 1962; Torrestiana et al., 1990; Vuyst et al., 1994). Η προτιμώμενη μέθοδος παραγωγής είναι η ζύμωση επειδή δεν εξαρτάται από ευμετάβλητους παράγοντες όπως ο καιρός, ενώ παράλληλα λαμβάνεται ένα προϊόν σταθερής

ποιότητας. Το ξανθανικό κόμμι αναγνωρίζεται ως αβλαβές πρόσθετο των τροφίμων ανήκοντας στην κατηγορία των πυκνωτικών μέσων (ουσίες που αυξάνουν το ιξώδες ενός τροφίμου), όταν η χρήση του ακολουθεί ορθές και λογικές παρασκευαστικές πρακτικές (Kovacs et al., 1977; Hart, 1988). Μπορεί να ανταγωνιστεί και να αντικαταστήσει αποτελεσματικά άλλα φυσικά κόμμεα.

#### 4.4.1. Χημική δομή ξανθανικού κόμμεος

Η ξανθάνη είναι ένας μικροβιακός πολυσακχαρίτης που αποτελείται από 1-4 γλυκοζιτικούς δεσμούς, β-D-γλυκόζης (όπως η κυτταρίνη), με πλευρικές αλυσίδες που περιέχουν δύο μαννόζες και ένα γλυκουρονικό οξύ (σχήμα 10). Το πυρουβικό οξύ στις μονάδες μαννόζης αντιπροσωπεύει το 60% του μορίου, και προσδίδει στο κόμμι πολλές από τις μοναδικές του ιδιότητες όπως την εξαιρετική του αντοχή στην υδρόλυση και τις ομοιόμορφες φυσικές και χημικές του ιδιότητες (Melton et al., 1976; Jansson et al., 1977; Kovacs et al., 1977).



Σχήμα 10: Δομή ξανθανικού κόμμεος, Πηγή: Nussinovitch, 1997

Η ομοιοπολική δομή του κόμμεος ξανθάνης σχετίζεται με τη λειτουργία του ως πυκνωτικό μέσο και παράγοντα εναιώρησης ή πήξης (Symes, 1980). Τα κύρια αμινοξέα στο πρωτεϊνούχο συστατικό του είναι η αλανίνη, το γλουταμινικό οξύ, το ασπαρτικό οξύ και η γλυκίνη (Anderson, 1986). Η ξανθάνη έχει μοριακό βάρος  $\sim 2,5 \times 10^6$  με χαμηλή πολυδιασπορά. Η ενυδάτωσή της στο νερό είναι πλήρης εξαιτίας των πλευρικών αλυσίδων της (Urlacher et al., 1992).

#### 4.4.2. Ρεολογία διαλυμάτων ξανθανικού κόμματος και αλληλεπίδραση με άλλες ουσίες

Το ξανθανικό κόμμα έχει ανώτερες ρεολογικές ιδιότητες σε σύγκριση με άλλους μικροβιακούς πολυσακχαρίτες (Rosalam et al., 2006). Η θερμική σταθερότητα και η συμβατότητα με άλλα συστατικών των τροφίμων, καθώς και οι ψευδοπλαστικές ρεολογικές ιδιότητες (το ιξώδες μειώνεται με αύξηση του ρυθμού διάτμησης), συμβάλλουν στο ευρύ φάσμα των εφαρμογών του (Jin et al., 2015). Η ρεολογική συμπεριφορά των διαλυμάτων ξανθάνης καθορίζεται από το σχήμα και την ακαμψία των μακρομορίων (Born et al., 2002). Από την μελέτη των Casas et al., (2002) παρατηρήθηκε ότι οι ρεολογικές ιδιότητες των διαλυμάτων σχετίζονται με τη μοριακή δομή.

Σε προϊόντα πλούσια σε άμυλο, το κύριο αποτέλεσμα που παράγει το ξανθανικό κόμμα είναι η καθυστερημένη υποβάθμιση της αμυλόζης. Χαρακτηριστικά, στα διαλύματα αμύλου παρατηρείται αύξηση του ιξώδους με ενσωμάτωση αυτού του υδροκολλοειδούς, το οποίο τροποποιεί τις ρεολογικές ιδιότητες του διαλύματος (Weber et al., 2008; Weber et al., 2009).

Σε μία μελέτη ρεολογικών ιδιοτήτων και ποιότητας των κέικ ρυζιού τα οποία παρασκευάστηκαν με πολλά κόμματα, οι Tubari et al., (2008) παρατήρησαν ότι η μάζα των κέικ που περιείχαν ξανθανικό κόμμα, είχαν μεγαλύτερο φαινόμενο ιξώδες.

Η θερμική επεξεργασία μπορεί να μεταβάλλει διαφορετικές ρεολογικές ιδιότητες, ανάλογα με τις συνθήκες της διαδικασίας (θερμοκρασία, διάρκεια, παρουσία άλατος) (Carron et al., 1998). Οι Oniatt et al., (1994) μελέτησαν την επίδραση της θερμικής επεξεργασίας υδατικών διαλυμάτων κόμματος ξανθάνης παρουσία 0.1M άλατος, και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η θερμική επεξεργασία προκάλεσε μεγάλη αύξηση στο ιξώδες των δειγμάτων λόγω αύξησης της επέκτασης της διακλαδισμένης δομής.

Τα διαλύματα του ξανθανικού κόμματος είναι ψευδοπλαστικά. Με την αύξηση της διατμητικής τάσης, το ιξώδες μειώνεται σταδιακά αλλά με την διακοπή της διάτμησης, το αρχικό ιξώδες ανακτάται σχεδόν στιγμιαία. Αυτή η συμπεριφορά προκύπτει από την ικανότητα των μορίων ξανθάνης, μέσα στο διάλυμα, να σχηματίζουν διαμοριακές δομές μέσω δεσμών υδρογόνου και πολυμερών δεσμών (Morris, 1977; Oniatt et al., 1993).

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του κόμματος ξανθάνης και άλλων πολυσακχαριτών μπορεί να έχουν συνεργιστικά αποτελέσματα, όπως την αύξηση του ιξώδους ή τη ζελατινοποίηση με τις γαλακτομαννάνες και τις γλυκομαννάνες (Schuppner, 1971). Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ξανθάνης και κόμματος γκουάρ οδηγούν σε αύξηση του ιξώδους και του μέτρου ελαστικότητας

(συντελεστής αποθήκευσης) του διαλύματος. Τέτοια συστήματα μπορούν να περιγραφούν με μέτρηση του συντελεστή αποθήκευσης  $G'$ , και του συντελεστή απώλειας  $G''$ . Η εφαπτομένη  $\delta$  ( $\tan\delta = G''/G'$ ), παρέχει επίσης πληροφορίες σχετικά με την ελαστικότητα τέτοιων συστημάτων (μια χαμηλή τιμή  $\tan\delta$ , δείχνει ένα ελαστικό δίκτυο (Tako, 1991). Ο προσδιορισμός του συντελεστή αποθήκευσης και του φαινομένου ιξώδους, είναι σημαντικοί για τη σταθεροποίηση των γαλακτωμάτων ή των εναιωρημάτων (π.χ. τα ντρέσινγκ σαλάτας απαιτούν υψηλό συντελεστή αποθήκευσης για σταθεροποίηση, ενώ στις σούπες απαιτείται υψηλό φαινόμενο ιξώδες, με τον υψηλό συντελεστή αποθήκευσης να είναι ανεπιθύμητος) (Nussinovitch, 1997).

Η μέγιστη συνεργιστική δράση όσον αφορά το ιξώδες (σε διάφορους ρυθμούς διάτμησης, 0,2 έως  $21s^{-1}$ ) μπορεί να επιτευχθεί για μίγματα με συνολική περιεκτικότητα σε κόμμι 1,0%, εκ των οποίων το ξανθανικό κόμμι δεν υπερβαίνει το 20%. Η συνεργιστική αυτή δράση μειώνεται με την παρουσία αλάτων, ενώ επηρεάζεται επίσης από τη συγκέντρωση του κόμμιος (Urlacher et al., 1992). Οι αλληλεπιδράσεις ξανθάνης – κόμμιος γκουάρ, είναι επίσης σημαντικές σε περιπτώσεις στις οποίες οι αναλογίες μίγματος έχουν χαμηλότερες τιμές συντελεστή ελαστικότητας από ότι το κόμμι ξανθάνης, εκτός από μίγματα που περιέχουν έως 30% κόμμι γκουάρ, οι οποίες έχουν ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των μιγμάτων που περιέχουν μόνο ξανθάνη και μπορούν ως εκ τούτου, να είναι πολύτιμοι σταθεροποιητές. Αν και τα μίγματα ξανθάνης – κόμμιος γκουάρ βελτιώνουν τη θερμική σταθερότητα του γκουάρ, το κόμμι ξανθάνης παραμένει θερμικά πιο σταθερό (Nussinovitch, 1997).

Τα μίγματα ξανθάνης – κόμμιος γκουάρ έχουν μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών λόγω των καλών αποτελεσμάτων που επιφέρει στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων και του χαμηλότερου κόστους σε σύγκριση με το κόμμι ξανθάνης (αυτό συμβαίνει επειδή απαιτείται μόνο ένα μικρό ποσοστό ξανθάνης για την αλλαγή των ρεολογικών ιδιοτήτων του κόμμιος γκουάρ (Urlacher et al., 1992). Αν και το κόμμι ξανθάνης παρέχει μόνο καλή θερμική σταθερότητα και αποτελεσματικές σταθεροποιητικές ιδιότητες, το μίγμα χρησιμοποιείται ευρέως σε τρόφιμα (Nussinovitch, 1997).

#### **4.4.3. Σταθερότητα κόμμιος ξανθάνης σε διαφορετικά μέσα**

Λόγω της δευτερεύουσας δομής της (πλευρικές αλυσίδες τυλιγμένες γύρω από τον σκελετό της κυτταρίνης), η ξανθάνη είναι αρκετά σταθερή έναντι της αποδόμησης από οξέα ή βάσεις, θερμικές επεξεργασίες (υψηλές θερμοκρασίες), κύκλους ψύξης - απόψυξης, προσθήκη ενζύμων και μεγάλα

διαστήματα ανάμειξης (Urlacher et al., 1992). Τα διαλύματα της ξανθάνης είναι σταθερά σε μεγάλο εύρος pH, ενώ επηρεάζονται μόνο σε τιμές pH >11 και <2,5 (Pettitt, 1982).

Σε τιμή pH  $\geq 9$ , το κόμμι ξανθάνης υφίσταται σταδιακή αποακετυλίωση. Η σταθερότητά του εξαρτάται από τη συγκέντρωση του κόμμιος. Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση τόσο πιο σταθερό είναι το διάλυμα. Επίσης, τα διαλύματα του κόμμιος αποικοδομούνται από υψηλά επίπεδα ισχυρών οξειδωτικών παραγόντων όπως, υποχλωριώδη και υπεροξειδίου του υδρογόνου (Pettitt, 1982). Έχει επίσης αναφερθεί ότι η ξανθάνη εμφανίζει ιδιότητες δέσμησης σιδήρου και αντιοξειδωτική δράση κατά την αυτοοξείδωση του σογιέλαιου σε γαλάκτωμα (Shimada et al., 1994).

#### **4.4.4. Εφαρμογές στα τρόφιμα**

Μετά την έγκρισή του ως πρόσθετο τροφίμων, το κόμμι ξανθάνης βρήκε πολλές χρήσεις στη βιομηχανία τροφίμων, καθώς σε χαμηλές συγκεντρώσεις παρέχει σταθερότητα κατά την αποθήκευση, καλή ικανότητα συγκράτησης ύδατος και καλή αισθητική εμφάνιση στα τρόφιμα (Urlacher et al., 1992). Αραιά διαλύματα ξανθάνης και άλλων κόμμιων (π.χ. κόμμι γκουάρ), χρησιμεύουν επίσης ως πρότυπα συστήματα για μελέτες φυσικών και συνθετικών γλυκαντικών (Pastor et al., 1994).

Προϊόντα αρτοποιίας: Το κόμμι ξανθάνης συμβάλλει στην απαλότητα, την ενσωμάτωση του αέρα και τη συγκράτηση των μιγμάτων για κέικ, μάφινς και μπισκότα. Αποτρέπει το σχηματισμό σβώλων κατά τη ζύμωση και βελτιώνει την ομοιομορφία της ζύμης. Αυξάνει επίσης τον όγκο του προϊόντος και καθιστά την κατανομή και το μέγεθος των κυψελών αέρα στα ψημένα προϊόντα πιο ομοιόμορφη (Konacs et al., 1977).

Μίγματα ξανθανικού κόμμιος, καραγενάνης και γαλακτομαννάνης αποτελούν εξαιρετικούς σταθεροποιητές για πολλά κατεψυγμένα ή ψυγμένα γαλακτοκομικά προϊόντα όπως παγωτά, σορμπέ και ξινές κρέμες. Αυτά τα οικονομικά μίγματα παρέχουν το επιθυμητό ιξώδες, σταθερότητα, βελτιωμένη μετάδοση της θερμότητας κατά την επεξεργασία, προστασία από τις ακραίες θερμοκρασιακές μεταβολές και έλεγχο των παγοκρυστάλλων (Sworn, 2009).

Τα έτοιμα φαγητά είναι αναμφισβήτητα ο μεγαλύτερος τομέας που βρίσκει εφαρμογή το ξανθανικό κόμμι. Η σταθερότητά του σε χαμηλές τιμές pH, η ανοχή στο αλάτι, το υψηλό ιξώδες σε χαμηλή διάτμηση και η ψευδοπλαστική συμπεριφορά, το καθιστούν ένα ιδανικό πυκνωτικό μέσο και σταθεροποιητή για τα προϊόντα μαγειρικής. Για παράδειγμα, τα ντρέσινγκ που περιέχουν



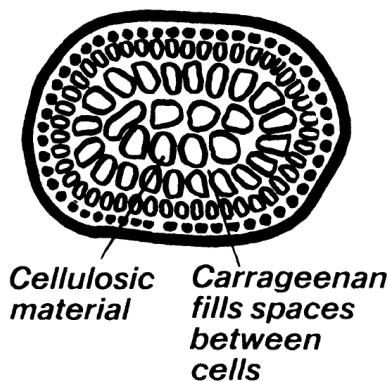
ξανθανικό κόμμα έχουν εξαιρετική μακρόχρονη σταθερότητα και ένα σχετικά σταθερό ιξώδες σε ένα εύρος θερμοκρασιών (Sworn, 2009).

Στα ξηρά μίγματα, το λεπτό μέγεθος σωματιδίων του ξανθανικού κόμματος παρέχει υψηλό ιξώδες σε κρύα ή ζεστά συστήματα, προσδίδοντας παράλληλα εξαιρετική υφή και γεύση (Sworn, 2009).

#### 4.5. Καραγενάνη (carrageenan)

Κάνοντας μία ανασκόπηση στην ιστορία, παρατηρείται ότι τα κόκκινα φύκια συλλέγονταν και χρησιμοποιούνταν ως τρόφιμα. Οι Κινέζοι έχουν καταγράψει σχετικές χρήσεις το 600 π.Χ., οι πρώτοι Ιρλανδοί τα χρησιμοποιούσαν για να σχηματίσουν πουτίγκες γάλακτος, ενώ στην Άπω Ανατολή καταναλώνονταν ως σαλάτες και πηκτές (gels) (Nussinovitch, 1997). Η καραγενάνη που εξάγεται από τα φύκια δεν αφομοιώνεται από το ανθρώπινο σώμα. Συνεπώς δεν αποτελεί θρεπτικό συστατικό, όμως παρέχει εξαιρετικές λειτουργικές ιδιότητες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της υγρασίας και της υφής καθώς και για τη σταθεροποίηση των τροφίμων (Thomas, 1997).

Η καραγενάνη είναι ένα φυσικός πολυσακχαρίτης που βρίσκεται στα κενά της κυτταρικής δομής των φυτών (Σχήμα 3). Ως αποτέλεσμα της ικανότητα πηκτωματοποίησης του νερού καθώς και των αλληλεπιδράσεων με την πρωτεΐνη γάλακτος, αυτό το εκχυλισμένο υδροκολλοειδές χρησιμοποιείται ευρέως από τη βιομηχανία τροφίμων ως μέσο ζελατινοποίησης, πυκνωτικό μέσο και σταθεροποιητής για τα διάφορα τρόφιμα (Thomas, 1997).



Εικόνα 3: Διατομή κόκκινων φυκιών, Πηγή: Thomas, 1997

Τα κόκκινα φύκια παράγουν εκχυλίσματα που συνθέτουν μια οικογένεια υδροκολλοειδών, συμπεριλαμβανομένων των άγαρ και τριών τύπων καραγενάνης. Όλα αυτά έχουν σκελετική αλυσίδα γαλακτόζης ενωμένα με εναλλασσόμενους γλυκοζιτικούς δεσμούς (Beneke et al., 2009;

Necas et al., 2013). Ωστόσο, διαφοροποιούνται ως προς τον αριθμό και τη θέση των θεικών ομάδων εστέρα αλλά και την ποσότητα της 3,6-άνυδρο-D-γαλακτόζης που περιέχουν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα ευρύ φάσμα πηκτικών ιδιοτήτων, από τα πολύ εύθραυστα πηκτώματα άγαρ, έως και πηκτές καραγενάνης αλλά και τις μη πηκτωματογόνες λάμδα καραγενάνες (Alvarez-Lorenzo et al., 2013; Necas et al., 2013; Sankalia et al., 2006). Οι καραγενάνες έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών επειδή, εντός των υπο-οικογενειών των υδροκολλοειδών καραγενάνης, μπορεί να αναπτυχθεί ένα πολύ ευρύ φάσμα ιδιοτήτων χρησιμοποιώντας τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων τύπων καραγενάνης (κάπα, γιώτα, λάμδα), των πρωτεϊνών γάλακτος και άλλων υδροκολλοειδών ( αλεύρι κοηας, κόμμι χαρουπιού), (Thomas, 1997).

#### 4.5.1. Πρώτη ύλη για την παραγωγή καραγενάνης

Οι κύριες πηγές κόκκινων φυκιών καραγενάνης είναι:

- το *Chondrus crispus*, ένα μικρό ιρλανδικό βρύο του κρύου νερού που παράγει τύπους κάπα και λάμδα,
- είδη της οικογένειας *Eucheuma* του ζεστού νερού που παράγουν τύπους κάπα και γιώτα και
- τα μεγάλα είδη κρύου νερού *Gigartina*, τα οποία παράγουν επίσης τύπους κάπα και λάμδα καραγενάνης (Εικόνα 4).

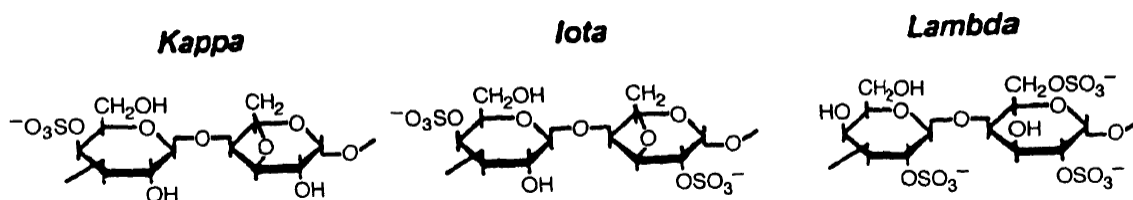


Εικόνα 4: Είδη φυκιών (από αριστερά προς τα δεξιά: *Chondrus crispus*, *Eucheuma species*, *Gigartina species*), Πηγή: Thomas, 1997

#### 4.5.2. Χημική δομή καραγενάνης

Η καραγενάνη είναι ένας γραμμικός πολυσακχαρίτης υψηλού μοριακού βάρους που αποτελείται από επαναλαμβανόμενες μονάδες γαλακτόζης και 3,6 ανυδρογαλακτόζης (3,6-AG), τόσο θεικές όσο και μη θεικές ενώσεις, ενωμένες με εναλλασσόμενους  $\alpha$ -(1,3) και  $\beta$ -(1,4) γλυκοζιτικούς

δεσμούς. Διάφορες φυσικές διαφοροποιήσεις στα συστατικά δημιουργούν τρεις βασικούς τύπους καραγενάνης, που συνήθως αναφέρονται ως κάπα (κ), γιώτα (ι) και λάμδα (λ) καραγενάνη (εικόνα 5) (Sankalia et al., 2006).



Σχήμα 13: Τύποι καραγενάνης, Πηγή: Thomas, 1997

Οι παραλλαγές αυτών των συστατικών επηρεάζουν τις αντοχές των πηκτών που προκύπτουν, την υφή, τη διαλυτότητα, τη συνεργιστική δράση με άλλες ουσίες, καθώς και τις θερμοκρασίες τήξης της καραγενάνης. Αυτές οι παραλλαγές μπορούν να ελεγχθούν και δημιουργηθούν μέσω της επιλογής των κατάλληλων φυκιών, καθώς και της επεξεργασίας και ανάμειξης των εκχυλισμάτων τους (Thomas, 1997).

#### 4.5.3. Λειτουργικές ιδιότητες καραγενάνης

Η χημεία της καραγενάνης που την καθιστά μία εξαιρετικά περίπλοκη ένωση, σε συνδυασμό με τις προστιθέμενες πιθανές αλληλεπιδράσεις με άλλα συστατικά τροφίμων, αλλά και πιθανές φυσικές παραλλαγές που ενδέχεται να προκύψουν στα φύκια, αποτελούν παράγοντες που υποδηλώνουν ότι η καραγενάνη πιθανά αποτελεί ένα δύσκολο συστατικό για να χρησιμοποιηθεί στα τρόφιμα. Ωστόσο, οι παραγωγοί της καραγενάνης έχουν αφενός τροποποιήσει αυτές τις φυσικές παραλλαγές στα φύκια, αφετέρου την τυποποίηση/ ομοιομορφία των τελικών προϊόντων, επιτρέποντας έτσι την εύκολη εφαρμογή τους (Thomas, 1997).

Οι μηχανισμοί πύκνωσης και πήξης των τριών τύπων καραγενάνης είναι αρκετά διαφορετικοί. Για παράδειγμα, η κ-καραγενάνη σχηματίζει ένα σταθερό πήκτωμα υπό την παρουσία καλίου, σε αντίθεση με τις ι- και λ- καραγενάνες που επηρεάζονται ελαφρώς. Στις περισσότερες περιπτώσεις η λ-καραγενάνη χρησιμοποιείται με την κ- στα προϊόντα γάλακτος για να ληφθεί ένα εναιώρημα ή μία κρεμώδης πηκτή (Beneke et al., 2009; Bixler et al., 1994).

Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας για το ποιος τύπος καραγενάνης πρέπει να χρησιμοποιείται σε ένα σύστημα τροφίμων. Όλες οι καραγενάνες είναι διαλυτές σε υψηλές θερμοκρασίες, αναπτύσσοντας πολύ χαμηλά ιξώδη. Ωστόσο, η κ- και ι- καραγενάνες δημιουργούν διάφορες υφές σε μία πηκτή, από τους 40 έως τους 70°C, ανάλογα με

τα κατιόντα που υπάρχουν. Οι πηκτές αυτές παραμένουν σταθερές σε θερμοκρασία δωματίου αλλά μπορούν να αναδιαμορφωθούν με θέρμανση τους σε θερμοκρασία 5-10°C μεγαλύτερη από την θερμοκρασία πήξεως. Κατά την ψύξη, το σύστημα αυτό μετατρέπεται εκ νέου σε πηκτή. Οι τρεις τύποι καραγενάνης μπορούν να αναμιχθούν προσφέροντας πολλαπλές διαφορετικές υφές στα τρόφιμα (Thomas, 1997).

#### 4.5.4. κ-καραγενάνη

Η κ-καραγενάνη είναι πολυσακχαρίτης που εξάγεται από τα κόκκινα φύκη (*Rhodophyta*), κυρίως από το *Karrhycus alvarezii* (Usov, 2011). Είναι μη τοξική και βιοαποικοδομείται, ενώ διαθέτει αντιική δράση (Yermak et al., 2003). Ως ένας ιονικός πολυσακχαρίτης καραγενάνης, η κ-καραγενάνη επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία άλλων φορτισμένων ειδών μέσα στο διάλυμα (Necas et al., 2013). Εμφανίζει μεγάλη ευαισθησία στο κάλιο μέσω του σχηματισμού γεφυρών με το κατιόν στην θεϊκή ομάδα D-γαλακτόζης και αλληλεπιδρώντας ηλεκτροστατικά με έναν άνυδρο-O-3,6 δακτύλιο ενός άλλου δακτυλίου D-γαλακτόζης (Stone et al., 2012). Στον πίνακα 4 απεικονίζονται οι ιδιότητες και λειτουργίες της κ-καραγενάνης:

Ομάδα θεϊκού άλατος	1
Εστεροποίηση	22%
Περιεχόμενο 3,6-ανυδρογαλακτόζης	33%
Υδατοδιαλυτότητα (80°C)	Διαλυτή
Υδατοδιαλυτότητα (20°C)	Μόνο με παρουσία νατρίου
Συνοχή γέλης	Εύθραυστη
Συνεργιστική δράση	Γαλακτομαννάνες
Αλληλεπίδραση με πρωτεΐνες	κ-καζεΐνη

Πίνακας 4: Ιδιότητες και λειτουργίες κ-καραγενάνης, Πηγή: Krempel et al., 2019

Αυτό αποδεικνύεται περαιτέρω από τις μορφές γέλης της κ-καραγενάνης με κ-καζεΐνη μέσω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των θετικά φορτισμένων περιοχών και αρνητικά φορτισμένων περιοχών στην πρωτεΐνη και την καραγενάνη αντίστοιχα. Εξαιτίας της ισχυρής αλληλεπίδρασης, απαιτούνται μόνο μικρές συγκεντρώσεις κ-καραγενάνης για τη σταθεροποίηση των γαλακτωμάτων, καθιστώντας το ένα ιδανικό υδροκολλοειδές για τα αναψυκτικά (Saha et al., 2010). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, η κ-καραγενάνη αλληλεπιδρά με τα μικκύλια καζεΐνης για να

σχηματίζει συσσωματωμένα σωματίδια που αργότερα μπορούν να ξηραθούν με ψεκασμό (spray drying) και να χρησιμοποιηθούν σε διάφορα προϊόντα διατροφής. Η συγκέντρωση είναι χαμηλότερη από αυτήν που απαιτείται για την πηκτωματοποίηση, με αποτέλεσμα το γάλα σε σκόνη που προκύπτει, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ροφήματα που δεν παρουσιάζουν υψηλό ιξώδες (Martin et al., 2006). Η κ-καραγενάνη σχηματίζει επίσης ισχυρή αλληλεπίδραση με το κόμμι χαρουπιού και την γλυκομαννάνη από konjac, αλλά η αλληλεπίδραση αυτή δεν είναι επιθυμητή για τα αναψυκτικά καθώς οδηγεί σε υψηλό ιξώδες (Stone et al., 2012).

#### **4.5.4.1. Δομικά χαρακτηριστικά κ-καραγενάνης**

Η χημική δομή της κ-καραγενάνης έχει καθιερωθεί ως ένα συμπυκνωμένο προϊόν που αποτελείται από μόρια 4-θειική-D-γαλακτόζης και 3,6-άνυδρο-D-γαλακτόζης που είναι μερικώς θειωμένοι. Τα μόρια γαλακτόζης συνδέονται με εναλλασσόμενους  $1 \rightarrow 3$  και  $1 \rightarrow 4$  δεσμούς (Belitz et al., 2006). Ορισμένα μόρια D-γαλακτόζης περιέχουν επίσης μία ομάδα 6-θειικού εστέρα, ενώ μερικά μόρια 3,6-άνυδρο-D-γαλακτόζης περιέχουν μία ομάδα 2-θειικού εστέρα. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν τέσσερις υποομάδες κ-καραγενάνης. Όσες περισσότερες ομάδες 6-θειικού εστέρα παρουσιάζονται, τόσο μικρότερη είναι η δύναμη της πηκτής.

Το μοριακό βάρος της κ-καραγενάνης είναι 200-800 kD. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα της κ-καραγενάνης σε θειικά με ταυτόχρονη μείωση της σε μόρια άνυδρου σακχάρου, τόσο αυξάνεται και η διαλυτότητά της στο νερό. Επίσης, το ιξώδες του διαλύματος εξαρτάται από παράγοντες όπως ο τύπος της καραγενάνης, το μοριακό της βάρος, η παρουσία ιόντων, η θερμοκρασία καθώς και η συγκέντρωση της καραγενάνης (Tasende et al., 2016).

#### **4.5.4.2. Ρεολογικές ιδιότητες πηκτών κ-καραγενάνης**

Ο στερεός χαρακτήρας των πηκτωμάτων κ-καραγενάνης προκύπτει από το σχηματισμό ενός τρισδιάστατου δικτύου, το οποίο εκτείνεται συνεχώς σε ολόκληρο τον όγκο και παγιδεύει το διασκορπισμένο μέσο μέσα στη δομή του. Το τρισδιάστατο δίκτυο σχηματίζεται από μη ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι έχουν χαμηλή ενέργεια. Οι αλληλεπιδράσεις περιλαμβάνουν δυνάμεις van der Waals, δεσμούς υδρογόνου και μεταφορά φορτίου (Kavanagh et al., 1998; Morris, 1990). Κατά συνέπεια, οι πηκτές κ-καραγενάνης θεωρούνται φυσικές πηκτές καθώς δεν σχηματίζονται με χημικούς δεσμούς (Tecante et al., 2012).

Ωστόσο, από τις ρεολογικές μελέτες της κ-καραγενάνης σε μέτριες συγκεντρώσεις (0,7 έως 1,4)

υπό την απουσία ιόντων, διαπιστώθηκε ο σχηματισμός αδύναμων πηκτών, με την ακαμψία τους να οφείλεται στη θερμοκρασία. Οι πηκτές αυτές ωστόσο μπορούν να ανακτήσουν τη δομή τους όταν επαναψυχθούν (Chen et al., 2002). Υπό τις συνθήκες αυτές, παρά το γεγονός ότι ο συντελεστής αποθήκευσης  $G'$  είναι μεγαλύτερος από τον συντελεστή απωλειών  $G''$ , και οι δύο συντελεστές εξαρτώνται από τη συχνότητα. (Chen et al., 2002). Από την άλλη πλευρά, υψηλή ποσότητα κ-καραγενάνης παράγει ισχυρές πηκτές εξαιτίας της παρουσίας μεγάλου ποσοστού συγκεντρωτικών ελίκων (Núñez-Santiago et al., 2011).

#### **4.5.4.3. Συνεργιστική δράση κ-καραγενάνης με άλλα συστατικά των τροφίμων**

Σε βιομηχανικές εφαρμογές, οι πολυσακχαρίτες δεν χρησιμοποιούνται γενικά μόνοι τους, επειδή τα μίγματα επεκτείνουν το εύρος πιθανών διαφορετικών ρεολογικών ιδιοτήτων και ιδιοτήτων υφής, βελτιώνοντας έτσι τις ιδιότητες των συστημάτων στα οποία προστίθενται. Ως εκ τούτου, έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για τη μελέτη μιγμάτων κ-καραγενάνης με άμυλο, άλλους μη αμυλούχους πολυσακχαρίτες ή πρωτεΐνες (Tecante et al., 2012).

Η κ-καραγενάνη χρησιμοποιείται συνήθως σε συνδυασμό με κόμμι χαρουπιού σε επιδόρπια για να προσφέρει μια πιο ζελατινώδη υφή και να μειώσει τη συναίρεση. Το αλεύρι από Κοηjac αλληλεπιδρά ακόμα πιο έντονα με την κ-καραγενάνη για να σχηματίσει ισχυρές ελαστικές πηκτές που είναι τουλάχιστον τέσσερις φορές πιο ισχυρές από τις πηκτές που σχηματίζει η κ-καραγενάνη μόνη της. Από τις πιο γνωστές συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις της κ-καραγενάνης είναι αυτή που περιλαμβάνει τις πρωτεΐνες γάλακτος (Thomas, 1997).

Κάποιες από τις πρώτες χρήσεις της κ-καραγενάνης ήταν στις πηκτές γάλακτος. Στις εφαρμογές αυτές η κ-καραγενάνη όχι μόνο σχηματίζει μία αδύναμη γέλη (φτιαγμένη από διπλές έλικες) στο τμήμα νερού του γάλακτος, αλλά αλληλεπιδρά επίσης με την επιφανειακή περιοχί των μικκυλίων καζεΐνης (Thomas, 1997).

#### **4.5.5. Εφαρμογές κ-καραγενάνης στα τρόφιμα**

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η κ-καραγενάνη αποτελεί μία οικογένεια υδροκολλοειδών τα οποία έχουν διαφορετικές ιδιότητες και ως εκ τούτου έχει μία μεγάλη ποικιλία χρήσεων. Παραδείγματα εφαρμογών της κ-καραγενάνης είναι:

- Διαύγεια γέλης και υψηλές θερμοκρασίες πηκτώματος: Σημαντική σε γλάσο για κέικ και επιδόρπια ζελέ (Thomas, 1992),

- Συμπαγής, ταχείας πήξεως γέλη (πολύτιμη σε επεξεργασμένα τυροκομικά προϊόντα) (Thomas, 1992),
- Ικανότητα προσαρμογής της υφής και του σημείου τήξεως. Παρέχει την υφή που απαιτείται όταν χρησιμοποιούνται καραγενάνες για την αντικατάσταση του λίπους στα αλεσμένα κρέατα (de Vries 2004),
- Ικανότητα επιβράδυνσης ενυδάτωσης με κατιόντα έως ότου το προϊόν συμπιεστεί και φθάσει σε θερμοκρασίες παστερίωσης. Χρησιμοποιείται στο ζαμπόν και το στήθος των πουλερικών για τον έλεγχο της διαδικασίας του καθαρισμού και την παροχή πυκνότητας (de Vries 2004),
- Χαμηλής θερμοκρασίας ιξώδες σε υψηλές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιείται σε υπερυψηλές θερμοκρασίες (Thomas, 1997),
- Περιεκτικότητα σε στερεά γάλακτος. Καθιστά τα συστήματα οικονομικότερα λόγω της αλληλεπίδρασης με την πρωτεΐνη γάλακτος (Thomas, 1997),
- Έλεγχος του ιξώδους. Αποτρέπει την θραύση και τη συναίρεση κατά το γέμισμα των πιτών (Thomas, 1997),
- Ευρύ φάσμα υφής. Φλαν και πουτίγκες απαιτούν υφή από εύθρυπτο έως κρεμώδες και από ελαφριά σε βαριά σώματα ανάλογα με το πού διατίθενται στο εμπόριο (Thomas, 1997).

#### **4.6. Μέθοδοι ρεολογικής ταλάντωσης και συμπεριφορά των υδροκολλοειδών**

Μεταξύ των διαφόρων τεχνικών για τη διάκριση μεταξύ των στερεών και υγρών χαρακτηριστικών ενός κολλοειδούς τροφίμων, η καλύτερη τεχνική είναι η μέθοδος ρεολογικής ταλάντωσης (Dickinson, 1992). Αυτός ο τύπος πειραμάτων είναι επίσης γνωστός ως διάτμηση με μικρού πλάτους ταλάντωση (Small Amplitude Oscillatory Shear – SAOS). Σε ένα πείραμα SAOS, μία ημιτονοειδής τάση ή παραμόρφωση με συχνότητα  $\omega$  εφαρμόζεται στο υλικό, με αποτέλεσμα να μπορεί να μετρηθεί η διαφορά φάσης ανάμεσα στην ημιτονοειδή τάση και παραμόρφωση, καθώς και ο λόγος των πλατών (Rao, 1992).

Για παραμόρφωση μέσα στη γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή, η παρακάτω εξίσωση εκφράζει την παραγόμενη τάση ( $\sigma_0$ ) με βάση ένα μέτρο ελαστικότητας ή αποθήκευσης (elastic ή storage modulus)  $G'$ , και ένα μέτρο ιξώδους ή απώλειας (viscous ή loss modulus)  $G''$ . Για ένα

ιξωδοελαστικό υλικό η προκύπτουσα τάση είναι επίσης ημιτονοειδής μορφής αλλά εμφανίζει μία καθυστέρηση φάσης  $\delta$  (rads) όταν συγκριθεί με την παραμόρφωση (Rao, 1992).

$$\sigma_0 = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t)$$

Το μέτρο αποθήκευσης  $G'$  εκφράζει την ποσότητα της ενέργειας που αποθηκεύεται στο υλικό ή ανακτάται ανά κύκλο παραμόρφωσης. Το  $G''$  είναι ένα μέτρο της ενέργειας που χάνεται σαν ιξώδες σκόρπισμα ανά κύκλο παραμόρφωσης. Συνεπώς, για ένα τελείως ελαστικό στερεό, όλη η ενέργεια αποθηκεύεται ενώ το  $G''$  είναι μηδέν. Αντίθετα, για ένα υγρό με καθόλου ελαστικές ιδιότητες, όλη η ενέργεια εκλύεται ως θερμότητα και το  $G'$  είναι μηδέν (Rao, 1992).

Για ένα συγκεκριμένο τρόφιμο, τα μεγέθη  $G'$  και  $G''$  επηρεάζονται από τη συχνότητα, την θερμοκρασία και την παραμόρφωση. Για τιμές παραμόρφωσης μέσα στην γραμμική περιοχή, τα  $G'$  και  $G''$  είναι ανεξάρτητα από την παραμόρφωση. Η εφαπτομένη απώλειας ( $\tan\delta$ ) είναι ο λόγος της ενέργειας που εκλύεται προς αυτή που αποθηκεύεται ανά κύκλο παραμόρφωσης (Rao, 1992).

#### 4.7. Επιρροή των υδροκολλοειδών στις πάστες αμύλου.

Οι πάστες αμύλου έχουν τυπικά συμπεριφορά βιοπολυμερούς γέλης. Σε μία τέτοια συμπεριφορά παρατηρούνται μεγαλύτερες τιμές του συντελεστή  $G'$  από τον συντελεστή  $G''$  κατά την σάρωση συχνότητας. Ωστόσο, στις πάστες αμύλου και οι δύο συντελεστές εξαρτώνται από την συχνότητα. Τα υδροκολλοειδή τροποποιούν τα δυναμικά φάσματα του αμύλου (Mandala, 2012).

➤ Πρώτη υπόθεση: Τα υδροκολλοειδή οδηγούν σε ασθενέστερες δομές με χαρακτήρα που παραπέμπει λιγότερο σε γέλη.

Με την προσθήκη των υδροκολλοειδών, τα δίκτυα αμύλου μετατρέπονται από ελαστικά σε πιο ιξώδες (Rosell et al., 2011). Τα συστήματα αμύλου-υδροκολλοειδών μπορούν να θεωρηθούν ως διαφασικά συστήματα. Όταν οι αμυλόκοκκοι διογκώνονται, το υδροκολλοειδές βρίσκεται εξ' ολοκλήρου στη συνεχή φάση. Η συγκέντρωση του υδροκολλοειδούς τότε θα αυξηθεί καθώς μειώνεται ο όγκος της φάσης που είναι προσβάσιμη στο υδροκολλοειδές. Το γεγονός αυτό αλλάζει την ιξωδοελαστικό του αμύλου (Techawipharat et al., 2008).

➤ Δεύτερη υπόθεση: Η προσθήκη υδροκολλοειδών οδηγεί σε συσχετισμούς μεταξύ των αμύλων με αποτέλεσμα την αύξηση των τιμών για τους συντελεστές  $G'$  και  $G''$ .



Αρκετά υδροκολλοειδή μπορούν να προωθήσουν συσχετίσεις με άμυλα και ως αποτέλεσμα, όταν προστίθενται σε πάστες αμύλου, συχνά παρατηρείται αύξηση των  $G'$  και  $G''$  (Mandala, 2004). Σε τέτοια συστήματα το ερώτημα είναι ποιο συστατικό κυριαρχεί στη συνολική ρεολογία, το άμυλο ή το υδροκολλοειδές. Στα υδροκολλοειδή συστήματα αμύλου σίτου, είναι το υδροκολλοειδές που κυριαρχεί σε ολόκληρο το σύστημα, σύμφωνα με τους παράγοντες μετατόπισης που βρέθηκαν. Επιπρόσθετα, εκτός από τις τιμές  $G'$  και  $G''$ , η εφαπτομένη  $\delta$  μπορεί να είναι σημαντική στις ερμηνείες της συμπεριφοράς των αλληλεπιδράσεων αμύλου-υδροκολλοειδών. Έτσι, αν και ορισμένα υδροκολλοειδή προάγουν αύξηση των  $G'$  και  $G''$  με την προσθήκη τους, στην πραγματικότητα οδηγούν σε ένα λιγότερο στερεό σύστημα (υψηλότερες τιμές  $\tan\delta$ ). Αντίθετα, σε ορισμένες περιπτώσεις, η προσθήκη υδροκολλοειδούς μπορεί να οδηγήσει σε ένα πιο στερεό σύστημα όπως παρατηρήθηκε σε συστήματα αμύλου αραβοσίτου με κόμμι λιναρόσπορου (Wang et al., 2008).

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>

### 5. Φυτικές πρωτεΐνες

Οι τρέχουσες κοινωνικές προκλήσεις έχουν στρέψει την προσοχή στο άγχος που προκαλούν οι μεγάλες τάσεις αστικοποίησης και η παραγωγή τροφίμων και ζωοτροφών στη γη, το νερό και τους φυσικούς πόρους (Lundqvist et al., 2007). Συνεπώς απαιτούνται νέες στρατηγικές για την μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, στοχεύοντας σε μία πιο υπεύθυνη παραγωγή, επεξεργασία και κατανάλωση των τροφικών μας πόρων. Επιπρόσθετα, θα πρέπει να αυξηθεί η χρήση πηγών μη-ζωικών πρωτεϊνών (Tilman et al., 2014), ώστε να αντισταθμιστούν οι εντατικές πρακτικές κτηνοτροφίας και παραγωγής. (Van Mierlo et al., 2017).

Στο πρόσφατο παρελθόν, διεξήχθησαν έρευνες για φυτικές πρωτεΐνες σχετικά με την ανακάλυψη εναλλακτικών πηγών πρωτεϊνών, σε μια προσπάθεια για την απόκτηση νέων συστατικών κατάλληλων για να συμπεριληφθούν σε εφαρμογές τροφίμων και στη βελτίωση της λειτουργικότητάς τους (Amagliani et al., 2017). Ένα από τα κύρια εμπόδια στη χρήση εναλλακτικών πηγών πρωτεΐνης είναι η ικανότητά τους να προσδίδουν ιδιότητες όπως η δομή και η υφή στα τρόφιμα (Jimenez-Munoz et al., 2021). Οι τεχνολογικές προκλήσεις πρέπει να ξεπεραστούν, χωρίς όμως να διακυβεύεται η ικανότητά τους να παρέχουν την κατάλληλη θρεπτική αξία. Για να εξασφαλιστεί αυτός ο στόχος, είναι απαραίτητη η κατανόηση της επίδρασης των συνθηκών επεξεργασίας στην πεπτικότητα των φυτικών πρωτεϊνών, καθώς αυτή η παράμετρος μπορεί να αλλάξει ανάλογα με το επίπεδο τελειοποίησης του συστατικού ή τη δομή της μήτρας (Caruano et al., 2016).

Η χρήση εναλλακτικών πηγών πρωτεϊνών σε μικτές μήτρες τροφίμων πρέπει να μελετηθεί διεξοδικά. Η ανάμειξη φυτικών πρωτεϊνών και ο έλεγχος των υπερμοριακών δομών τους μέσω της επεξεργασίας παρουσιάζει μια ευκαιρία για βελτίωση της διατροφικής και τεχνολογικής τους λειτουργικότητας, καθώς και την ικανότητά μας να τα αξιοποιήσουμε στην ανάπτυξη νέων προϊόντων διατροφής (Jimenez-Munoz et al., 2021). Η συνολική ποιότητα των πρωτεϊνών από τα φυτά και ευρύτερα, από εναλλακτικές πηγές πρέπει να βελτιωθεί όχι μόνο από την ικανότητα επεξεργασίας τους, αλλά και από τη διατροφική άποψη. Η ποιότητα της διατροφής δεν περιλαμβάνει μόνο τις παραμέτρους σύνθεσης (σύνθεση αμινοξέων, ισορροπημένο προφίλ αμινοξέων και ελάχιστα αντι-διατροφικά συστατικά) αλλά θα πρέπει επίσης να περιλαμβάνει τη γαστρεντερική διάσπαση που οδηγεί στη βέλτιστη βιολογική λειτουργικότητα (Jimenez-Munoz et al., 2021).

## 5.1. Πρωτεΐνη αρακά (Pea protein)

Τα όσπρια στην οικογένεια *Fabaceae* είναι οι δεύτερες πιο σημαντικές καλλιέργειες μετά τα δημητριακά. Το κοινό μπιζέλι (*Pisum sativum L.*), είναι μια από τις παλαιότερες καλλιέργειες, που καλλιεργείται είτε για ανθρώπινη κατανάλωση είτε για τις ζωοτροφές. Τα φυτά μπιζελιών μπορούν να εκβλαστήσουν και αναπτυχθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες και η καλλιέργειά τους παρέχει μια εξαιρετική εναλλακτική λύση για περιοχές με δροσερό κλίμα που δεν είναι κατάλληλες για παραγωγή σόγιας ή φασολιών (Lu et al., 2019). Λόγω της πολύ μεγάλης ζήτησης για φυτικές πρωτεΐνες και του σχετικά χαμηλού κόστους παραγωγής μπιζελιών, η παγκόσμια αγορά για την πρωτεΐνη μπιζελιού αυξάνεται ραγδαία και αναμένεται να ξεπεράσει τα 34,8 εκατομμύρια δολάρια το 2020 (Grand View Research, 2015).

### 5.1.1. Σύσταση και ταξινόμηση πρωτεΐνης αρακά

Είναι γνωστό ότι το μπιζέλι αποτελεί πηγή πολλών θρεπτικών συστατικών και μπορεί να διαχωριστεί σε διάφορα συστατικά και προϊόντα τροφίμων, εμπλουτισμένα με πρωτεΐνη, άμυλο, εδώδιμες ίνες κ.α. (Costa et al., 2006). Γενικά, οι σπόροι μπιζελιού περιέχουν 20-25% πρωτεΐνη, 40-50% άμυλο και 10-20% εδώδιμες ίνες (Dahl et al., 2012). Η πρωτεΐνη αρακά είναι ένας σχετικά νέος τύπος φυτικών πρωτεϊνών και γίνεται όλο και πιο δημοφιλής στην παγκόσμια βιομηχανία τροφίμων λόγω της διαθεσιμότητας, του χαμηλού κόστους, των θρεπτικών αξιών και των οφελών της για την υγεία (Boye et al., 2010). Συγκρινόμενη με την πρωτεΐνη σόγιας ή άλλες φυτικές πρωτεΐνες, η πρωτεΐνη αρακά χαρακτηρίζεται από υψηλή πεπτικότητα, σχετικά λιγότερες αλλεργικές αντιδράσεις ή αρνητικές για την υγεία διαταραχές (Allred et al., 2004). Διακυμάνσεις στην περιεκτικότητα του μπιζελιού σε πρωτεΐνες έχει συσχετιστεί με διαφορετικούς γονότυπους και περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Η πρωτεΐνη μπιζελιού μπορεί να ταξινομηθεί σε τέσσερις κύριες ομάδες: γλοβουλίνη, αλβουμίνη, προλαμίνη και γλουτελίνη. Η γλοβουλίνη είναι η κύρια αποθηκευμένη πρωτεΐνη και αντιπροσωπεύοντας το 55-65% των συνολικών πρωτεϊνών του αρακά (Adebisi et al., 2011). Διαλυτή σε διαλύματα άλατος, η γλοβουλίνη μπορεί να υποβαθμιστεί κατά τη βλάστηση των σπόρων για να παρέχει θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη των φυτών. Η γλοβουλίνη διαχωρίζεται σε υπομονάδες κατά την έκθεσή της σε ακραίες τιμές pH και ιοντικής ισχύς (Henning et al., 1997).

Η αλβουμίνη είναι διαλυτή στο νερό καταλαμβάνοντας ποσοστό 18-25% της συνολικής

περιεκτικότητας πρωτεϊνών των σπόρων αρακά. Θεωρούμε ως μεταβολική και ενζυματική πρωτεΐνη, η αλβουμίνη αποτελείται από μόρια που έχουν λειτουργικούς ρόλους στη βλάστηση των σπόρων (McCarthy et al., 2016). Η αναλογία μεταξύ γλοβουλίνης και αλβουμίνης στην πρωτεΐνη μπιζελιού μπορεί να εμφανίσει παραλλαγές λόγω διαφορετικών γονότυπων ή/και μεθόδων επεξεργασίας, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες του της πρωτεΐνης αρακά (Karaca et al., 2011).

Η προλαμίνη είναι μία ομάδα αποθηκευμένων φυτικών πρωτεϊνών σε μικρές ποσότητες στους σπόρους μπιζελιών (Tsoukala et al., 2006). Απαντάται κυρίως στους σπόρους των δημητριακών όπως το αλεύρι, το κριθάρι, το ρύζι και το καλαμπόκι. Χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε γλουταμίνη και προλίνη, ενώ γενικά είναι διαλυτή μόνο σε ισχυρά διαλύματα αλκοόλης (70-80%). Η προλαμίνη δεν πήζει υπό θερμότητα, αλλά μπορεί να υδρολυθεί σε προλίνη και αμμωνία (Shewry et al., 2002).

Ως αδιάλυτη πρωτεΐνη, η γλουτελίνη (που είναι παρόμοια με την προλαμίνη), βρίσκεται στο ενδοσπέρμιο ορισμένων σπόρων. Η γλουτενίνη, ο πιο κοινός τύπος γλουτελίνης, είναι υπεύθυνη για ορισμένες ιδιότητες ψησίματος στο ψωμί σίτου. Η γλουτελίνη επίσης έχει αναγνωρισθεί επίσης στο κριθάρι και το ρύζι (Shang et al., 2005), και είναι η πρωταρχική μορφή αποθήκευσης ενέργειας στο ενδοσπέρμιο των κόκκων ρυζιού.

Η πρωτεΐνη αρακά έχει ένα καλά δομημένο προφίλ αμινοξέων, περιέχοντας μεγάλη ποσότητα σε λυσίνη. Συγκρινόμενη με τις πρωτεΐνες των δημητριακών, η πρωτεΐνη αρακά έχει υψηλά επίπεδα λυσίνης, λευκίνης και φαινυλαλανίνης και μικρά επίπεδα αμινοξέων που περιέχουν θείο (μεθειονίνη και κυστεΐνη) (Gruber et al., 2005).

### **5.1.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες πρωτεΐνης αρακά**

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες της πρωτεΐνης αρακά μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την συμπεριφορά της κατά την επεξεργασία, αποθήκευση και κατανάλωση των τροφίμων (Shevkani et al., 2015). Η γνώση γύρω από τις πρωτεΐνες αρακά είναι σημαντική για την ανάπτυξη νέων προϊόντων ή συστατικών τροφίμων. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η γλοβουλίνη και η αλβουμίνη είναι οι δύο κύριοι τύποι της πρωτεΐνης αρακά, με την σύνθεσή και τη μοριακή δομή τους να καθορίζει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες (Boye et al., 2010). Οι συνθήκες επεξεργασίας όπως η θερμοκρασία, το pH, και η παρουσία άλλων συστατικών, μπορεί επίσης να επηρεάσει τις λειτουργικές ιδιότητες της πρωτεΐνης αρακά καθώς και τις εφαρμογές της στη βιομηχανία

τροφίμων (Rui et al., 2011).

Διαλυτότητα και υδρόλυση: Η διαλυτότητα είναι μία από τις πιο συχνά μετρούμενες λειτουργικές ιδιότητες των πρωτεϊνών των τροφίμων. Η πρωτεΐνη αρακά εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την pH με μία ελάχιστη διαλυτότητα μεταξύ των τιμών pH 4 έως 6, γεγονός που μπορεί να μειώσει τις επακόλουθες λειτουργικές της ιδιότητες (Adebiyi et al., 2011). Τα στάδια εκχύλισης και αφυδάτωσης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των πρωτεϊνών μπορεί να επηρεάσουν την υδρόφοβη επιφάνεια της πρωτεΐνης εκθέτοντας υδρόφοβα υπολείμματα, οδηγώντας σε αύξηση υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων μεταξύ πρωτεϊνών ή/και πεπτιδίων (Tsumura et al., 2005).

Η πρωτεΐνη μπιζελιού τείνει να σχηματίζει πολύ ιξώδη διαλύματα υπό υψηλή συγκέντρωση. Χημικές και ενζυμικές επεξεργασίες πρωτεΐνης μπιζελιού έχουν χρησιμοποιηθεί για να ξεπεραστεί αυτό το ζήτημα ιξώδους καθώς επίσης και να βελτιωθούν οι λειτουργικές της ιδιότητες. Η ενζυμική υδρόλυση έχει δείξει ότι μειώνει το φαινόμενο ιξώδους και αυξάνει την ποιότητα των πηκτών που περιέχουν πρωτεΐνη αρακά, κασάβα και άμυλο αραβοσίτου (Ribotta et al., 2012). Οι Bajaj et al., (2017) επισήμαναν ότι η ενζυμική υδρόλυση της πρωτεΐνης αρακά μπορεί να τροποποιήσει τις λειτουργικές της ιδιότητες, με τις υδρολυμένες πρωτεΐνες να παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα και χαμηλότερο ιξώδες.

Δημιουργία γέλης και ιξώδες:

Η δημιουργία γέλης (gelation) μίας πρωτεΐνης μπορεί να θεωρηθεί ως η διαδικασία κατά την οποία οι πρωτεΐνες αλληλεπιδρούν για τη δημιουργία ενός τρισδιάστατου δικτύου δομής μορίων (Bryant et al., 1998). Οι αλληλεπιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα μεταξύ πρωτεΐνης-νερού, πρωτεΐνης-λιπών και πρωτεΐνης-πρωτεΐνης και επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες όπως η συγκέντρωση πρωτεΐνης, η θερμοκρασία, το pH, πρόσθετα, ενδογενή και εξωγενή ένζυμα (Shand et al., 2007; Sun et al., 2010). Ο τύπος και η σύσταση της πρωτεΐνης αρακά καθώς και η διαφορετικές διεργασίες επεξεργασίας, έχει αναφερθεί ότι επηρεάζουν τις ιδιότητες δημιουργία γέλης (O'Kane et al., 2005). Η μη υδρολυμένη πρωτεΐνη αρακά σχηματίζει πολύ ιξώδη γαλακτώματα όταν χρησιμοποιείται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, με αποτέλεσμα η περιεκτικότητά του στα γαλακτώματα να περιορίζεται σε λιγότερο από 10% (Bajaj et al., 2017).

Γαλακτωματοποίηση: Η πρωτεΐνη αρακά έχει εξαιρετικές γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες για την δημιουργία γαλακτωμάτων λαδιού-σε-νερό (Sijtsma et al., 1998). Καθώς η πρωτεΐνη αρακά περιέχει μεγάλη ποσότητα αντιδραστικών αμινομάδων, οι αντιδράσεις χημικής τροποποίησης στις αμινομάδες, όπως η ακετυλίωση, μπορεί να πραγματοποιηθεί αποτελεσματικά. Οι αντιδράσεις

αυτές αποδείχθηκαν ισχυρές για να βελτιώσουν τις ιδιότητες γαλακτωματοποίησης (Legrand et al., 1997). Η πρωτεΐνη αρακά έχει μικρότερη ικανότητα γαλακτωματοποίησης σε τιμές pH κοντά στο ισοηλεκτρικό της σημείο, με την συγκεκριμένη ιδιότητα να βελτιώνεται σημαντικά σε τιμές pH πάνω από 7 (Adebisi et al., 2011). Οι Karaca et al., (2011) ανέφεραν ότι η χαμηλή ικανότητα γαλακτωματοποίησης της πρωτεΐνης αρακάς οφειλόταν στο χαμηλό επιφανειακό φορτίο και την χαμηλή διαλυτότητα.

### **5.1.3. Ρεολογικές ιδιότητες πρωτεΐνης αρακά**

Οι Ribotta et al., (2012) διαπίστωσαν ότι με την προσθήκη πρωτεΐνης αρακά σε δείγματα αμύλου αραβοσίτου, η τιμές του συντελεστή αποθήκευσης  $G'$  ήταν σχεδόν ανεξάρτητος από τη συχνότητα, υποδηλώνοντας τη δημιουργία μίας ισχυρής γέλης. Αντίθετα, οι γέλες αμύλου κασάβας - πρωτεΐνης αρακά συμπεριφέρονταν σαν αδύναμες γέλες, παρουσιάζοντας μία σταθερή αύξηση του συντελεστή  $G'$  με τη συχνότητα. Ως εκ τούτου, οι γέλες αμύλου κασάβας σχημάτισαν αδύναμες δομές από ότι το άμυλο αραβοσίτου υπό την προσθήκη πρωτεΐνης αρακά.

### **5.1.4. Εφαρμογές της πρωτεΐνης αρακά στα λειτουργικά τρόφιμα**

Οι φυτικές πρωτεΐνες παρέχουν μία εναλλακτική λύση έναντι των ζωικών πρωτεϊνών. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι δίαιτες που βασίζονται σε φυτικές πηγές προσφέρουν πολλά οφέλη για την υγεία μειώνοντας τόσο το επίπεδο χοληστερόλης όσο και την αρτηριακή πίεση, εξισορροπώντας το σάκχαρο στο αίμα καθώς και μειώνοντας τον κίνδυνο ανάπτυξης καρκίνου (McCarty et al., 1999). Εξαιτίας της διαθεσιμότητας, του χαμηλού κόστους, της διατροφικής αξίας και των οφελών της στην υγεία, η πρωτεΐνη αρακά χρησιμοποιείται ευρέως ως υποκατάστατο της πρωτεΐνης σόγιας και άλλων ζωικών πρωτεϊνών σε πολλές λειτουργικές εφαρμογές (Wang et al., 2003).

Συμπληρώματα διατροφής: Η πρωτεΐνη αρακά είναι δημοφιλές πρόσθετο ή συμπλήρωμα στην παγκόσμια βιομηχανία τροφίμων. Τα εμπορικά προϊόντα πρωτεΐνης αρακά, είναι κυρίως οι συμπυκνωμένες μορφές με περιεκτικότητα πρωτεΐνης <85% (επί ξηρής βάσης) (Aluko et al., 2009). Σε αντίθεση με τις παραδοσιακές πρωτεΐνες δημητριακών, η πρωτεΐνη αρακά δεν περιέχει γλουτένη συμβάλλοντας σημαντικά στην παραγωγή τροφίμων ελεύθερα γλουτένης (Han et al., 2010). Με τις εξαιρετικές της ιδιότητες όπως το υψηλό επίπεδο απορρόφησης νερού και λαδιού, η μεγάλη ικανότητα δημιουργίας γέλης και η διαύγεια της γέλης, η πρωτεΐνη αρακά παρέχει έναν νέο τύπο φυτικών πρωτεϊνών για λειτουργικά τρόφιμα υπό νέες συνθέσεις (Boye et al., 2010).

Γαλακτωματοποιητής τροφίμων: Για να μπορεί να θεωρηθεί αποτελεσματικός γαλακτωματοποιητής, η πρωτεΐνη πρέπει να απορροφηθεί στη διεπαφή λαδιού-νερού και να ξεδιπλωθεί στη διεπαφή για να σχηματίσει μια συνεκτική μεμβράνη γύρω από τα σταγονίδια λαδιού μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (Damodaran, 2005). Οι Ducel et al., (2004) έδειξαν ότι η πρωτεΐνη αρακά ήταν ικανή να μειώσει την διεπιφανειακή τάση μεταξύ νερού και λαδιού και να σταθεροποιήσει τα γαλακτώματα σχηματίζοντας μια άκαμπτη μεμβράνη στη διεπαφή λαδιού-νερού.

Ενισχυμένα αναψυκτικά: Η ενίσχυση των αναψυκτικών περιλαμβάνει τη διαδικασία εισαγωγής μικροθρεπτικών συστατικών που καταναλώνονται από διάφορες κατηγορίες καταναλωτών. Ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον και πρόκληση αποτελεί η εφαρμογή της πρωτεΐνης αρακά στα ενισχυμένα αναψυκτικά, όπως τα σέικ και οι χυμοί πρωτεΐνης (Nosworthy et al., 2017).

## **5.2. Πρωτεΐνη φάβας (Faba protein)**

Η Βίκια φάβα (*Vicia faba*) είναι μία καλλιέργεια ψυχανθών ψυχρής περιόδου, που βλασταίνει σε ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες εδάφους (~12,5°C). Το ύψος του φυτού φτάνει το ένα μέτρο και η συγκομιδή των καρπών είναι σχετικά εύκολη, επειδή ο βλαστός του είναι ίσιος. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, η παραγωγή ξηρής φάβας έχει αυξηθεί από 3,7 σε 4,9 εκατομμύρια τόνους. Το 2018, η Κίνα ήταν ο μεγαλύτερος παραγωγός ξηρής φάβας, ακολουθούμενη από την Αιθιοπία και το Ηνωμένο Βασίλειο (Sharan et al., 2020).

Η φάβα είναι θρεπτικά ωφέλιμη λόγω της υψηλής αναλογίας πρωτεϊνών-υδατανθράκων που περιέχει σε σύγκριση με τα υπόλοιπα όσπρια. Οι σπόροι της φάβας περιέχουν 23-41% πρωτεΐνες (επί ξηρής βάσης) (Hove et al., 1978). Περίπου το 80% κατά βάρος των συνολικών πρωτεϊνών του σπόρου αποτελούν ενζυμικά ανενεργές αποθηκευμένες πρωτεΐνες των σπόρων που υπάρχουν στις κοτυληδόνες παρέχοντας θρεπτικά συστατικά για να βοηθήσουν τον σπόρο να βλαστήσει σε ένα δενδρύλλιο (Liu et al., 2017).

### **5.2.1. Ταξινόμηση πρωτεϊνών φάβας**

Οι πρωτεΐνες της φάβας περιλαμβάνουν πολλούς τύπους πρωτεϊνών που μπορούν να ταξινομηθούν βάσει της διαλυτότητάς τους σε διαφορετικούς διαλύτες, δηλαδή τις αλβουμίνες, γλοβουλίνες, γλουτελίνες και προλαμίνες (Shewry et al., 1995). Περίπου το 85% των αποθηκευμένων πρωτεϊνών αποτελείται από διαλυτές στα άλατα πρωτεΐνες που είναι πλούσιες σε

ασπαρτικό οξύ, γλουταμινικό οξύ, λευκίνη και αργινίνη (Derbyshire et al., 1976). Άλλη ομάδα πρωτεϊνών είναι οι διαλυτές σε αλκοόλη προλαμίνες που στερούνται λυσίνης και τρυπτοφάνης, αλλά είναι πλούσιες σε λευκίνη, προλίνη και γλουταμινικό οξύ (Multari et al., 2015).

Οι γλουτελίνες από την άλλη πλευρά, είναι διαλυτές στο υδροξείδιο του νατρίου και παρουσιάζουν προφίλ αμινοξέων παρόμοιο με αυτό των προλαμινών, αλλά με μεγαλύτερα επίπεδα γλυκίνης, μεθειονίνης και ιστιδίνης (Multari et al., 2015). Οι αλβουμίνες περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες αμινοξέων που περιέχουν. Οι αλβουμίνες της φάβας είναι κυρίως μεταβολικές πρωτεΐνες που ενδέχεται να έχουν ή και όχι ενζυμικές λειτουργίες, συμπεριλαμβανομένων της αναστολής της πρωτεάσης (Li et al., 2019).

### **5.2.2. Λειτουργικές ιδιότητες πρωτεΐνης φάβας**

Οι λειτουργικές ιδιότητες είναι αποτέλεσμα φυσικοχημικών φαινομένων που προκύπτουν κατά την αποθήκευση, επεξεργασία και κατανάλωση των τροφίμων ή των συστατικών τους. Καθώς τα τρόφιμα περιλαμβάνουν πολλά συστατικά, οι λειτουργικότητές τους πρέπει να θεωρούνται ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των πρωτεϊνών με άλλα συστατικά (λιπίδια, πολυσακχαρίτες, φαινολικές ενώσεις κ.α.) (Alu'datt et al., 2013).

Τα λειτουργικά συστατικά της φάβας είναι δυνητικά αφριστικοί, γαλακτωματοποιητικοί και πηκτωματογόνοι παράγοντες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή εναλλακτικών γαλακτοκομικών προϊόντων και προϊόντων κρέατος (Boye et al., 2010). Οι πρωτεΐνες της φάβας έχουν ανώτερες λειτουργικές ιδιότητες όταν συγκρίνονται με τις ζωικές πρωτεΐνες. Οι λειτουργικές ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από την ποικιλία του φασολιού, τη δομική διαμόρφωση της πρωτεΐνης, τις αλληλεπιδράσεις με τα άλλα μακρομόρια και την επεξεργασία.

### **5.2.3. Ικανότητα δημιουργίας γέλης της φάβας**

Προηγούμενες μελέτες που έγιναν σχετικά με τις πηκτικές ιδιότητες του αλεύρου φάβας, κατέδειξαν μια σταθερή γέλη σε χαμηλή συγκέντρωση αλεύρου (12% σε τιμή pH 7), καθώς και μία καλή ικανότητα πήξης σε ένα εύρος τιμών pH (Langton et al., 2019). Η διαδικασία δημιουργίας γέλης από πρωτεΐνες φάβας είναι θερμο-αναστρέψιμη. Η επαρκής θερμότητα προκαλεί μετουσίωση της πρωτεΐνης, όπου μετά το σχηματισμό δισουλφιδικών δεσμών, εκτίθενται υδρόφοβα υπολείμματα αμινοξέων. Η περαιτέρω θέρμανση προκαλεί συσσωμάτωση και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πρωτεϊνών, σχηματίζοντας ένα πήκτωμα (Ehsanzamir, 2018).



#### **5.2.4. Εφαρμογές πρωτεΐνης φάβας στα τρόφιμα**

Επίδραση στο χρώμα: Τα χρωματιστά όσπρια, συμπεριλαμβανομένης και της φάβας, είναι πηγές πλούσιες σε φαινολικές ενώσεις. Το εξωτερικό μέρος των σπόρων περιέχει τανίνες ως τις κύριες φαινολικές ενώσεις με αντιοξειδωτική δράση. (Pereira et al., 2009). Στην φάβα, οι τανίνες αποτελούν το 72-82% του συνολικού φαινολικού της περιεχομένου.

Το χρώμα των συστατικών της φάβας έχει επίσης μεγάλο αντίκτυπο στην αποδοχή της ως συστατικό στα τρόφιμα (Nasar-Abbas et al., 2009). Οι προανθοκυανιδίνες (φυσικοί φυτικοί μεταβολίτες) στη φάβα οξειδώνονται μέσω φαινολικών αντιδράσεων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός σκοτεινού χρωματισμού (Beninger et al., 2003). Επιπρόσθετα, ο βαθμός εκχύλισης των πρωτεϊνών αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα για το χρώμα των συστατικών.

#### **5.3. Πρωτεΐνη ρυζιού (Rice protein)**

Το ρύζι (*Oryza sativa L.*) αποτελεί μία από τις κορυφαίες καλλιέργειες στον κόσμο, με την παγκόσμια ετήσια παραγωγή του να εκτιμάται σε περίπου 480 εκατομμύρια τόνους (USDA, 2015), και καλλιεργείται σήμερα σε περισσότερες από 100 χώρες, σε κάθε ήπειρο εκτός από την Ανταρκτική. Είναι το βασικό φαγητό για πάνω από το ήμισυ του παγκόσμιου πληθυσμού, κυρίως στις ασιατικές χώρες, όπου παρέχει ένα σημαντικό ποσοστό πρόσληψης πρωτεϊνών για εκατομμύρια ανθρώπους (Muthayya et al., 2014). Η συνολική παραγωγή πρωτεΐνης από το ρύζι ανά εκτάριο βρίσκεται δεύτερη μετά από αυτή του σίτου, αν και η απόδοση της χρησιμοποιούμενης πρωτεΐνης είναι υψηλότερη για το ρύζι λόγω της ανώτερης ποιότητας των πρωτεϊνών ρυζιού (Childs, 2004).

Οι πρωτεΐνες επηρεάζουν σημαντικά τις δομικές, λειτουργικές και διαθρεπτικές ιδιότητες του ρυζιού, και ο χαρακτηρισμός τους αποτελεί αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας (Fabian et al., 2011). Ο Eggum (1979) ανέφερε ότι η πεπτικότητα και η βιολογική αξία των πρωτεϊνών ρυζιού είναι υψηλότερες από αυτές των άλλων μεγάλων δημητριακών. Επίσης, οι πρωτεΐνες ρυζιού γενικά θεωρούνται υποαλλεργικές (Helm et al., 1996), με πολλές μελέτες να δείχνουν ότι οι πρωτεΐνες ρυζιού έχουν αντιοξειδωτικές, αντι-υπερτασικές και αντικαρκινικές ιδιότητες, καθώς και ιδιότητες κατά της παχυσαρκίας (Amagliani et al., 2017). Επομένως, το ρύζι αντιπροσωπεύει μια ενδιαφέρουσα πηγή πρωτεϊνών για την ανάπτυξη συστατικών εμπλουτισμένων με πρωτεΐνες για τη σύνθεση και την παραγωγή θρεπτικών προϊόντων.

### 5.3.1. Κατανομή και σύνθεση πρωτεϊνών στο ρύζι

Οι πρωτεΐνες του ρυζιού κατηγοριοποιούνται βάσει της διαλυτότητάς τους. Συνεπώς, έχουμε τέσσερα κύρια κλάσματα: την αλβουμίνη (υδατοδιαλυτή), τη γλοβουλίνη (διαλυτή στα άλατα), τη γλουτελίνη (διαλυτή σε οξέα/αλκάλια), και την προλαμίνη (διαλυτή στην αλκοόλη) (Osborne, 1924). Τα κλάσματα άλεσης ρυζιού διαφέρουν ως προς τη σύνθεση πρωτεΐνης. Στον πίνακα 5 φαίνονται τα ποσοστά κάθε πρωτεΐνης στο καφέ ρύζι, το αλεσμένο, καθώς και στο πίτουρό του:

Πρωτεΐνες	Καφέ ρύζι (%)	Αλεσμένο ρύζι (%)	Πίτουρο ρυζιού (%)
Αλβουμίνη	5-10	4-6	24-43
Γλοβουλίνη	7-17	6-13	13-36
Γλουτελίνη	75-81	79-83	22-45
Προλαμίνη	3-6	2-7	1-5

Πίνακας 5: Πρωτεϊνική σύνθεση ρυζιού, Πηγή: Adebisi et al., 2009

Η γλουτελίνη είναι η κύρια πρωτεΐνη στο καφέ και αλεσμένο ρύζι, ενώ η προλαμίνη κατέχει το μικρότερο ποσοστό σε όλα τα κλάσματα ρυζιού.

### 5.3.2. Λειτουργικές ιδιότητες πρωτεϊνών ρυζιού

Διαλυτότητα: Η διαλυτότητα των πρωτεϊνών είναι, υπό ένα δεδομένο σύνολο συνθηκών, η θερμοδυναμική εκδήλωση της ισορροπίας μεταξύ αλληλεπιδράσεων πρωτεΐνης-πρωτεΐνης και διαλύτη-πρωτεΐνης και σχετίζεται άμεσα με τη φυσικοχημική φύση της επιφάνειας της πρωτεΐνης (Damodaran, 1994). Αυτή η ιδιότητα αντιπροσωπεύει μια σημαντική προϋπόθεση για τις πρωτεΐνες που λειτουργούν ως λειτουργικά συστατικά στα τρόφιμα. Παράγοντες όπως το pH, η θερμοκρασία, η περιεκτικότητα αλάτων και η διηλεκτρική σταθερά του διαλύματος μεταβάλλουν την διαλυτότητα της πρωτεΐνης, καθώς οι παραλλαγές σε αυτές τις συνθήκες οδηγούν σε αλλαγές στις δομικές διαμορφώσεις της πρωτεΐνης, οι οποίες με τη σειρά τους επηρεάζουν τη λειτουργικότητα της (Adebisi et al., 2007).

Οι πρωτεΐνες παρουσιάζουν ελάχιστη διαλυτότητα στο νερό σε τιμές pH 4-5, ενώ η διαλυτότητα αυξάνεται με την αύξηση της αλκαλικότητας ή οξύτητας (Cao et al., 2009). Η εξαρτώμενη από το pH υδατική διαλυτότητα των πρωτεϊνών ρυζιού επηρεάζεται κυρίως από τις ιδιότητες της γλουτελίνης, καθώς αντιπροσωπεύει το κυρίαρχο κλάσμα πρωτεΐνης στο ενδοσπέρμιο και στο

πίτουρο ρυζιού. Η υψηλή αδιαλυτότητα της γλουτελίνης του ρυζιού στο νερό οφείλεται κυρίως στην εκτεταμένη συσσωμάτωσή και διακλάδωση μέσω δισουλφιδικών δεσμών (Hamada, 1997). Οι ακραίες όξινες και αλκαλικές συνθήκες προάγουν τη διάσπαση των συσσωματωμάτων γλουτελίνης και έτσι αυξάνουν τη διαλυτότητά τους.

Ιδιότητες γαλακτωματοποίησης: Η γαλακτωματοποιητική δραστηριότητα αντιπροσωπεύει τη μέγιστη επιφάνεια του ανά μονάδα βάρους πρωτεΐνης του σταθεροποιημένου διαλύματος. Η ικανότητα γαλακτωματοποίησης αναφέρεται στη μέγιστη ποσότητα ελαίου που γαλακτωματοποιείται υπό συγκεκριμένες συνθήκες από μία συγκεκριμένη ποσότητα πρωτεΐνης. Η σταθερότητα γαλακτωματοποίησης εκφράζει την ικανότητα μίας πρωτεΐνης να σχηματίζει γαλάκτωμα που αντιστέκεται σε αλλαγές των ιδιοτήτων του για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο και σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (Pearce et al., 1978).

Σύμφωνα με τους Shih et al., (2000), η ικανότητα γαλακτωματοποίησης της πρωτεΐνης ρυζιού που λήφθηκε από ενζυμική εκχύλιση ήταν σχετικά χαμηλή, ειδικά σε  $pH < 6$ , αλλά βελτιώθηκε σημαντικά με την παρουσία ξανθανικού κόμμεος εξαιτίας της αύξησης του ιξώδους στη συνεχή φάση. Οι Cao et al., (2009) έδειξαν ότι η ικανότητα γαλακτωματοποίησης των πρωτεϊνών του λευκού και καφέ ρυζιού, αλλά και του πίτουρου ρυζιού ήταν ελάχιστη σε  $pH = 5$ , ενώ αυξήθηκε σημαντικά (44%, 47% και 43% αντίστοιχα) στις ακραίες τιμές  $pH = 11$ .

Ικανότητα απορρόφησης ύδατος: Η υψηλή ικανότητα απορρόφησης ύδατος (IAY) των πρωτεϊνών είναι απαραίτητη προκειμένου να μειωθεί η απώλεια υγρασίας των συσκευασμένων αρτοπαρασκευασμάτων, να διατηρηθεί η φρεσκότητά τους, αλλά και να παρέχει διάφορα τρόφιμα με τη βέλτιστη υφή (Chandi et al., 2007). Η πρωτεΐνη από το ενδοσπέρμιο του ρυζιού έχει αναφερθεί ότι έχει IAY 2.81 g/g (Zhao et al., 2012). Οι Cao et al., ανέφεραν ότι οι πρωτεΐνες του πίτουρο ρυζιού είχαν IAY 3.54 ml/g, τιμή αρκετά μεγαλύτερη από το καφέ (1.96 ml/g) και λευκό ρύζι (1.78 ml/g).

Θερμικές ιδιότητες: Στη μελέτη των Ju et al., (2001), η αλβουμίνη, η γλοβουλίνη και η γλουτελίνη του ενδοσπερμίου του ρυζιού εμφάνισαν μία μόνο κορυφή ενθαλπίας, ενώ η προλαμίνη δεν έδειξε καμία κορυφή. Η θερμοκρασία  $T_p$  (peak) και η ενθαλπία  $\Delta H$  της γλουτελίνης ( $82.2^\circ\text{C}$ , 3.79 J/g) ήταν σημαντικά μεγαλύτερες από αυτές της γλοβουλίνης ( $78.9^\circ\text{C}$ , 3.14 J/g) και της αλβουμίνης ( $73.3^\circ\text{C}$ , 2.88 J/g). Επιπλέον, οι Zhao et al., (2012), ανέφεραν ότι οι πρωτεΐνες από το ενδοσπέρμιο του ρυζιού είχαν θερμοκρασία  $T_p = 85.6^\circ\text{C}$  και ενθαλπία  $\Delta H = 27.3$  J/g, ενώ οι πρωτεΐνες από το πίτουρο ρυζιού είχαν θερμοκρασία  $T_p = 83.4^\circ\text{C}$  και πολύ μικρότερη ενθαλπία  $\Delta H = 0.96$  J/g.

### 5.3.3. Λειτουργικές ιδιότητες πρωτεϊνών ρυζιού

Το ρύζι γενικά αναγνωρίζεται ως υποαλλεργικό φαγητό, ως ένα από τα πρώτα στερεά τρόφιμα που εισάγονται στη διατροφή των βρεφών και χρησιμοποιείται στις περισσότερες δίαιτες παιδιών και ενηλίκων που έχουν διαγνωστεί αλλεργικά (Gastanaduy et al., 1990). Η χρήση των πρωτεϊνικών συστατικών ρυζιού ως συμπληρώματα στην αθλητική διατροφή, ως εναλλακτική λύση για τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες πρωτεΐνες καζεΐνης, ορού γάλακτος και σόγιας αυξάνεται, ενώ ορισμένες μελέτες έχουν δείξει ότι τα συμπυκνώματα πρωτεΐνης ρυζιού μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συστατικά προστιθέμενης αξίας στην παραγωγή ψωμιού, μπισκότων και εδώδιμων μεμβρανών με βελτιωμένες θρεπτικές και λειτουργικές ιδιότητες (Jiamyangyuen et al., 2005; Adebisi et al., 2008; Shih, 1996).

Η γενικά χαμηλή διαλυτότητα στο νερό των πρωτεϊνικών συστατικών ρυζιού περιορίζει τις πιθανές εφαρμογές τους σε προϊόντα που δεν απαιτούν υψηλή διαλυτότητα των πρωτεϊνικών συστατικών, π.χ. ψημένα προϊόντα, δημητριακά πρωινού, μπάρες πρωτεΐνης και ζωοτροφές κατοικίδιων. Ωστόσο, η λειτουργικότητα των πρωτεϊνών ρυζιού μπορεί να βελτιωθεί μέσω ενζυμικής υδρόλυσης, επιτρέποντας τη χρήση αυτών των πρωτεϊνικών συστατικών σε ένα ευρύτερο φάσμα προϊόντων δια-τροφής, όπως σούπες, σάλτσες, σάλτσες σαλάτας, σαντιγί, ενισχυμένα ποτά, προϊόντα κλινικής δια-τροφής, καθώς και φαρμακευτικά προϊόντα (Amagliani et al., 2017).

### 5.4. Πρωτεΐνη κολοκύθας (Pumpkin protein)

Η κολοκύθα (*Curcubita maxima*) είναι ένα δημοφιλές λαχανικό. Ο σπόρος της έχει σημαντικό ρόλο ως πηγή λιπιδίων, πρωτεϊνών, υδατανθράκων, ελαίων και άλλων θρεπτικών συστατικών στην ανθρώπινη διατροφή, και τα οποία είναι απαραίτητα για τη διατήρηση της καλής υγείας (Alfawaz, 2004).

Η προσέγγιση της σύνθεσης του σπόρου κολοκύθας περιλαμβάνει πρωτεΐνες 33.48%, υδατάνθρακες 28.68%, λιπίδια 30.66%, εδώδιμες ίνες 3.07%, τέφρα 3.98% και διαθέσιμη ενέργεια 524.58 Kcal (Karaye et al., 2013). Στα νότια μέρη της Αυστρίας, Ουγγαρίας και Σλοβενίας, οι σπόροι κολοκύθας χρησιμοποιούνται κυρίως στη μαγειρική. Ωστόσο, σε πολλές Αφρικανικές χώρες, και ειδικά στην Τυνησία, οι σπόροι χρησιμοποιούνται απευθείας ως σνακ μετά το αλάτισμα και ψήσιμο (Rezig et al., 2013).

Στα πειράματα που διεξήγαγαν οι Nwokolo et al., (1987), έδειξαν ότι οι πρωτεΐνες των σπόρων κολοκύθας ήταν εφάμιλλες με αυτές του κέικ από σόγια σε υψηλή διαθεσιμότητα αμινοξέων, γεγονός που τις καθιστά υποψήφιες για τη δημιουργία θρεπτικών τροφίμων.

Τα πρωτεϊνικά συστατικά της κολοκύθας δεν έχουν ακόμη εισαχθεί σε σημαντική κλίμακα στις εφαρμογές τροφίμων. Αυτό πιθανώς οφείλεται σε περιορισμένες πληροφορίες σχετικά με τις δομικές και λειτουργικές ιδιότητες των πρωτεϊνών κολοκύθας. Για την επιτυχή χρήση των φυτικών πρωτεϊνών σε διάφορες εφαρμογές τροφίμων, θα πρέπει να κατέχουν έναν αριθμό επιθυμητών χαρακτηριστικών και συγκεκριμένα λειτουργικών εφαρμογών (εγγενή φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τα οποία επηρεάζουν την συμπεριφορά των πρωτεϊνών στα συστήματα τροφίμων κατά τη διάρκεια της επεξεργασία, παραγωγής, αποθήκευσης και προετοιμασίας (Kinsella, 1979). Ως εκ τούτου, η χρήση των πρωτεϊνών σπόρων κολοκύθας σε μεγάλη κλίμακα στη βιομηχανία τροφίμων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το εύρος των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν.

## Κεφάλαιο 6°

### 6. Υλικά και Μέθοδοι

#### 6.1. Μέρος Α΄: Προσδιορισμός της βέλτιστης σύστασης πηκτής για δομική τροποποίηση

**Σκοπός:** Η διεξαγωγή πιλοτικών ρεολογικών και θερμικών μετρήσεων για την επιλογή του κατάλληλου τύπου και συγκέντρωσης υδροκολλοειδούς (αραβικό κόμμα, κόμμα ξανθάνης, κ-καραγενάνη), αμύλου (σίτου, αραβοσίτου, πατάτας), και πρωτεΐνης που θα αποτελέσει τη βάση για την τροποποίηση της δομής της πηκτής.

Ακολουθεί ο πίνακας με το σχεδιασμό των πειραματικών δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν στις διαφορετικές συστάσεις μεταξύ των βιοπολυμερών. Ειδικότερα, μελετήθηκαν οι συγκεντρώσεις αμύλων διαφορετικής βοτανικής προέλευσης (σίτου, αραβοσίτου, πατάτας) σε ποσοστά προσθήκης 20%, 25% και 30% επί της τελικής σύστασης της πάστας συνδυαστικά με πρωτεΐνη αρακά σε δύο ποσοστά (1%, και 5%) και την προσθήκη υδροκολλοειδών (αραβικό κόμμα, κόμμα ξανθάνης, κ-καραγενάνη) σε ποσοστό 1%, 0,3% και 1% αντίστοιχα.

Για πρακτική διευκόλυνση θα χρησιμοποιηθούν συντομογραφίες για τη σύσταση των βιοπολυμερικών μιγμάτων: CS: άμυλο καλαμποκιού, WS: άμυλο σίτου, PS: άμυλο πατάτας, PP: πρωτεΐνη αρακά, GA: αραβικό κόμμα, XG: κόμμα ξανθάνης, KC: κ-καραγενάνη.

Πίνακας Σχεδιασμού Δοκιμών:

<b>ΜΕΡΟΣ Α: ΕΠΙΛΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΠΗΚΤΗΣ</b>			
<b>ΕΙΔΟΣ ΑΜΥΛΟΥ</b>	<b>ΑΡΑΒΙΚΟ ΚΟΜΜΙ (GA)</b>	<b>ΚΟΜΜΙ ΞΑΝΘΑΝΗΣ (XG)</b>	<b>Κ-ΚΑΡΑΓΕΝΝΑΝΗ (KC)</b>
<b>ΑΜΥΛΟ ΣΙΤΟΥ</b>	WS20PP1GA	WS20PP1XG	WS20PP1KC
	WS20PP5GA	WS20PP5XG	WS20PP5XG
	WS25PP1GA	WS25PP1XG	WS25PP1KC
	WS25PP5GA	WS25PP5XG	WS25PP5XG
	WS30PP1GA	WS30PP1XG	WS30PP1KC
	WS30PP5GA	WS30PP5XG	WS30PP5XG
<b>ΑΜΥΛΟ</b>	CS20PP1GA	CS20PP1XG	CS20PP1KC
	CS20PP5GA	CS20PP5XG	CS20PP5XG
	CS25PP1GA	CS25PP1XG	CS25PP1KC

ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ	CS25PP5GA	CS25PP5XG	CS25PP5XG
	CS30PP1GA	CS30PP1XG	CS30PP1KC
	CS30PP5GA	CS30PP5XG	CS30PP5XG
ΑΜΥΛΟ ΠΑΤΑΤΑΣ	PS20PP1GA	PS20PP1XG	PS20PP1KC
	PS20PP5GA	PS20PP5XG	PS20PP5XG
	PS25PP1GA	PS25PP1XG	PS25PP1KC
	PS25PP5GA	PS25PP5XG	PS25PP5XG
	PS30PP1GA	PS30PP1XG	PS30PP1KC
	PS30PP5GA	PS30PP5XG	PS30PP5XG

Πίνακας 6: Παρουσίαση δειγμάτων Α' ΜΕΡΟΥΣ

### 6.1.1. Υλικά-Αντιδραστήρια

- Άμυλο από πατάτα (Starch from potato), Sigma-Aldrich, Product Number: S4251, Brand: Sigma, CAS-No.: 9005-25-8, συσκευασία 5 kg Χαρακτηριστικά Άσπρη σκόνη, Σύσταση: Υγρασία: 18 - 21%, pH μίας διασποράς με περιεκτικότητα αμύλου 2%: 5,8 – 7,8, Τέφρα:  $\leq 0,5\%$ .
- Άμυλο από αραβόσιτο (Starch from corn), Sigma-Aldrich, Χαρακτηριστικά: Άσπρη σκόνη, Σύσταση: Υγρασία  $\leq 15.0\%$ , pH = 4,0 – 7,0.
- Άμυλο από σίτο (Starch from wheat), Sigma-Aldrich, Χαρακτηριστικά: Άσπρη σκόνη.
- Κόμμι Ξανθάνης (Xanthan gum from *Xanthomonas campestris*), Sigma-Aldrich, Χαρακτηριστικά: Μπεζ-λευκή σκόνη. , Σύσταση: Ιξώδες: 25-70 mPa.s, 1% in H<sub>2</sub>O (25°C)
- Αραβικό κόμμι (Gum arabic powder pure) της εταιρείας Serva Feinbiochemica GmbH & Co.
- κ-καραγενάνη (k-Carrageenan), Sigma-Aldrich, Χαρακτηριστικά: Μπεζ-λευκή σκόνη, Ιξώδες: 5-25 mPa.s, 0.3% in H<sub>2</sub>O (25°C).
- Πρωτεΐνη αρακά, Προμηθευτής: KIRPITSAS INGREDI-ENTS, Βιολογική πρωτεΐνη Αρακά 80% Χαρακτηριστικά: Μπεζ-Κίτρινη σκόνη Μέγεθος σωματιδίων: 150  $\mu\text{m}$  (100 mesh).

### **6.1.2. Παρασκευή πηκτών αμύλου**

#### Όργανα:

- Αναλυτικός ζυγός Kern ABC, με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων
- Θερμαινόμενος μαγνητικός Αναδευτήρας (Stuart Scientific)
- Ποτήρι ζέσης 200 ml
- Γυάλινη ράβδος ανάδευσης
- Μαγνήτης ανάδευσης
- Μεταλλική Σπάτουλα
- Πολυκόφτης (Bosch MCM64060)

#### Αναλυτική διαδικασία:

Οι πηκτές με βάση το άμυλο παρήχθησαν με τη μορφή υδατικών διαλυμάτων σε ποτήρι ζέσης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις όπως αναφέρεται στον πίνακα σχεδιασμού των δοκιμών Μέρος Α. Στη συνέχεια έγινε προσθήκη απιονισμένου νερού και ακολούθησε ανάδευση των υλικών για την διαλυτοποίησή τους και την αποφυγή καθίζησης και συσσωμάτωσης των κόκκων στον πυθμένα. Μετέπειτα το κάθε δείγμα μεταφέρθηκε σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα, υπό συνεχή ανάδευση στις 1050 rpm, με τη θερμοκρασία του αναδευτήρα στους 100 °C. Με την ολοκλήρωση της ζελατινοποίησης, η πηκτή απομακρύνθηκε από τον αναδευτήρα και αφήθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με το πέρας της παραμονής σε ηρεμία η πηκτή ομογενοποιήθηκε σε συμβατικό οικιακό αναδευτήρα με μηχανική ανάδευση που πραγματοποιήθηκε σε δέκα κύκλους με μέγιστη ισχύ (1200 Watt) διάρκειας ενός δευτερολέπτου κάθε φορά. Εν συνεχεία η παραχθείσα πηκτή τοποθετήθηκε σε σύριγγα των 20ml για τον ρεολογικό της έλεγχο μετά το πέρας τουλάχιστον μίας ώρας.

### **6.1.3. Διερεύνηση των ρεολογικών ιδιοτήτων των πηκτών αμύλου**

Σκοπός: Ο προσδιορισμός του ιξώδους και των ρεολογικών παραμέτρων που χαρακτηρίζουν τη ρεολογική συμπεριφορά του υλικού, και ο προσδιορισμός των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων των βιοπολυμερών με τη χρήση περιστροφικού ρεόμετρου.



#### Όργανα:

- Ρεόμετρο MCR 102 (Anton Paar) (Graz, Austria)
- Αντλία κενού Jun Air, OF301
- Ψυχόμενος-Θερμαινόμενος Θερμοστάτης Julabo
- Γεωμετρία Παράλληλων Πλακών (25mm)
- Μεταλλική Σπάτουλα (Anton Paar)



#### Αναλυτική Διαδικασία:

Πραγματοποιήθηκαν πιλοτικές μετρήσεις, για τον προσδιορισμό των ρεολογικών ιδιοτήτων των παρασκευασθέντων πηκτών με βάση το άμυλο, με στόχο την επιλογή της βέλτιστης σύστασης (συγκέντρωση αμύλου, πρωτεΐνης, υδροκολλοειδές, είδος αμύλου, υδροκολλοειδές) που θα αποτελέσει τη βάση για τη δομική τροποποίηση του Μέρους 2, της παρούσας διατριβής.

Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν πηκτές αμύλου (συγκέντρωσης 20, 5, 30% w/w) για κάθε είδος αμύλου (σίτου, αραβοσίτου, πατάτας), με την προσθήκη υδροκολλοειδών (αραβικό κόμμι, κόμμι ξανθάνης, κ-καραγενάνη) σε συγκεντρώσεις 1, 0,3 και 1% w/w αντίστοιχα (έπειτα από πιλοτικές δοκιμές) και πρωτεΐνης μπιζελιού σε συγκεντρώσεις 2 και 5 % w/w. Για τη μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων εφαρμόστηκε η τεχνική δυναμικής ταλάντωσης, σε περιστροφικό ρεόμετρο (Anton Paar, MCR 102) που έφερε σύστημα παράλληλων πλακών (25mm). Ποσότητα δείγματος κατάλληλου όγκου, προστέθηκε στο κενό μεταξύ των πλακών και το ύψος του κενού ρυθμίστηκε στα 2 mm. Η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 25°C και μεταξύ των διαδοχικών μετρήσεων μεσολαβούσε χρονικό διάστημα 5 min, ικανό για την εξισορρόπηση θερμοκρασίας στο εκάστοτε δείγμα. Για τον προσδιορισμό και οριοθέτηση της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής (LVR), πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μεταβαλλόμενης παραμόρφωσης, με τη τιμή της παραμόρφωσης (strain,  $\gamma$ ) να ορίζεται στο 0,3%. Ακολούθησαν μετρήσεις των ιξωδοελαστικών παράμετρων  $G'$ ,  $G''$  και  $\tan\delta$ , υπό σταθερή παραμόρφωση (strain,  $\gamma = 0,3 \%$ ), για μια περιοχή συχνοτήτων με εύρος 0-100 Hz. Επιπροσθέτως, έγιναν μετρήσεις του ιξώδους συναρτήσεως του μεταβαλλόμενου ρυθμού διάτμησης  $\dot{\gamma}$  ( $1-100 \text{ s}^{-1}$ ), για το προσδιορισμό της ρεολογικής συμπεριφοράς των παρασκευασθέντων πηκτών.

#### **6.1.4. Διερεύνηση των θερμικών ιδιοτήτων των μιγμάτων βιοπολυμερών με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης**

Σκοπός: Ο προσδιορισμός των θερμικών μεταπτώσεων και ειδικότερα της ζελατινοποίησης του αμύλου, για τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων των βιοπολυμερών.

Όργανα:

- Συσκευή Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης DSC 6000 (Perkin Elmer)
- Ψυκτική Μονάδα Intracooler
- Universal Crimper Press (Perkin Elmer)
- Αλουμινένια Καψίδια (pans & covers)
- Υπολογιστικό πρόγραμμα: Pyris Software

Αναλυτική Διαδικασία:

Για κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκε ζύγιση 7 mg δείγματος σε καψύλια αλουμινίου, που αποτελούνταν από μια αναλογία αμύλου-πρωτεΐνης-υδροκολλοειδούς (5-1-0,5±0,5 mg), ενώ η προσθήκη νερού έγινε μέχρις ότου επιτευχθεί ποσοστό υγρασίας  $\geq 70\%$  w/w. Ένα άδειο σφραγισμένο ερμητικά καψύλιο αλουμινίου, χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς. Εν συνεχεία τα δείγματα σφραγίστηκαν ερμητικά και παρέμειναν προς εξισορρόπηση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες, μέχρι την ανάλυση τους. Όλα τα δείγματα υπέστησαν θερμοκρασιακή σάρωση από τους 20-130°C, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, όπου καταγράφηκαν οι θερμοκρασίες έναρξης ( $T_o$ ), κορύφωσης ( $T_p$ ), λήξης ( $T_e$ ) της ζελατινοποίησης και η ενθαλπία της ζελατινοποίησης ( $\Delta H_g$ ). Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν. Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με τη χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Pyris software.

## **6.2. Μέρος Β': Μελέτη επίδρασης διαφόρων ειδών διάτμησης στην τροποποίηση δομής**

**Σκοπός:** Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η ανάπτυξη εδωδιμων βιοπολυμερών τροποποιημένης δομής, και η αξιολόγηση των ποιοτικών τους παραμέτρων. Η τροποποίηση των βιοπολυμερών αυτών επιχειρήθηκε μέσω τριών διαφορετικών ειδών διάτμησης. Σαν δείγμα ελέγχου (Control), επιλέχθηκε η παρασκευασθείσα πηκτή που δεν υπέστη κάποιο είδος διάτμησης, και συλλεχθεί μετά το στάδιο της ζελατινοποίησης όπως περιγράφεται στην ενότητα 6.1.2.

Ακολουθεί ο πίνακας με το σχεδιασμό των πειραματικών δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν στις διαφορετικές συστάσεις μεταξύ των βιοπολυμερών. Ειδικότερα, μελετήθηκαν οι συγκεντρώσεις

αμύλου πατάτας σε ποσοστά προσθήκης, 20%, 25% και 30% επί της τελικής σύστασης της πάστας συνδυαστικά με πρωτεΐνη αρακά, πρωτεΐνη ρυζιού, πρωτεΐνη φάβας, πρωτεΐνη κολοκύθας σε δύο ποσοστά (1%, και 5%), και την προσθήκη του υδροκolloειδούς κ-καραγενάνη) σε ποσοστό 1%. Για πρακτική διευκόλυνση θα χρησιμοποιηθούν συντομογραφίες για τη σύσταση των βιοπολυμερικών μιγμάτων: PS: άμυλο πατάτας, PP: πρωτεΐνη αρακά, RP: πρωτεΐνη ρυζιού, FBP: πρωτεΐνη φάβας, PUMPP: πρωτεΐνη κολοκύθας, KC: κ-καραγενάνη. Επιπλέον, ανάλογα με το τύπο διάτμησης που εφαρμόστηκε σε κάθε δείγμα θα χρησιμοποιηθούν οι εξής ονομασίες:

- **CONTROL:** Δείγμα στο οποίο δεν έγινε εφαρμογή διάτμησης, αποτέλεσμα διεργασίας υδροθερμικής επεξεργασίας βιοπολυμερικού μίγματος (άμυλο, πρωτεΐνη, υδροκolloειδές).
- **SIMPLE SHEAR:** Δείγμα το οποίο έχει επεξεργαστεί με διάτμηση σε συμβατικό αναδευτήρα οικιακής χρήσης.
- **ULTRA TURRAX:** Δείγμα το οποίο έχει επεξεργαστεί με υψηλής ταχύτητας διάτμηση σε αναδευτήρα Ultra Turrax.
- **US:** Δείγμα το οποίο έχει επεξεργαστεί με διάτμηση με χρήση υπερήχων.

#### Υλικά και αντιδραστήρια:

- Πρωτεΐνη αρακά. KIRPITSAS INGREDIENTS, Βιολογική πρωτεΐνη Αρακά 80%
- Πρωτεΐνη φάβας KIRPITSAS INGREDIENTS, Βιολογική πρωτεΐνη Φάβας 55%,
- Πρωτεΐνη ρυζιού KIRPITSAS INGREDIENTS, Βιολογική πρωτεΐνη Ρυζιού 80%
- Πρωτεΐνη κολοκύθας KIRPITSAS INGREDIENTS, Βιολογική πρωτεΐνη κολοκύθας 60%
- κ-καραγενάνη (k-Carrageenan), Sigma-Aldrich,
- Απιονισμένο νερό

	<b>Σύσταση πρωτεΐνης μπιζελιού/Ανά 100g</b>	<b>Σύσταση πρωτεΐνης φάβας/ Ανά 100g</b>	<b>Σύσταση πρωτεΐνης ρυζιού/ Ανά 100g</b>	<b>Σύσταση πρωτεΐνης κολοκύθας/ Ανά 100g</b>
<b>Ενέργεια</b>	375kcal / 1571kJ	332kcal / 1352kJ	411kcal / 1720kJ	414kcal / 1734kJ
<b>Πρωτεΐνες</b>	≥81g	57%	≥80g	≥60g
<b>Υδατάνθρακες</b>	0.1-4g	22,6g	<1,8g	2,5g

<b>Εκ των οποίων σάκχαρα</b>	0.1-3g	2,6g	3,6g	2,5g
<b>Λιπαρά</b>	7-10g	4,1g	2,53g	12,8g
<b>εκ των οποίων κορεσμένα</b>	1-3g	0,7g	2-5g	3,3g
<b>Εδώδιμες ίνες</b>	1-3g	15,8g	<0,4g	13,0g
<b>Αλάτι</b>	max. 2,5g	0,02g	<6g	2g

Πίνακας 7: Σύνθεση φυτικών πρωτεϊνών

<b>ΜΕΡΟΣ Β: ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΔΙΑΤΜΗΣΗΣ</b>			
<b>ΕΙΔΟΣ ΔΙΑΤΜΗΣΗΣ</b>	<b>ΕΙΔΟΣ ΠΡΩΤΕΪΝΗΣ</b>	<b>ΔΕΙΓΜΑΤΑ</b>	
<b>CONTROL (ΧΩΡΙΣ ΔΙΑΤΜΗΣΗ)</b>	<b>Pea Protein (PP)</b>	PS20PP5KC_CONTROL	
		PS20FBP5KC_CONTROL	
		PS20RP5KC_CONTROL	
		PS20PUMP5KC_CONTROL	
<b>ΑΠΛΗ ΔΙΑΤΜΗΣΗ</b>		<b>Faba Bean Protein (FBP)</b>	PS20PP5KC_SIMPLE SHEAR
			PS20FBP5KCSIMPLE SHEAR
			PS20RP5KC_SIMPLE SHEAR
			PS20PUMP5KC_SIMPLE SHEAR
<b>ΔΙΑΤΜΗΣΗ ΥΨΗΛΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ</b>		<b>Rice Protein (RP)</b>	PS20PP5KC_ULTRA TURRAX
			PS20FBP5KC ULTRA TURRAX
			PS20RP5KC_ULTRA TURRAX
			PS20PUMP5KC_ULTRA TURRAX
<b>ΔΙΑΤΜΗΣΗ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ</b>	<b>Pumpkin Protein (PUMP)</b>	PS20PP5KC_US	
		PS20FBP5KC US	
		PS20RP5KC_US	
		PS20PUMP5KC_US	

Πίνακας 8: Παρουσίαση δειγμάτων Β' ΜΕΡΟΥΣ

## Αναλυτική Διαδικασία:

### **6.2.1. Μέθοδοι διάτμησης**

#### **6.2.1.1. Απλή διάτμηση**

Με την ολοκλήρωση της ζελατινοποίησης τους, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο προκειμένου να ψυχθούν. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε πολυμίξερ ισχύος 1200 Watt, το οποίο περιλάμβανε 2 λεπίδες από ανοξείδωτο ατσάλι. Η διάτμηση πραγματοποιήθηκε στην ταχύτητα pulse για 10 φορές, ενώ η διαδικασία ολοκληρώθηκε με τον έλεγχο των ρεολογικών ιδιοτήτων των δειγμάτων με τη χρήση ρεόμετρου.

Χαρακτηριστικά πολυμίξερ:

- Κατασκευάστρια εταιρεία: Bosch
- Μοντέλο: MCM64060 / 01
- Ισχύς: 1200 Watt
- Τάση: 220-240 V ~ 50/60 Hz
- Serial Number: 718030273688005772



#### **6.2.1.2. Διάτμηση με Ultra turrax**

Αφού ολοκληρώθηκε η ζελατινοποίηση και η ψύξη, τα δείγματα υπέστησαν διάτμηση μέσω του ομογενοποιητή IKA Ultra-Turrax T25 (JANKE & KUNKEL). Στις φωτογραφίες απεικονίζεται ο ομογενοποιητής καθώς και το probe που χρησιμοποιήθηκε. Η διάτμηση πραγματοποιήθηκε στους 15.000 rpm με σταδιακή αύξηση, για δέκα κύκλους των 2 λεπτών, με ενδιάμεσο ένα λεπτό παύσης. Κατά τη διάτμηση παρατηρήθηκε αύξηση



της θερμοκρασίας των δειγμάτων, συνεπώς σε κάθε παύση, τα δείγματα εισάγονταν σε υδατόλουτρο για την αποφυγή υπερθέρμανσης. Με την ολοκλήρωση τους διαδικασίας, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ρεόμετρο για την αξιολόγηση των ρεολογικών τους ιδιοτήτων.

### 6.2.1.3. Διάτμηση με υπερήχους

Το σύστημα των υπερήχων περιλαμβάνει την κεντρική γεννήτρια υπερήχων, έναν μορφοτροπέα υπερήχων για την μετατροπή της παρεχόμενης ηλεκτρικής ενέργειας από την κεντρική γεννήτρια σε μηχανικές δονήσεις, και ένα sonotrode που αποτελεί το εργαλείο που παράγει τις δονήσεις υπερήχων και τις διαβιβάζει στα δείγματα.

Η γεννήτρια υπερήχων έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

- Κατασκευάστρια εταιρεία: BANDELIN
- Brand name: SONOPULS
- Μοντέλο: HD 2070
- Εύρος πλάτους (control of amplitude): 10-100%
- Συχνότητα λειτουργίας: 20 kHz



Το sonotrode που χρησιμοποιήθηκε έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

- Κατασκευάστρια εταιρεία: BANDELIN
- Brand name: SONOPULS
- Μοντέλο: VS 70 T
- Βάρος: 0,115 κιλά
- Διάμετρος: 13 mm
- Μήκος: 130 mm
- Υλικό κατασκευής: Τιτάνιο /  $TiAl6V4$



Ο μορφοτροπέας έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

- Κατασκευάστρια εταιρεία: BANDELIN
- Brand name: SONOPULS
- Μοντέλο: UW 2070
- Βάρος: 1 κιλό



Όμοια με τις προηγούμενες μεθόδους διάτμησης, η διάτμηση με υπερήχους πραγματοποιήθηκε αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία ζελατινοποίησης του αμύλου των δειγμάτων και η παραμονή τους σε υδατόλουτρο για χρόνο > 4min. Στα δείγματα, έπειτα από πιλοτικές δοκιμές για τη

βελτιστοποίηση της διεργασίας, εφαρμόστηκαν υπέρηχοι σε 10 κύκλους των 2 λεπτών με ενδιάμεση παύση ενός λεπτού μεταξύ των κύκλων. Η ένταση της δόνηση (pulsation) ρυθμίστηκε στο 7 (7 x 10%, Cycle), ενώ το εύρος (amplitude) σε κάθε κύκλο αυξανόταν σταδιακά μέχρι να φτάσει το 70%. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ρεόμετρο για την αξιολόγηση των ρεολογικών τους ιδιοτήτων.

### **6.2.2. Μέθοδος μέτρησης ρεολογικών χαρακτηριστικών**

Τα ρεολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων διάτμησης μετρήθηκαν με το ρεόμετρο Modular Compact Rheometer 102 της εταιρείας Anton Paar, όπως αναφέρεται στην ενότητα 6.1.3.

### **6.2.3. Προετοιμασία δειγμάτων για μέτρηση των θερμικών τους ιδιοτήτων**

Όργανα:

- Λυοφιλιωτής Scientz
- Κάθετος καταψύκτης -80°C (Telstar)
- Συσκευή Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης DSC 6000 (Perkin Elmer)
- Ψυκτική Μονάδα Intracooler
- Universal Crimper Press (Perkin Elmer)
- Αλουμινένια Καψίδια (pans & covers)

Τα δείγματα όπως παρασκευάστηκαν με τις διαφορετικές μεθόδους διάτμησης, μαζί με τα δείγματα ελέγχου τοποθετήθηκαν σε κατάλληλους περιέκτες και καταψύχθηκαν στους -80°C για 24-48h. Μετά το πέρας του χρόνου κατάψυξης τα δείγματα τοποθετήθηκαν στη συσκευή λυοφιλίωσης όπου και παρέμειναν για 4-5 ημέρες. Τα παραληφθέντα λυοφιλωμένα δείγματα σφραγίστηκαν ερμητικά και αποθηκεύτηκαν σε ξηρό μέρος προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης. Εν συντομία, ζυγίστηκε ποσότητα δείγματος 6-7 mg±1, τα οποία τοποθετήθηκαν σε καψύλιο αλουμινίου, και έγινε προσθήκη νερού σε ποσοστό  $\geq 70\%$  υγρασία. Ένα άδειο σφραγισμένο ερμητικά καψύλιο αλουμινίου, χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς. Εν συνεχεία τα δείγματα σφραγίστηκαν ερμητικά και παρέμειναν προς εξισορρόπηση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες, μέχρι την ανάλυση τους. Όλα τα δείγματα υπέστησαν θερμοκρασιακή σάρωση από τους 20-130°C, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, όπου καταγράφηκαν οι θερμοκρασίες έναρξης (To), κορύφωσης (Tp), λήξης (Te) της αναδιάταξης του αμύλου και η ενθαλπία της αναδιάταξης ( $\Delta H$ ). Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν.

**Στατιστική ανάλυση:** Τα αποτελέσματα επεξεργάστηκαν με τη βοήθεια του στατιστικού προγράμματος SPSS 20 (IBM) με τη χρήση One Way Anova, για τον προσδιορισμό στατιστικά σημαντικών διαφορών μεταξύ των δειγμάτων ( $p < 0,05$ ).



## **Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup>**

### **7. Αποτελέσματα**

#### **7.1. ΜΕΡΟΣ Α**

##### **7.1.1. Θερμικές ιδιότητες**

Στο πρώτο σκέλος της παρούσας διατριβής διερευνήθηκε η επίδραση της προσθήκης διαφορετικών υδροκολλοειδών (κόμμι αραβικό, κόμμι ξανθάνης και κ-καραγενάνη) και πρωτεΐνης μπιζελιού στις θερμικές ιδιότητες αμύλου διαφορετικής βοτανικής προέλευσης (άμυλο σίτου, αραβοσίτου, πατάτας). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα όπως εμφανίζονται στον κάτωθι πίνακα (πίνακας 9), παρατηρούνται δύο ενδόθερμες κορυφές και για τα τρία δείγματα αμύλου (Peak 1, Peak 2), εκ των οποίων η πρώτη αντιστοιχεί στο φαινόμενο της ζελατινοποίησης. Για το CS η πρώτη μεγάλη ενδόθερμη κορυφή έχει θερμοκρασία έναρξης ( $T_{on}$ ) τους  $71^{\circ}\text{C}$ , ενώ η αντίστοιχη τιμή για τα άμυλα σίτου και πατάτας είναι περίπου στους  $59^{\circ}\text{C}$  και  $64^{\circ}\text{C}$  αντίστοιχα. Η δεύτερη ενδόθερμη κορυφή που ανιχνεύθηκε, είχε θερμοκρασία έναρξης στους  $94^{\circ}\text{C}$  για όλα τα άμυλα.

Στον πίνακα 1 αποτυπώνονται όλες οι θερμοκρασίες έναρξης ( $T_o$ , onset), μέσου ( $T_p$ , peak), λήξης ( $T_e$ , endset) καθώς επίσης και οι αντίστοιχες ενθαλπίες ( $\Delta H$ ), για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

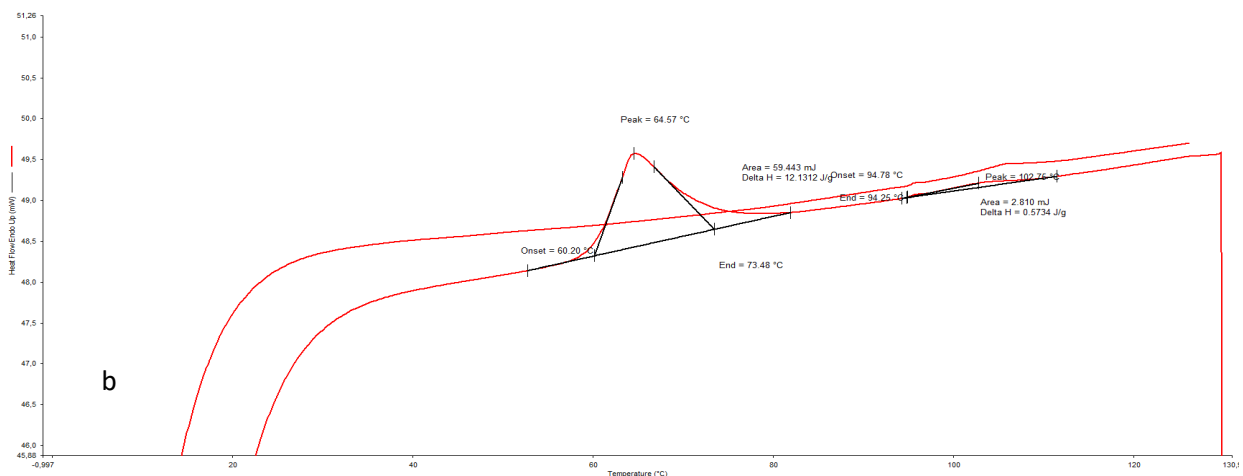
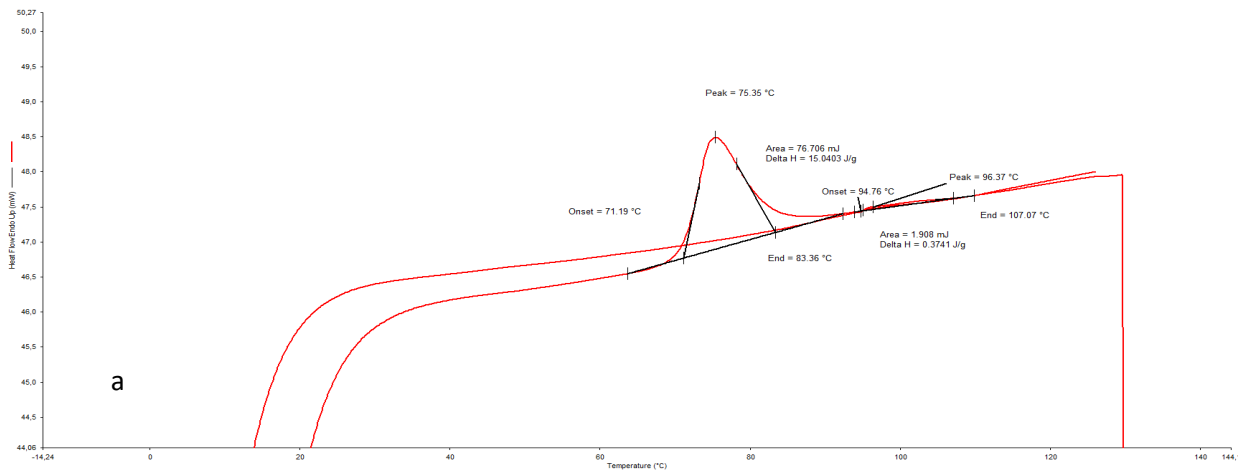
Δείγμα	Peak 1				Peak 2			
	T <sub>o</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	ΔH (J/g)	T <sub>o</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	ΔH (J/g)
CS5	71,21 ± 0,27	83,46 <sup>a</sup> ± 0,37	75,50 ± 0,37	13,30 <sup>b</sup> ± 1,60	94,6 ± 0,21	105,80 <sup>a</sup> ± 1,67	97,13 <sup>a</sup> ± 2,42	0,22 <sup>b</sup> ± 0,11
CS5_GA1	71,26 ± 0,43	85,96 <sup>a</sup> ± 2,21	76,56 ± 0,86	10,90 <sup>b</sup> ± 1,21	94,55 ± 0,14	97,69 <sup>a</sup> ± 0,80	95,69 <sup>a</sup> ± 0,16	0,02 <sup>a</sup> ± 0,01
CS5_XG1	72,31 ± 0,88	87,61 <sup>b</sup> ± 1,99	77,54 ± 1,42	8,69 <sup>a</sup> ± 0,31	94,72 ± 0,23	113,00 <sup>b</sup> ± 0,17	107,14 <sup>b</sup> ± 1,30	0,39 <sup>b</sup> ± 0,05
CS5_KC1	73,19 ± 0,19	88,62 <sup>b</sup> ± 0,24	79,00 ± 0,21	9,51 <sup>a</sup> ± 0,81	94,63 ± 0,40	109,64 <sup>b</sup> ± 2,00	98,46 <sup>a</sup> ± 5,16	0,17 <sup>a</sup> ± 0,05
CS5_PP0.5	71,82 ± 0,51	84,42 <sup>a</sup> ± 0,95	90,22 ± 0,64	11,10 <sup>c</sup> ± 1,59	94,45 ± 0,08	104,51 <sup>a</sup> ± 6,92	98,12 <sup>a</sup> ± 4,27	0,22 <sup>b</sup> ± 0,23
CS5_PP1_GA0.5	72,73 ± 0,47	86,75 <sup>b</sup> ± 1,65	77,51 ± 0,97	9,48 <sup>a</sup> ± 2,50	94,63 ± 0,17	105,20 <sup>a</sup> ± 7,54	99,78 <sup>a</sup> ± 5,75	0,22 <sup>b</sup> ± 0,28
CS5_PP1_XG0.5	72,98 ± 0,61	87,79 <sup>b</sup> ± 2,18	77,94 ± 1,06	7,42 <sup>a</sup> ± 0,55	94,63 ± 0,11	113,14 <sup>b</sup> ± 1,40	107,37 <sup>b</sup> ± 2,12	0,19 <sup>b</sup> ± 0,05
CS5_PP1_KC0.5	73,30 ± 0,56	86,92 <sup>b</sup> ± 1,62	78,00 ± 0,67	7,40 <sup>a</sup> ± 0,99	—	—	—	—
WS5	59,95 ± 0,23	72,76 <sup>a</sup> ± 0,62	64,46 <sup>a</sup> ± 0,11	12,86 <sup>c</sup> ± 1,21	94,73 ± 0,03	108,10 ± 1,26	102,59 ± 0,37	0,54 ± 0,03
WS5_GA.5	60,66 ± 2,07	74,92 <sup>a</sup> ± 3,32	65,93 <sup>a</sup> ± 2,39	8,88 <sup>a</sup> ± 3,65	94,48 ± 0,09	110,37 ± 2,32	102,66 ± 0,64	0,58 ± 0,14
WS5_XG0.5	60,38 ± 0,52	76,76 <sup>a</sup> ± 2,90	65,82 <sup>a</sup> ± 0,90	7,36 <sup>a</sup> ± 0,28	94,39 ± 0,23	113,18 ± 2,32	104,93 ± 1,48	0,75 ± 0,32
WS5_KC0.5	60,94 ± 0,94	77,90 <sup>b</sup> ± 0,67	67,28 <sup>b</sup> ± 0,67	7,12 <sup>a</sup> ± 2,29	95,97 ± 2,54	111,79 ± 1,95	104,89 ± 3,16	0,55 ± 0,29
WS5_PP0.5	61,11 ± 0,08	73,14 <sup>a</sup> ± 0,63	65,22 <sup>a</sup> ± 0,26	10,07 <sup>b</sup> ± 0,01	93,85 ± 0,58	109,12 ± 3,66	100,18 ± 3,84	0,58 ± 0,37
WS5_PP1_GA0.5	61,17 ± 0,19	75,57 ± 1,59	66,53 ± 0,43	7,62 <sup>a</sup> ± 0,44	92,49 ± 1,97	109,73 ± 7,60	100,26 ± 4,18	1,38 ± 0,10
WS5_PP1_XG0.5	61,99 ± 0,90	78,91 ± 0,99	67,68 ± 0,72	6,13 <sup>a</sup> ± 1,10	94,01 ± 0,60	114,96 ± 2,20	103,07 ± 2,99	0,71 ± 0,27
WS5_PP1_KC0.5	69,55 ± 6,79	82,87 ± 5,74	74,65 ± 6,09	7,02 <sup>a</sup> ± 1,10	94,54 ± 0,24	102,01 ± 5,53	95,78 ± 0,10	0,10 ± 0,11
PS5	64,89 <sup>a</sup> ± 0,19	78,29 <sup>a</sup> ± 0,76	69,69 <sup>a</sup> ± 0,25	17,47 <sup>c</sup> ± 2,67	94,70 ± 0,11	99,00 ± 2,89	95,50 ± 0,02	0,04 ± 0,02
PS5_GA0.5	64,98 <sup>a</sup> ± 0,37	79,91 <sup>b</sup> ± 0,80	70,52 <sup>b</sup> ± 0,02	16,04 <sup>c</sup> ± 3,71	94,72 ± 0,02	105,15 ± 0,92	95,72 ± 0,01	0,18 ± 0,13
PS5_XG0.5	64,67 <sup>a</sup> ± 0,21	78,61 <sup>a</sup> ± 0,27	70,02 <sup>b</sup> ± 0,46	12,38 <sup>b</sup> ± 0,83	94,54 ± 0,01	100,29 ± 2,01	95,63 ± 0,13	0,04 ± 0,01
PS5_KC0.5	65,16 <sup>b</sup> ± 0,32	79,89 <sup>b</sup> ± 0,08	71,11 <sup>c</sup> ± 0,13	12,21 <sup>b</sup> ± 0,23	94,49 ± 0,11	98,05 ± 0,24	95,47 ± 0,13	0,03 ± 0,01
PS5_PP0.5	65,48 <sup>b</sup> ± 0,24	77,95 <sup>a</sup> ± 0,71	69,86 <sup>a</sup> ± 0,17	11,62 <sup>b</sup> ± 1,53	94,64 ± 0,08	99,92 ± 1,85	95,59 ± 0,19	0,06 ± 0,03
PS5_PP1_GA0.5	66,18 <sup>b</sup> ± 0,20	80,44 <sup>b</sup> ± 1,07	71,66 <sup>c</sup> ± 0,35	10,13 <sup>a</sup> ± 0,55	94,48 ± 0,09	105,36 ± 2,03	95,62 ± 0,09	0,09 ± 0,05
PS5_PP1_XG0.5	66,01 <sup>b</sup> ± 0,53	83,55 <sup>b</sup> ± 0,09	72,38 <sup>c</sup> ± 0,47	9,05 <sup>a</sup> ± 0,68	94,64 ± 0,12	97,62 ± 0,62	95,56 ± 0,01	0,02 ± 0,01
PS5_PP1_KC0.5	65,58 <sup>b</sup> ± 0,01	80,64 <sup>b</sup> ± 0,26	71,70 <sup>c</sup> ± 0,01	10,31 <sup>a</sup> ± 0,70	94,80 ± 0,13	97,74 ± 0,89	95,72 ± 0,01	0,02 ± 0,07

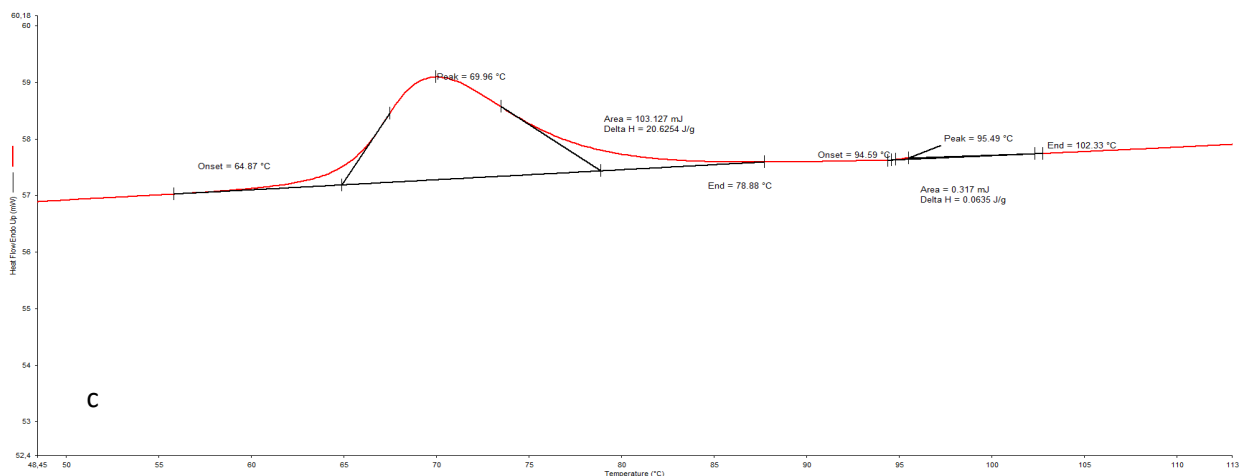
Πίνακας 9: Αποτελέσματα DSC για τα δείγματα: Αμύλου Αραβοσίτου (CS), Μίγμα Αμύλου Αραβοσίτου-Αραβικού κόμμεος (CS-GA), Μίγμα Αμύλου Αραβοσίτου-Κόμμεος Ξανθάνης (CS-XG), Μίγμα Αμύλου-Αραβοσίτου-Κ-καραγενάνης (CS-KC), Μίγμα Αμύλου Αραβοσίτου-Πρωτεΐνης Αρακά-Αραβικού κόμμεος (CS-PP-GA), Μίγμα Αμύλου Αραβοσίτου-Πρωτεΐνης Αρακά-Κόμμεος Ξανθάνης (CS-PP-XG), Μίγμα Αμύλου-Πρωτεΐνης Αρακά-Αραβοσίτου-Κ-καραγενάνης (CS-PP-KC), Αμύλου Σίτου (WS), Μίγμα Αμύλου Σίτου-Αραβικού κόμμεος (WS-GA), Μίγμα Αμύλου Σίτου-Κόμμεος Ξανθάνης (WS-XG), Μίγμα Αμύλου Σίτου-Κ-καραγενάνης (WS-KC), Μίγμα Αμύλου Σίτου-Πρωτεΐνης Αρακά-Αραβικού κόμμεος (WS-PP-GA), Μίγμα Αμύλου Σίτου-Πρωτεΐνης Αρακά-Κόμμεος Ξανθάνης (WS-PP-XG), Μίγμα Αμύλου Σίτου-Πρωτεΐνης Αρακά-Κ-καραγενάνης (WS-PP-KC), Αμύλου Πατάτας (PS), Μίγμα Αμύλου Πατάτας-Αραβικού κόμμεος (PS-GA), Μίγμα Αμύλου Πατάτας-Κόμμεος Ξανθάνης (PS-XG), Μίγμα Αμύλου Πατάτας-Κ-καραγενάνης (PS-KC), Μίγμα Αμύλου Πατάτας-Πρωτεΐνης Αρακά-Αραβικού κόμμεος (PS-PP-GA), Μίγμα Αμύλου Πατάτας-Πρωτεΐνης Αρακά-Κόμμεος Ξανθάνης (PS-PP-XG), Μίγμα Αμύλου Πατάτας-Πρωτεΐνης Αρακά-Κ-καραγενάνης (PS-PP-KC).

Οι αμυλόκοκκοι είναι αδιάλυτοι στο κρύο νερό και στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Κατά την παραμονή σε νερό θερμοκρασίας 20°C, οι αμυλόκοκκοι μπορούν να απορροφήσουν μέχρι και 30% νερό, γεγονός που προκαλεί μικρή αύξηση της διαμέτρου τους (Tester et al., 2003a). Η θέρμανση του εναιωρήματος εντείνει τις δονήσεις των μορίων αμύλου οδηγώντας σε διάσπαση διαμοριακών δεσμών υδρογόνου στις άμορφες περιοχές και δέσμευση μεγαλύτερης

ποσότητας νερού που οδηγεί σε εμφανή διόγκωση των αμυλόκοκκων. Για κάθε είδος αμύλου υπάρχει μία κρίσιμη θερμοκρασία στην οποία διαπιστώνεται μαζική διείδυση νερού στο εσωτερικό των αμυλόκοκκων, με αποτέλεσμα την απότομη διόγκωσή τους. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή ως ζελατινοποίηση (Hodge et al., 1976).

Η διαδικασία της ζελατινοποίησης οδηγεί σε διαχωρισμό των κρυσταλλικών περιοχών με ταυτόχρονη ενυδάτωση και διόγκωση των κόκκων. Η επέκταση της θέρμανσης πέραν της θερμοκρασία λήξης ( $T_e$ ) οδηγεί σε χαλάρωση του πλέγματος και αύξηση της τυχαίας διάταξης των μορίων (Hodge et al., 1976), απώλεια μορφής των αμυλόκοκκων και διαλυτοποίηση (Tester et al., 2003b). Επιπρόσθετα, κατά τη διάρκεια θέρμανσης με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, ορισμένες διπλές έλικες θα διαλυθούν και θα λιώσουν κατά τη ζελατινοποίηση. Τα μόρια του νερού θα μπορούν ευκολότερα να αντιδρούν με μόρια στην κρυσταλλική περιοχή με επακόλουθο τη μείωση της ειδικής ενθαλπίας ζελατινοποίησης (Parniakon et al., 2018). Οι μεταβολές αυτές επηρεάζονται από την ταχύτητα της θέρμανσης, τη συγκέντρωση αμύλου, την παρουσία προσθέτων χημικών ουσιών κλπ.





Εικόνα 6: Θερμογραφήματα: a) Αμύλου αραβοσίτου, b) Αμύλου σίτου, c) Αμύλου πατάτας

Σύμφωνα με την παραπάνω εικόνα 6 και τα αποτελέσματα του πίνακα 9, διαπιστώνεται ότι η ζελατινοποίηση του αμύλου αραβοσίτου πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία κατά μέσο όρο  $\sim 79^{\circ}\text{C}$  με απαιτούμενο ποσό θερμότητας  $\Delta H_{\text{g}}$  9,72 J/g αμύλου. Για το άμυλο σίτου η αντίστοιχη θερμοκρασία ζελατινοποίησης ήταν κατά μέσο όρο  $\sim 67^{\circ}\text{C}$  με απαιτούμενο ποσό θερμότητας 12,86 J/g αμύλου, ενώ για το άμυλο πατάτας ο θερμοκρασιακός μέσος όρος ζελατινοποίησης ήταν  $\sim 70^{\circ}\text{C}$  με απαιτούμενο ποσό θερμότητας 17,47 J/g αμύλου.

Σύμφωνα με τον Takahashi (1982), η πρώτη κορυφή που διαπιστώθηκε για το άμυλο αραβοσίτου αντικατοπτρίζει την κορυφή ενδόθερμης ζελατινοποίησης. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των θερμογραφημάτων για τα τρία άμυλα που εξετάστηκαν, προκύπτει ότι το άμυλο αραβοσίτου παρουσιάζει υψηλότερες θερμοκρασίες μετάπτωσης, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην πιο άκαμπτη κοκκώδη δομή και την παρουσία λιπιδίων του αμύλου αραβοσίτου. Σύμφωνα με τους Singh et al., (2003) η περιεκτικότητα του αμύλου αραβοσίτου σε ελεύθερα λιπαρά οξέα συμβάλλει στις υψηλότερες θερμοκρασίες μετάβασης.

Αναφορικά με την φύση της δεύτερης ενδόθερμης, σύμφωνα με προγενέστερες μελέτες έχει αναφερθεί ότι αφορά την μετάβαση φάσης εντός ενός συμπλόκου αμυλόζης-λιπιδίου (Jonanovich et al., 1999). Η συγκεκριμένη κορυφή μπορεί να εξαφανιστεί με την απολίπανση του αμύλου επιβεβαιώνοντας με τον τρόπο αυτό την φυσική σημασία της συγκεκριμένης ενδοθερμικής κορυφής (Liu et al., 2006).

Αναλύοντας τα αποτελέσματα του πίνακα 9, διαπιστώθηκαν ορισμένες διαφορές μεταξύ των μεταβατικών θερμοκρασιών ( $T_o$ ,  $T_p$  και  $T_e$ ) και της ενθαλπίας μεταξύ των δειγμάτων με διαφορετικά άμυλα (CS, WS και PS) με τα υδροκολλοειδή GA, XG και KC. Για το CS, η

προσθήκη GA αύξησε τις τιμές  $T_r$  και  $T_e$ , χωρίς ωστόσο να επηρεάσει σημαντικά την τιμή  $T_o$ . Ο συνδυασμός CS και XG είχε ως επακόλουθο την μετατόπιση του θερμοκρασιακού εύρους ζελατινοποίησης ( $T_o - T_e$ ) σε υψηλότερες τιμές, ενώ παράλληλα διαπιστώθηκε σημαντική μείωση της τιμής της ειδικής ενθαλπίας  $\Delta H$ . Ωστόσο, η μεγαλύτερη μετατόπιση του θερμοκρασιακού εύρους ζελατινοποίησης διαπιστώθηκε με την προσθήκη KC. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι τα θερμοκρασιακά εύρη ζελατινοποίησης του αμύλου αραβοσίτου και της ανάμιξής του με GA, XG και KC έλαβαν τιμές: 71,21 - 83,46°C, 71,26 - 85,96°C, 72,31 - 87,61°C και 73,19 - 88,62°C αντίστοιχα. Η υψηλότερη θερμοκρασία έναρξης της ζελατινοποίησης σηματοδοτεί ότι η κ-καραγενάνη καθυστέρησε την έναρξη ζελατινοποίησης του αμύλου, ενώ όλα τα υδροκολλοειδή μείωσαν τον ρυθμό της ζελατινοποίησης, ένα γεγονός που διαπιστώνεται από την αύξηση της θερμοκρασίας λήξης. Η αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης ζελατινοποίησης μπορεί να οφείλεται στην καθυστέρηση της κίνησης του νερού προς τους αμυλόκοκκους εξαιτίας του ανταγωνισμού μεταξύ του αμύλου και των υδροκολλοειδών (Varela et al., 2016).

Το άμυλο σίτου παρουσιάζει αντίστοιχη εικόνα με το CS. Η μόνη αξιοσημείωτη διαφορά αφορά την μεγάλη μετατόπιση (αύξηση) του θερμοκρασιακού εύρους ζελατινοποίησης με την προσθήκη πρωτεΐνης αρακά παρουσία KC. Όμοια με το CS, το άμυλο πατάτας επέδειξε παρόμοια συμπεράσματα.

Αναφορικά με την επίδραση των υδροκολλοειδών και της πρωτεΐνης στην ειδική ενθαλπία ζελατινοποίησης, διαπιστώνεται σημαντική μείωση της  $\Delta H$ . Ακολουθεί σχετικός πίνακας με την μείωση της ενθαλπίας για το κάθε άμυλο παρουσία XG και PP.

Δείγματα	Ενθαλπία $\Delta H$ (J/g)	Δείγματα	Ενθαλπία $\Delta H$ (J/g)	Δείγματα	Ενθαλπία $\Delta H$ (J/g)
CS	13,30	WS	12,86	PS	17,47
CS + XG	8,69	WS + XG	7,36	PS + XG	12,38
CS + XG + PP	7,42	WS + XG + PP	6,13	PS + XG + PP	9,05

Πίνακας 10: Μεταβολή (μείωση) της ενθαλπίας παρουσία XG και XG+PP

Σύμφωνα με τον πίνακα 10, η μεγαλύτερη μεταβολή της ενθαλπίας παρουσιάζεται στα δείγματα αμύλου-πρωτεΐνης-υδροκολλοειδών. Σύμφωνα με τους Lee et al., (2002) η παρουσία υδροκολλοειδών περιορίζει την κίνηση της αλυσίδας της αμυλοπηκτίνης με επακόλουθη τη μείωση της ενθαλπίας.

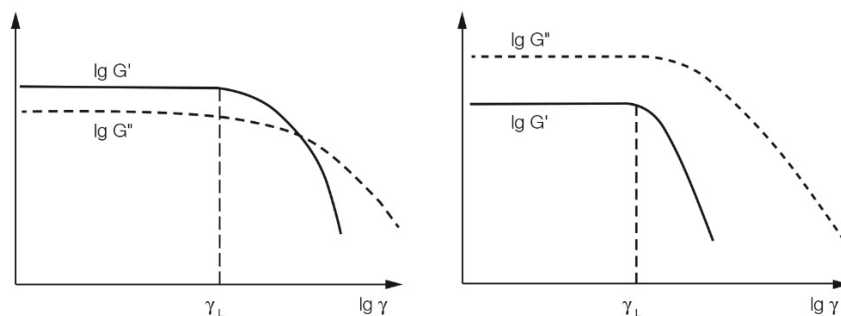
Σύμφωνα με τους Ribotta et al. (2012), η διαδικασία της ζελατινοποίησης μπορεί να επηρεαστεί με την προσθήκη πρωτεϊνών, ανάλογα με την ικανότητα συγκράτησής τους. Η προσθήκη πρωτεΐνης αρακά επέφερε μεγαλύτερες τιμές των θερμοκρασιών  $T_0$  και  $T_{peak}$ , για όλα τα άμυλα. Επίσης, οι χαμηλότερες τιμές της ενθαλπίας στα δείγματα που περιείχαν πρωτεΐνη αρακά, μπορούν να αποδοθούν στην λιγότερη ενέργεια που απορροφήθηκε προκειμένου να ολοκληρωθεί η μετάβαση της ζελατινοποίησης (Wee et al., 2019). Η μείωση της ενθαλπίας ζελατινοποίησης στα δείγματα αμύλων-υδροκολλοειδών-πρωτεΐνης αρακά, μπορεί να αποδοθεί στην ανταγωνιστική σχέση μεταξύ των συστατικών αυτών για το διαθέσιμο νερό.

## 7.1.2. Ρεολογικά αποτέλεσμα

### 7.1.2.1. Αποτελέσματα Δοκιμών ταλάντωσης, Amplitude Sweep

Η ιξωδοελαστική συμπεριφορά των ρευστών μπορεί να προσδιοριστεί μέσω δυναμικών δοκιμών όπου τα δείγματα υποβάλλονται σε ταλαντωτική κίνηση. Στα πειράματα αυτά, μία ημιτονοειδής τάση ή παραμόρφωση με συχνότητα  $\omega$  εφαρμόζεται στο υλικό, και μετριοούνται η διαφορά φάσης ανάμεσα στην ημιτονοειδή τάση και παραμόρφωση, καθώς επίσης και ο λόγος των πλατών (Steffe, 1996).

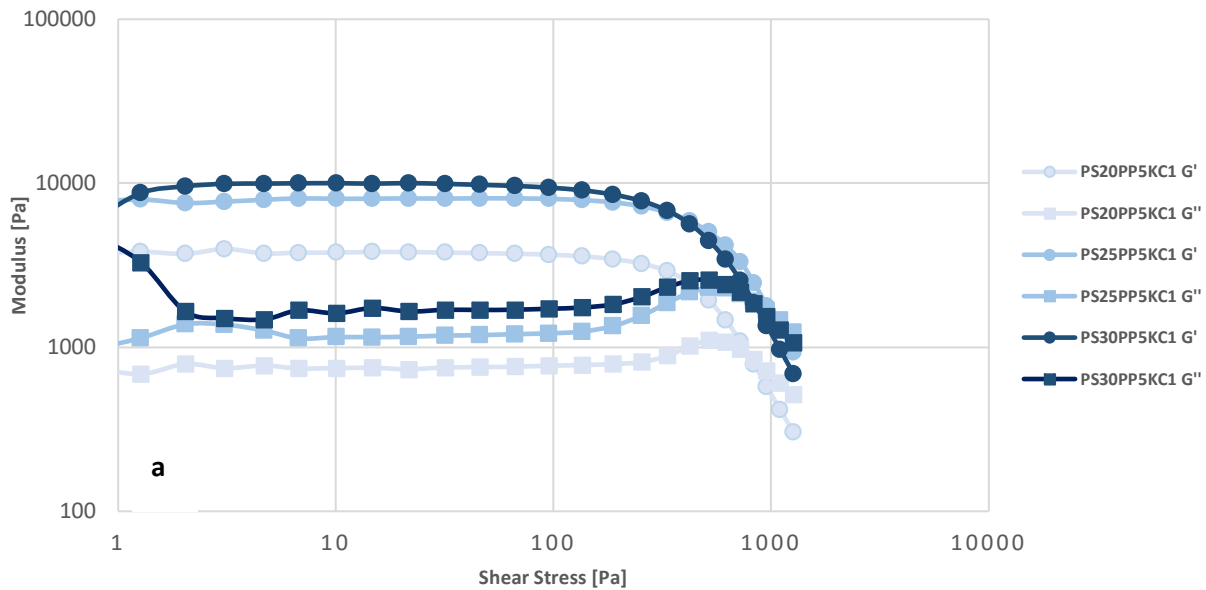
Γενικά, οι δοκιμές ταλάντωσης διεξάγονται για τον προσδιορισμό της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής (LVR) (Zheng, 2019). Σε χαμηλές τιμές πλάτους στο εύρος της LVR, τόσο η καμπύλη του συντελεστή αποθήκευσης  $G'(\gamma)$ , αλλά και του συντελεστή απώλειας  $G''(\gamma)$  εμφανίζουν σταθερές τιμές πλατών, κυρίως σε διαφορετικά επίπεδα. Η LVR προέρχεται από τον σταθερό λόγο (αναλογία) των προκαθορισμένων και μετρημένων παραμέτρων και, κατά συνέπεια, η προκύπτουσα καμπύλη εμφανίζεται ως ευθεία στο διάγραμμα, ως εξής (Mezger, 2006):

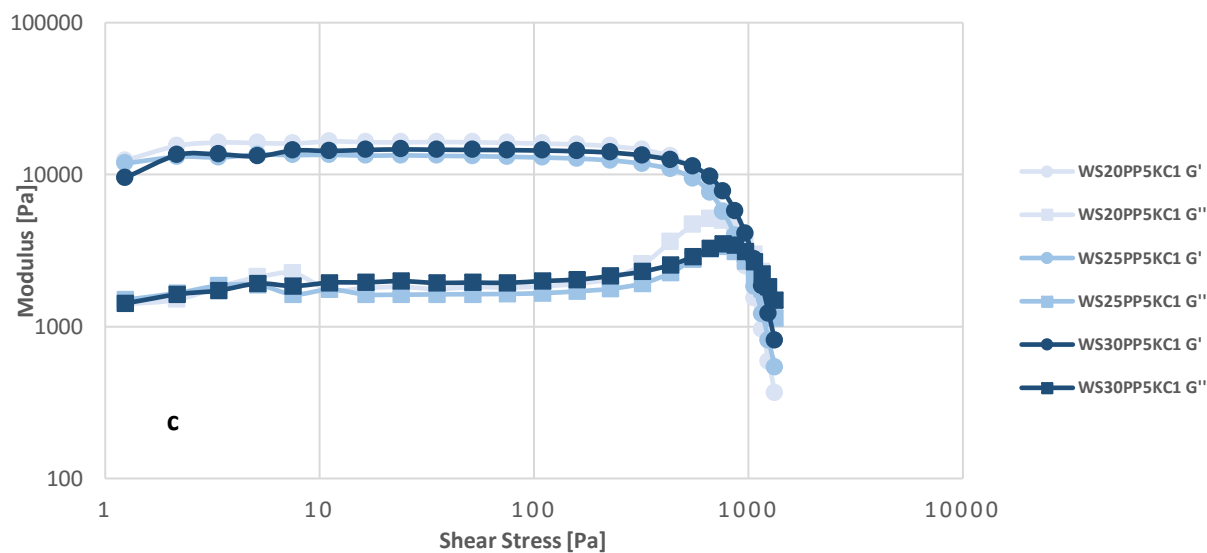
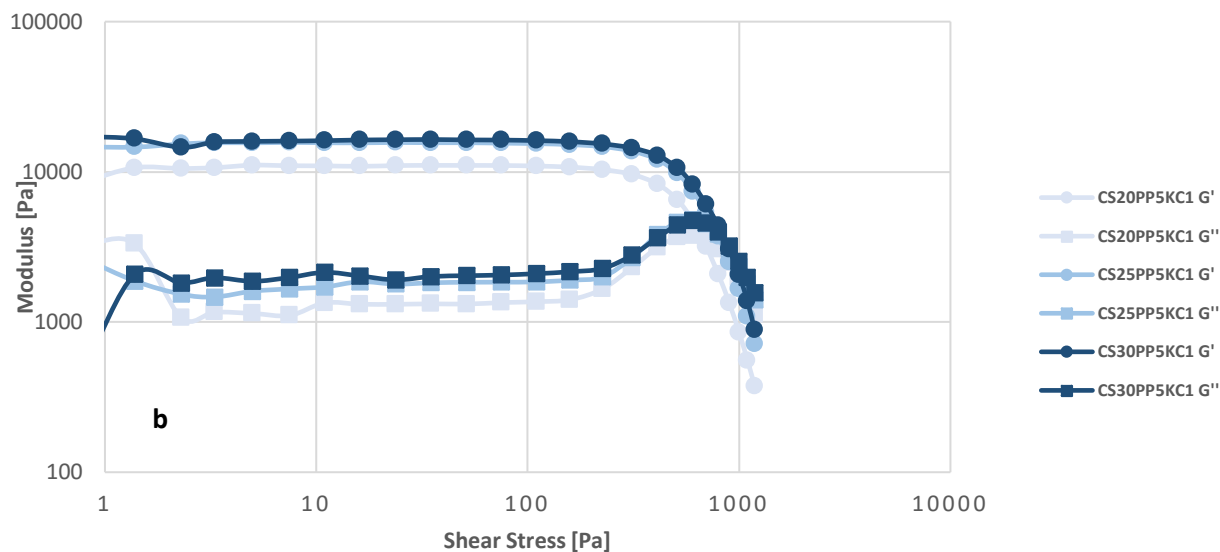


Σχήμα 11: Διαγράμματα σάρωσης πλάτους με απεικόνιση της LVR. Αριστερά:  $G' > G''$  (το δείγμα έχει δομή γέλης), Δεξιά:  $G' < G''$  (το δείγμα είναι ρευστό), Πηγή: Mezger, 2006.

Όπως προαναφέρθηκε, στα συγκεκριμένα πειράματα πραγματοποιείται αρχικά ο εντοπισμός της περιοχής LVR. Στη συνέχεια αξιολογούνται οι ιξωδοελαστικές παράμετροι ( $G'$ ,  $G''$ ,  $\tan\delta$ ). Στις περιπτώσεις που  $G' > G''$ , το υλικό συμπεριφέρεται ως στερεό δηλαδή, οι παραμορφώσεις θα είναι ουσιαστικά ελαστικές ή ανακμήσιμες. Ωστόσο, εάν  $G' < G''$ , η ενέργεια που χρησιμοποιείται για την παραμόρφωση του υλικού διαχέεται και τα υλικά έχουν συμπεριφορά υγρού (Rao, 1999). Οι ιξωδοελαστικές παράμετροι που προσδιορίζονται σε μια σειρά συχνοτήτων θα υποδεικνύουν ζώνες μετάβασης που αντιστοιχούν σε διαδικασίες χαλάρωσης, οι οποίες εξαρτώνται από τη δομή του υλικού (Ferry, 1980).

Από τα αποτελέσματα των δοκιμών και τα αντίστοιχα διαγράμματα που λήφθηκαν για την παρούσα διατριβή, διαπιστώθηκε ότι το εύρος της διατμητικής παραμόρφωσης (shear strain,  $\gamma$ ) εντός του οποίου όλα τα δείγματα παρέμεναν σταθερά ή με άλλα λόγια η γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή κυμαινόταν από 0,1 έως 100%. Ως εκ τούτου, στις μετέπειτα δοκιμές σάρωσης συχνότητας (frequency sweeps), για όλα τα δείγματα χρησιμοποιήθηκε διατμητική παραμόρφωση 0,3%, μία τιμή η οποία σύμφωνα με τους Heldman et al. (2018) βρίσκεται εντός του εύρους 0,1-2% για τα περισσότερα μαλακά στερεά τρόφιμα.





Σχήμα 12: Διαγράμματα σάρωσης πλάτους με απεικόνιση για α) άμυλο πατάτας, b) άμυλο αραβοσίτου και c) άμυλο σίτου, σε συγκεντρώσεις 20, 25 και 30%, παρουσία πρωτεΐνης αρακά 5% και κ-καραγενάνης 1%

Όπως παρατηρούμε από τα παραπάνω διαγράμματα τα οποία είναι αντιπροσωπευτικά για το σύνολο των δειγμάτων που εξετάστηκαν, υπάρχουν δύο ξεχωριστές περιοχές, η γραμμική ιξοδοελαστική περιοχή ( $G'$  και  $G''$  σχεδόν σταθερές και παράλληλες, όπου το  $G'$  ήταν μεγαλύτερο από το  $G''$  για όλα τα δείγματα), καθώς και η μη γραμμική περιοχή όπου οι δύο συντελεστές αρχίζουν να μειώνονται. Πιο αναλυτικά, σε χαμηλό διατμητικό στρες οι συντελεστές  $G'$  και  $G''$  παρέμειναν σταθεροί για όλα τα δείγματα παρουσιάζοντας μία παράλληλη κατεύθυνση στα διαγράμματα για μεγάλο εύρος διατμητικών τάσεων. Η μετέπειτα αύξηση της διατμητικής τάσης είχε ως επακόλουθο την μείωση των δύο παραπάνω συντελεστών.

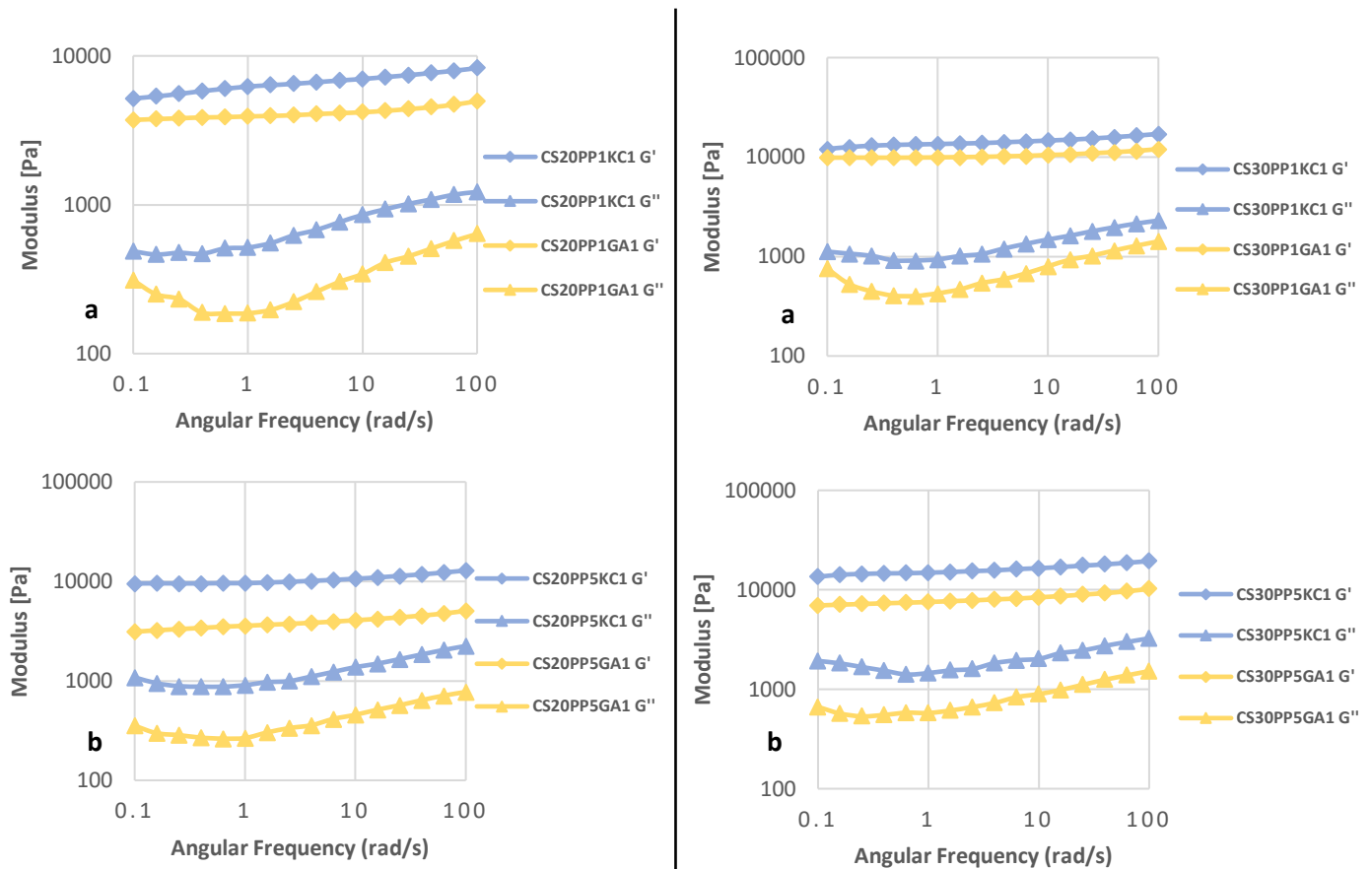


### 7.1.2.2. Αποτελέσματα δοκιμών σάρωσης συχνότητας, Frequency sweep

Για τον χαρακτηρισμό της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκαν δυναμικές ταλαντωτικές μετρήσεις για όλα τα δείγματα στους 25°C, μέσω δοκιμών σάρωσης γωνιακής συχνότητας (angular frequency), με εύρος τιμών από 1 έως 100 rad/s. Σύμφωνα με τις σαρώσεις πλάτους που διεξήχθησαν και αναφέρονται στην ενότητα (7.1.2.1.), το επιλεγμένο εύρος της γωνιακής συχνότητας βρίσκεται εντός της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής (LVR).

Από τις δοκιμές σάρωσης συχνότητας ταλάντωσης λαμβάνονται οι δύο δυναμικοί συντελεστές  $G'$  (συντελεστής αποθήκευσης) και  $G''$  (συντελεστής απώλειας). Τα αποτελέσματα της σάρωσης συχνότητα παρουσιάζονται σε διαγράμματα με τους συντελεστές αποθήκευσης και απώλειας να απεικονίζονται στον άξονα y, ενώ στον άξονα x απεικονίζεται η γωνιακή συχνότητα.

Στο σχήμα 13 και 14 απεικονίζονται τα αποτελέσματα του αμύλου αραβοσίτου (20% και 30%) στις δύο διαφορετικές αναλογίες πρωτεΐνης αρακά (1% και 5%), με την προσθήκη των υδροκολλοειδών κ-καραγενάνης (KC) και αραβικού κόμμεος (GA). Επισημαίνεται ότι ο συντελεστής αποθήκευσης και απώλειας ( $G'$  και  $G''$ ) συμβολίζονται με γαλάζιο χρώμα για την KC, και με κίτρινο χρώμα οι αντίστοιχοι συντελεστές για το GA.



Σχήμα 13 (αριστερά): Σαρώσεις συχνότητων για δείγματα αμύλου CS 20% συνδυαστικά με KC και GA παρουσία PP a) 1% b) 5%  
Σχήμα 14 (δεξιά): Σαρώσεις συχνότητων για δείγματα αμύλου CS 30% συνδυαστικά με KC και GA παρουσία PP a) 1% b) 5%

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα, δεν παρατηρήθηκε καμία διασταύρωση μεταξύ των δύο συντελεστών. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα δείγματα τείνουν να δημιουργούν δομές που μοιάζουν με γέλες (gel-like), ενώ κυριαρχεί η ελαστική συμπεριφορά.

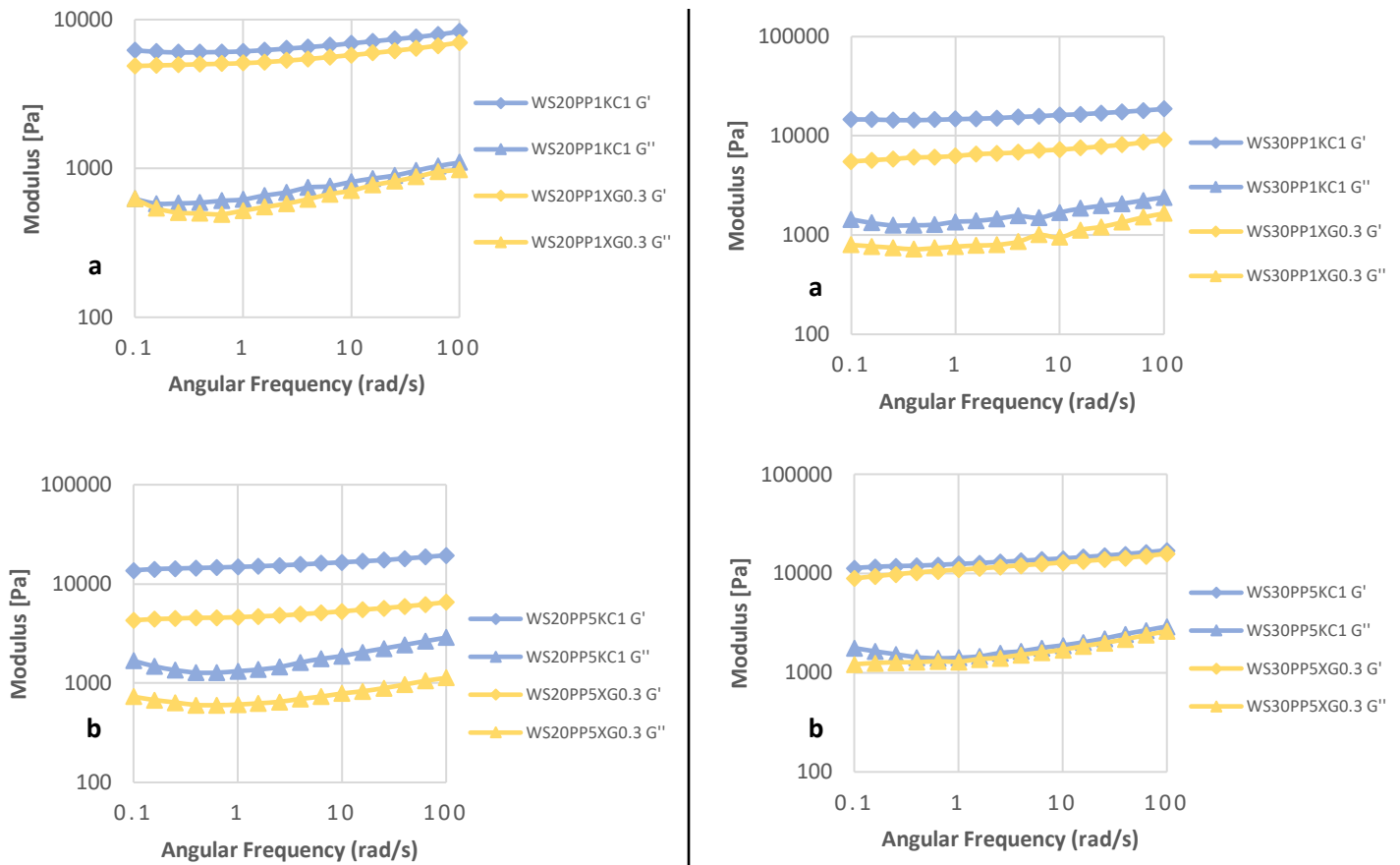
Τα διαγράμματα του αμύλου καλαμποκιού παρουσιάζουν τρία επιπλέον κοινά σημεία. Το πρώτο κοινό σημείο αφορά την αύξηση των συντελεστών  $G'$  και  $G''$  με την αύξηση της συγκέντρωσης του αμύλου υποδηλώνοντας ισχυρότερη μηχανική αντοχή. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι οι αμυλόκοκκοι απορροφούν νερό και διογκώνονται κατά την θέρμανση σχηματίζοντας μία πυκνότερη δομή δικτύου (Eliasson, 1986). Εν κατακλείδι, η αύξηση των συντελεστών  $G'$  και  $G''$  μπορεί να αιτιολογηθεί από το σχηματισμό μίας ολοένα και πιο περίπλοκης δομής καθώς η συγκέντρωση του αμύλου αυξάνεται (Yousefi et al., 2015).

Το δεύτερο κοινό σημείο αφορά τις μεγαλύτερες τιμές των  $G'$  και  $G''$  με την προσθήκη του υδροκolloειδούς KC έναντι του GA. Συγκεκριμένα ο συντελεστής  $G'$  για τα δείγματα CS20PP1KC1 και CS30PP1KC1 έλαβε τιμές 7204Pa και 14984Pa, με τα αντίστοιχα δείγματα που περιείχαν GA να παρουσιάζουν τιμές 4273Pa και 10665Pa για γωνιακή συχνότητα 15,8 rad/s. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει μεγαλύτερη σταθερότητα και μηχανική αντοχή των πηκτών που περιείχαν κ-καραγενάνη (Snoeren, 1976).

Το τρίτο κοινό σημείο υποδηλώνει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της πρωτεΐνης αρακά (από 1% σε 5%), έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση στις τιμές των συντελεστών  $G'$  και  $G''$ , με τον συντελεστή αποθήκευσης να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μεταβολή (αύξηση). Πιο συγκεκριμένα, ο συντελεστής  $G'$  για τα δείγματα CS20PP1KC1, CS20PP5KC1, CS30PP1KC1 και CS30PP5KC1 έλαβε τιμές 7675Pa, 11763Pa, 15882Pa και 18015Pa αντίστοιχα για  $\omega=39,8\text{rad/s}$ . Το γεγονός αυτό έρχεται σε συμφωνία με την μελέτη των Smith et al., (1970), οι οποίοι είχαν διαπιστώσει παρόμοια αύξηση των συντελεστών  $G'$  και  $G''$  καθώς αυξανόταν η περιεκτικότητα της πρωτεΐνης στο σύστημα αμύλου-πρωτεΐνης-νερού. Αξίζει ακόμα να σημειωθεί πως οι τιμές των δύο συντελεστών για τα δείγματα που περιείχαν αραβικό κόμμι επηρεάστηκαν λιγότερο από την αύξηση της συγκέντρωσης πρωτεΐνης.

Η ίδια εικόνα παρατηρείται και για το άμυλο σίτου. Στα διαγράμματα των σχημάτων 15 και 16 που ακολουθούν διαπιστώνεται ότι οι τιμές των συντελεστών  $G'$  και  $G''$  για τα δείγματα που περιέχουν κ-καραγενάνη, αυξάνονται κατά ανάλογο τρόπο με την αύξηση της συγκέντρωσης του αμύλου από 20% σε 30%. Επίσης, η αύξηση της KC στα δείγματα από 1% σε 5% προκάλεσε αύξηση των συντελεστών, με την μεγαλύτερη αύξηση να υφίσταται ο  $G'$ . Επισημαίνεται ότι ο

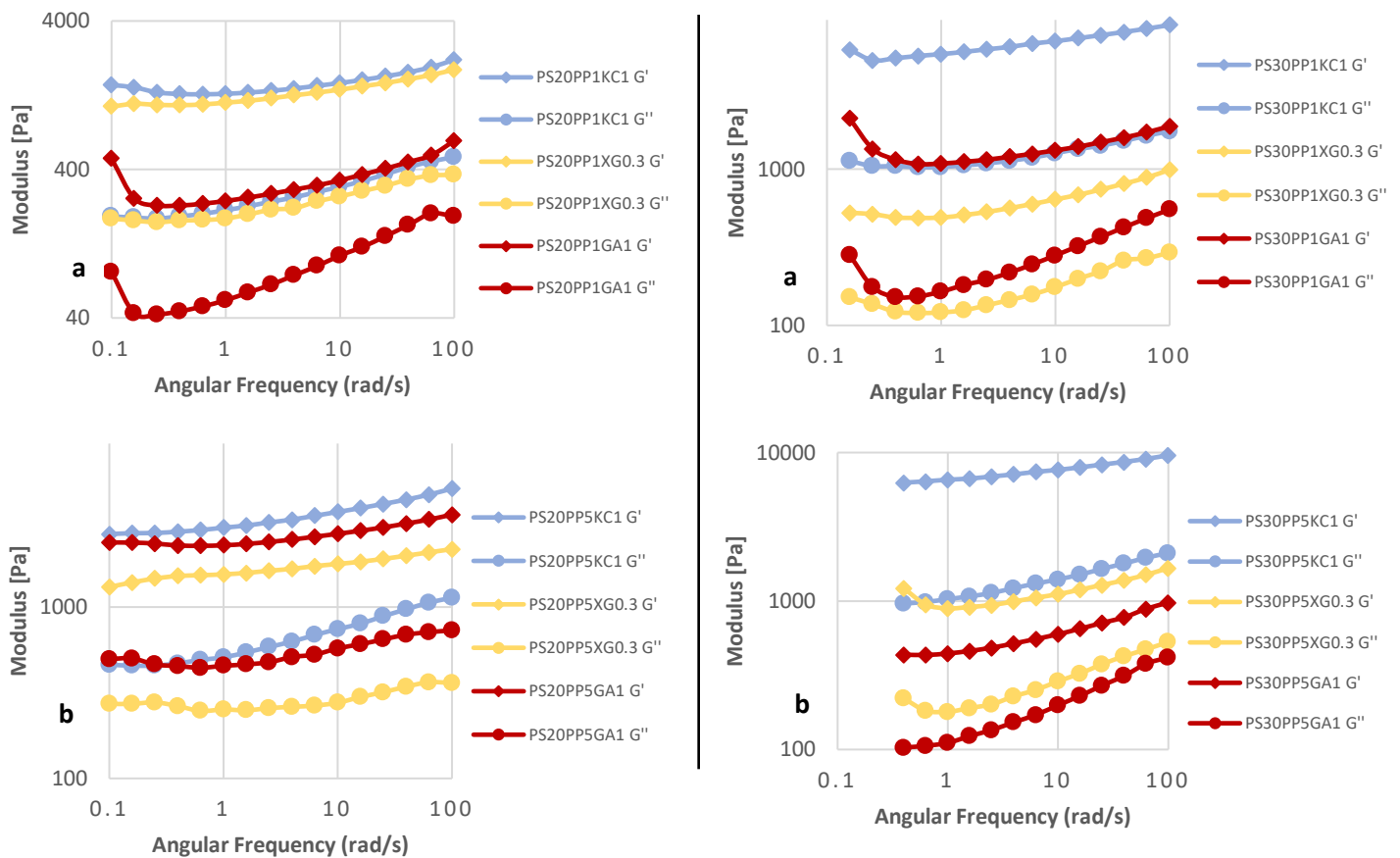
συντελεστής αποθήκευσης και απώλειας ( $G'$  και  $G''$ ) συμβολίζονται με γαλάζιο χρώμα για την KC, και με κίτρινο χρώμα οι αντίστοιχοι συντελεστές για το XG.



Σχήμα 15 (αριστερά): Σαρώσεις συχνότητων για δείγματα αμύλου WS 20% συνδυαστικά με KC και XG παρουσία PP a) 1% b) 5%  
 Σχήμα 16 (δεξιά): Σαρώσεις συχνότητων για δείγματα αμύλου WS 30% συνδυαστικά με KC και XG παρουσία PP a) 1% b) 5%

Για τα δείγματα που περιέχουν ξανθανικό κόμμι, διαπιστώθηκε μικρότερη μεταβολή των τιμών  $G'$  και  $G''$ . Συγκεκριμένα, οι τιμές του  $G'$  για τα δείγματα WS20PP1XG0.3 και WS30PP1XG0.3 ήταν 6406Pa και 5940Pa αντίστοιχα για  $\omega=39,8\text{rad/s}$ . Διαπιστώνεται επομένως ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της πρωτεΐνης αρακά προκάλεσε μείωση του  $G'$  για συγκέντρωση αμύλου σίτου 20%. Η αύξηση του WS από 20% σε 30% προκάλεσε αύξηση της τιμής  $G'$  με την μεγαλύτερη μεταβολή να σημειώνεται στο δείγμα που περιείχε 5% PP. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι το  $G'$  των δειγμάτων WS30PP1XG0.3 και WS30PP5XG0.3 ήταν 8144Pa και 14377Pa αντίστοιχα για  $\omega=39,8\text{rad/s}$ .

Το άμυλο πατάτας παρουσίασε δύο κοινά χαρακτηριστικά με τα άμυλα CS και WS. Το πρώτο κοινό χαρακτηριστικό είναι οι υψηλότερες τιμές  $G'$  από αυτές του συντελεστή  $G''$ . Το δεύτερο κοινό χαρακτηριστικό αφορά την κ-καραγενάνη η οποία αποτελεί το μόνο από τα υδροκολλοειδή που εξετάστηκαν, όπου οι συντελεστές  $G'$  και  $G''$  αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του αμύλου και της πρωτεΐνης (Snoeren, 1976). Στα διαγράμματα των σχημάτων 17 και 18 που ακολουθούν, απεικονίζονται τα αποτελέσματα του αμύλου πατάτας (20% και 30%) στις δύο διαφορετικές αναλογίες πρωτεΐνης αρακά (1% και 5%), με την προσθήκη των υδροκολλοειδών KC, GA και XG. Επισημαίνεται ότι ο συντελεστής αποθήκευσης και απώλειας ( $G'$  και  $G''$ ) συμβολίζονται με γαλάζιο χρώμα για την KC, με κίτρινο χρώμα για το XG, ενώ για το GA με κόκκινο χρώμα.



Σχήμα 17 (αριστερά): Σαρώσεις συχνότητας για δείγματα αμύλου PS 20% συνδυαστικά με KC, GA και XG παρουσία PP a) 1% b) 5%  
 Σχήμα 18 (δεξιά): Σαρώσεις συχνότητας για δείγματα αμύλου PS 30% συνδυαστικά με KC, GA και XG παρουσία PP a) 1% b) 5%

Όπως παρατηρείται και από τα παραπάνω διαγράμματα, τα δείγματα που περιείχαν KC παρουσίασαν τις μεγαλύτερες τιμές για το συντελεστή αποθήκευσης. Χαρακτηριστικά αναφέρεται πως τα δείγματα PS30PP1KC1, PS30PP1GA1 και PS30PP1XG0,3 διέθεταν τιμές  $G'$ : 7535Pa,

1590Pa και 806Pa αντίστοιχα για  $\omega=39,8\text{rad/s}$ . Η αύξηση του PS από 20% σε 30% προκάλεσε μείωση στον  $G'$ , υπό σταθερή συγκέντρωση πρωτεΐνης PP, ενώ αντίθετα ο συντελεστής απώλειας αυξήθηκε σε μικρό βαθμό. Η ίδια εικόνα παρατηρήθηκε με αύξηση της PP από 1% σε 5%.

Το αραβικό κόμμι παρουσίασε διαφορετική συμπεριφορά στις μεταβολές των συγκεντρώσεων αμύλου και πρωτεΐνης. Πιο αναλυτικά, σε συγκέντρωση πρωτεΐνης 1%, ο συντελεστής  $G'$  αυξήθηκε με την αύξηση του PS από 20% σε 30%, ενώ ο συντελεστής  $G''$  μειώθηκε. Αντίθετα, σε συγκέντρωση πρωτεΐνης PP 5% ο συντελεστής  $G'$  μειώθηκε και ο συντελεστής  $G''$  αυξήθηκε με την αύξηση του PS κατά 10%.

Καταλήγοντας, λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω συμπεράσματα διαπιστώθηκε ότι η κ-καραγενάνη παρουσίασε τις μεγαλύτερες τιμές συντελεστή αποθήκευσης, συγκρινόμενη με τα υπόλοιπα υδροκολλοειδή που εξετάστηκαν.

Σύμφωνα με τους Thebaudi et al., (1998), ο συντελεστής αποθήκευσης δεν επαρκεί για την εκτίμηση εάν οι ελαστικές ιδιότητες υπερσχύουν των ιξωδών. Μία άλλη παράμετρος που συχνά χρησιμοποιείται είναι η εφαπτομένη της γωνίας  $\delta$  που αποτελεί συνάρτηση της συχνότητας. Η παράμετρος αυτή εκφράζει τον λόγο της απώλειας ενέργειας ανά κύκλο ταλάντωσης προς την ενέργεια που αποθηκεύεται ανά κύκλο ταλάντωσης (Engmann et al., 2005).

Η εφαπτομένη  $\delta$  ( $\tan\delta$ ) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των δειγμάτων και μπορεί να θεωρηθεί ως δείκτης της δομική οργάνωσης του υλικού (Letang et al., 1999). Όταν η  $\tan\delta$  λαμβάνει τιμές μικρότερες της μονάδας επικρατεί κυρίως η ελαστική συμπεριφορά ενώ όταν η  $\tan\delta > 1$  επικρατεί η ιξώδης συμπεριφορά (Eidam et al., 1995).

Στον πίνακα 11 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές των  $\tan\delta$ ,  $G'$ ,  $G''$ ,  $G^*$  και  $\eta^*$  των δειγμάτων εντός της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής για  $\omega= 6,31\text{rad/s}$ .

Είδος διάτμησης	Απλή Διάτμηση ( <i>Simple Shear</i> )				
	Δείγμα	G'	G''	tanδ	G* [Pa]
CS20PP1KC1	6836	764	0.112	6878	1090.02
CS30PP1KC1	14368	1341	0.093	14431	2287.00
CS20PP5KC1	10351	1230	0.119	10424	1651.98
CS30PP5KC1	16151	1955	0.121	16269	2578.29
CS20PP1GA1	4122	303	0.074	4133	654.99
CS30PP1GA1	10294	677	0.066	10316	1634.87
CS20PP5GA1	3940	414	0.105	3962	627.89
CS30PP5GA1	8166	833	0.102	8208	1300.79
WS20PP1KC1	6701	759	0.113	6744	1068.78
WS30PP1KC1	15787	1495	0.095	15858	2513.15
WS20PP5KC1	16119	1760	0.109	16215	2569.73
WS30PP5KC1	13825	1779	0.129	13939	2209.03
WS20PP1XG0.3	5597	671	0.12	5637	893.34
WS30PP1XG0.3	7094	1004	0.142	7165	1135.50
WS20PP5XG0.3	5112	732	0.143	5164	818.38
WS30PP5XG0.3	12461	1601	0.129	12563	1990.97
PS20PP1KC1	1463	282	0.193	1490	236.13
PS30PP1KC1	6351	1184	0.187	6461	102.05
PS20PP5KC1	3411	686	0.201	3479	551.35
PS30PP5KC1	7417	1311	0.177	7532	1193.66
PS20PP1XG0.3	1317	243	0.185	1339	212.20
PS30PP1XG0.3	598	157	0.264	618	97.94
PS20PP5XG0.3	1735	266	0.153	1755	278.13
PS30PP5XG0.3	1053	252	0.239	1083	171.63
PS20PP1GA1	312	89	0.286	325	51.51
PS30PP1GA1	1253	246	0.196	1277	202.38
PS20PP5GA1	2574	528	0.205	2627	416.32
PS30PP5GA1	555	171	0.309	581	92.08

Πίνακας 11 Αποτελέσματα  $G'$ ,  $G''$ ,  $G^*$  και  $\eta^*$  για  $\omega = 6,31 \text{rad/s}$

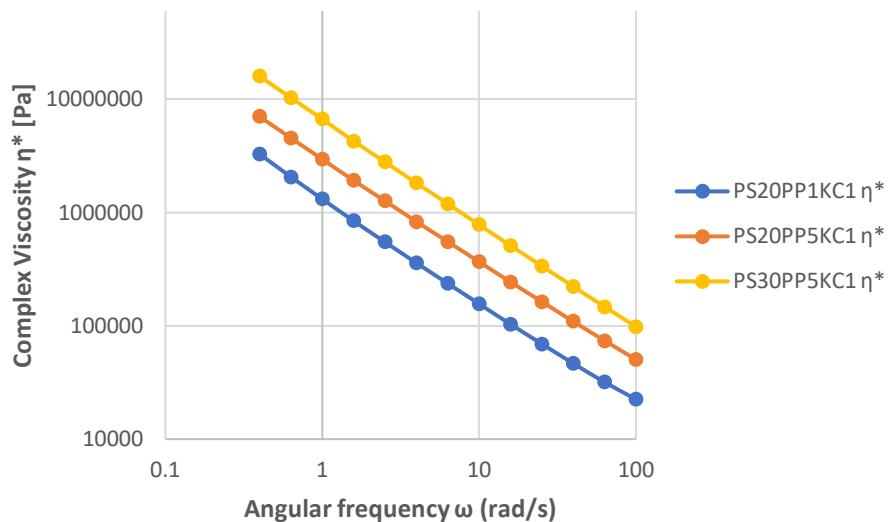
Από τον πίνακα παρατηρείται ότι οι τιμές της  $\tan\delta$  είναι κατά πολύ μικρότερες της μονάδας για όλα τα δείγματα, υποδηλώνοντας ότι η ελαστική συμπεριφορά υπερισχύει, ενώ πιο συγκεκριμένα οι τιμές της  $\tan\delta$  κυμάνθηκαν μεταξύ 0,066 και 0,309. Για το άμυλο αραβοσίτου διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη κ-καραγενάνης επέδειξε μεγαλύτερες τιμές  $\tan\delta$  σε σχέση με το αραβικό κόμμι. Επίσης, η αύξηση της συγκέντρωσης του CS από 20% σε 30% προκάλεσε μείωση των τιμών της

εφαπτομένης  $\delta$ . Ακόμη, παρατηρήθηκε ανάλογη σχέση (αύξηση) της περιεκτικότητας πρωτεΐνης αρακά (από 1% σε 5%) και των τιμών της  $\tan\delta$ .

Στο άμυλο σίτου, η συμπεριφορά των δύο υδροκολλοειδών KC και XG είναι διαφορετική. Το ξανθανικό κόμμι παρουσίασε μεγαλύτερες τιμές από την κ-καραγενάνη. Η αύξηση της πρωτεΐνης PP από 1% σε 5% προκάλεσε αύξηση της  $\tan\delta$  στο δείγμα με συγκέντρωση WS 20%, ενώ η  $\tan\delta$  μειώθηκε στο δείγμα με WS 30% και παρουσία XG 0,3%. Αντίθετα, η παρουσία KC 1% προκάλεσε μείωση της  $\tan\delta$  στο δείγμα με συγκέντρωση WS 20% κατά την αύξηση της PP από 1% σε 5%, ενώ η  $\tan\delta$  αυξήθηκε στο δείγμα με WS 30%.

Για το άμυλο πατάτας διαπιστώθηκε ότι το αραβικό κόμμι είχε τις μεγαλύτερες τιμές  $\tan\delta$  σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υδροκολλοειδή που χρησιμοποιήθηκαν.

Το σύνθετο ιξώδες  $\eta^*$  (complex viscosity) είναι ο λόγος του σύνθετου συντελεστή  $G^*$  προς τη γωνιακή συχνότητα  $\omega$ , με το  $G^*$  να αποτελεί μέτρο παραμόρφωσης του δείγματος (Tunick, 2011). Από το σχήμα 19 διαπιστώνεται ότι η αύξηση το σύνθετο ιξώδες μειώθηκε γραμμικά με την αύξηση της γωνιακής συχνότητας, αποδεικνύοντας μία συμπεριφορά ροής διατμητικής λέπτυνσης (shear thinning).



Σχήμα 19: Σχηματική απεικόνιση σύνθετου ιξώδους ως προς την γωνιακή συχνότητα για τα δείγματα αμύλου πατάτας με προσθήκη πρωτεΐνης αρακά 1% και κ-καραγενάνη 1%

### 7.1.2.3. Αποτελέσματα παραμέτρων n και K

Για πολλά εκτατά και ψευδοπλαστικά ρευστά σε μία περιοχή ρυθμών διάτμησης ισχύει η παρακάτω εξίσωση εκθετικού νόμου (power law equation) που είναι επίσης γνωστή ως εξίσωση Ostward-de Waele:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n,$$

όπου το K και n είναι σταθερές (Zheng, 2019). Το K ονομάζεται δείκτης συνοχής (ή ομοιογένειας) της ροής (consistency index). Το n (αδιάστατο) ονομάζεται δείκτης συμπεριφοράς της ροής ή δείκτης του εκθετικού νόμου (power law index). Για τιμές  $n < 1$ , το ρευστό είναι ψευδοπλαστικό. Το συγκεκριμένο εκθετικό μοντέλο εκφράζει τη μαθηματική σχέση μεταξύ του ρυθμού διάτμησης και της διατμητικής τάσης για μια συμπεριφορά διατμητικής λέπτυνσης ροής χωρίς τάση διαρροής (yield stress) (Zheng, 2019). Επί του παρόντος, αυτό το μοντέλο είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα εργαλεία για τον χαρακτηρισμό των ρεολογικών ιδιοτήτων των υλικών τροφίμων, για το σχεδιασμό αγωγών επεξεργασίας τροφίμων και για το σχεδιασμό δομών τροφίμων (Sablani et al., 2003; Shaker et al., 2000; Verheul et al., 1998; Wu et al., 2013).

Για τα νευτωνικά ρευστά το φαινόμενο ιξώδες και νευτωνικό ιξώδες είναι πανομοιότυπα, αλλά για τα ρευστά εκθετικού νόμου, το ιξώδες η υπολογίζεται από την εξίσωση (Steffe, 1996):

$$\eta = K (\dot{\gamma})^{n-1}$$

Μέσω της συγκεκριμένης εξίσωσης εκθετικού νόμου προσδιορίστηκε ο δείκτης συμπεριφοράς της ροής ο οποίος βρέθηκε μικρότερος της μονάδας για το σύνολο των δειγμάτων που εξετάστηκαν. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι όλα δείγματα είχαν χαρακτήρα μη-Νευτωνικού ρευστού επαληθεύοντας την ψευδοπλαστική τους συμπεριφορά. Πιο αναλυτικά, για τα δείγματα αμύλων-πρωτεΐνης αρακά οι τιμές του n κυμαίνονται από 0,0651 έως 0,4620 υποδηλώνοντας συμπεριφορά διατμητικής λέπτυνσης (shear-thinning), καθώς οι τιμές είναι αρκετά μικρότερες της μονάδας. Από το συμπέρασμα αυτό εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα PS20PP5 και WS20PP1 τα οποία είχαν τιμές n 0,7684 και 0,7764 αντίστοιχα. Εφόσον όμως οι τιμές αυτές είναι μικρότερες τις μονάδας, τα δείγματα εμπίπτουν στα ψευδοπλαστικά ρευστά.

Εφάμιλλη εικόνα διατμητικής λέπτυνσης παρατηρείται και στα δείγματα αμύλων-υδροκολλοειδών-πρωτεΐνης αρακά, με τις τιμές του δείκτη συμπεριφοράς της ροής να κυμαίνονται από 0,0194 έως 0,4820. Παρόμοια συμπεράσματα εξήγαγαν και οι Shaari et al. (2016), οι οποίοι διαπίστωσαν ότι η προσθήκη των υδροκολλοειδών XG και καραγενάνης σε φυσικά και τροποποιημένα άμυλα αραβοσίτου απέδωσε καμπύλες ροής με συμπεριφορά διατμητικής



λέπτυνσης. Σε αυτή την κατηγορία δειγμάτων, τις μεγαλύτερες τιμές  $n$  παρουσιάζουν τα δείγματα CSKCPP1 και CSGAPP5 (0,8730 και 0,5947 αντίστοιχα).

Ακόμα σημειώνεται ότι μεταξύ των δειγμάτων με ή χωρίς υδροκολλοειδή, δεν διαπιστώθηκε κάποια αξιοσημείωτη διαφορά στις τιμές  $n$  που θα μπορούσε να δικαιολογήσει το γεγονός ότι η απουσία ή η προσθήκη υδροκολλοειδών ευνοεί την ψευδοπλαστικότητα.

Ωστόσο, για τα δείγματα CSXGPP5, PSKCPP1, PSGAPP5, PSXGPP5, PSKCPP5, WSKCPP1, WSXGPP5 και WSKCPP5, η προσθήκη υδροκολλοειδών προκάλεσε μείωση του δείκτη συμπεριφοράς ροής. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της έρευνας των Shaari et al. (2016). Σύμφωνα με τους Urlacher et al. (1997), η μείωση του συντελεστή  $n$  είναι πιο αξιοσημείωτη με την προσθήκη του ξανθανικού κόμμεος εξαιτίας της μοναδικής άκαμπτης, ραβδοειδούς μορφής και του υψηλού μοριακού βάρους του. Με το συγκεκριμένο συμπέρασμα της διατριβής εναρμονίζονται και τα αποτελέσματα της έρευνας που διεξήγαγαν οι Achayuthakan et al. (2008), οι οποίοι διαπίστωσαν ότι η τιμές του συντελεστή  $n$  σε κηρώδη άμυλου αραβοσίτου μειώθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του ξανθανικού κόμμεος. Εκτός από το άμυλο καλαμποκιού, αποδείχθηκε η ικανότητα της XG να μειώνει τις τιμές του συντελεστή  $n$  κατά την ανάμιξή της με το άμυλο πατάτας (Sikora et al., 2008).

A1	n	K (Pa s <sup>n</sup> )	$\eta_{10}$ (Pa s)	R <sup>2</sup>	A2	n	K (Pa s <sup>n</sup> )	$\eta_{10}$ (Pa s)	R <sup>2</sup>
CS20PP1	0,1053 <sup>a</sup>	676,85 <sup>a</sup>	56071,1 <sup>a</sup>	0,994	CSGAPP1	0,1613	1240,7	81893,4	0,9868
CS25PP1	0,1546 <sup>a</sup>	887,47 <sup>a</sup>	93040,5 <sup>b</sup>	0,989	CSXGPP1	0,1633	761,66	83775,1	0,9963
CS30PP1	0,2483 <sup>b</sup>	1836,15 <sup>b</sup>	120447,8 <sup>c</sup>	0,998	CSKCPP1	0,873	1598,1	103890,8	0,9943
CS20PP5	0,1460 <sup>b</sup>	772,83 <sup>a</sup>	85545,6 <sup>a</sup>	0,991	CSGAPP5	0,5947 <sup>a</sup>	897,13 <sup>a</sup>	100831,2 <sup>a</sup>	0,9937
CS25PP5	0,1277	1074,68	140295,1 <sup>a</sup>	0,952	CSXGPP5	0,114	853,47 <sup>a</sup>	90124 <sup>a</sup>	0,9915
CS30PP5	0,0651 <sup>a</sup>	1533,80 <sup>b</sup>	142870 <sup>b</sup>	0,948	CSKCPP5	0,1653 <sup>b</sup>	1630,70 <sup>b</sup>	141755,5 <sup>b</sup>	0,9912
B1	n	K (Pa s <sup>n</sup> )	$\eta_{10}$ (Pa s)	R <sup>2</sup>	B2	n	K (Pa s <sup>n</sup> )	$\eta_{10}$ (Pa s)	R <sup>2</sup>
PS20PP1	0,0862	372,97	40834,4	0,979	PSGAPP1	0,1058 <sup>b</sup>	418,98	46436,7 <sup>b</sup>	0,9969
PS25PP1	0,1083	218,61	47989,5	0,977	PSXGPP1	0,1350 <sup>b</sup>	381,14 <sup>a</sup>	43760,6 <sup>a</sup>	0,9958
PS30PP1	0,0954	494,31	51637,1	0,991	PSKCPP1	0,0194 <sup>a</sup>	619,35 <sup>b</sup>	61400,6 <sup>b</sup>	0,9971
PS20PP5	0,7684 <sup>a</sup>	196,89	31018,8	0,995	PSGAPP5	0,1889	213,22 <sup>a</sup>	34328,8 <sup>a</sup>	0,9935
PS25PP5	0,1914	673,28	57647,1	0,990	PSXGPP5	0,1318	380,00 <sup>a</sup>	40782,5 <sup>a</sup>	0,9929
PS30PP5	0,2114 <sup>b</sup>	916,6	64880,1	0,973	PSKCPP5	0,159	1142,42 <sup>b</sup>	84732,6 <sup>b</sup>	0,9893
Γ1	n	K (Pa s <sup>n</sup> )	$\eta_{10}$ (Pa s)	R <sup>2</sup>	Γ2	n	K (Pa s <sup>n</sup> )	$\eta_{10}$ (Pa s)	R <sup>2</sup>
WS20PP1	0,7764	481,23 <sup>a</sup>	50469,1 <sup>a</sup>	0,992	WSGAPP1	0,1369 <sup>a</sup>	515,06 <sup>a</sup>	68652,5 <sup>a</sup>	0,9959
WS25PP1	0,1136	882,35	85877,1 <sup>b</sup>	0,992	WSXGPP1	0,4820 <sup>a</sup>	611,97 <sup>a</sup>	67591,3 <sup>a</sup>	0,9904
WS30PP1	0,462	904,36 <sup>b</sup>	112406,2 <sup>b</sup>	0,979	WSKCPP1	0,1075	1140,91 <sup>b</sup>	112508,6 <sup>b</sup>	0,9925
WS20PP5	0,1187	539,12	56542,8 <sup>a</sup>	0,986	WSGAPP5	0,2015 <sup>b</sup>	388,51 <sup>a</sup>	62563,5 <sup>a</sup>	0,9982
WS25PP5	0,1315	540,39	71077,3 <sup>a</sup>	0,971	WSXGPP5	0,1064 <sup>a</sup>	416,10 <sup>a</sup>	57256,8 <sup>a</sup>	0,9915
WS30PP5	0,1632	804,69	115869,1 <sup>b</sup>	0,967	WSKCPP5	0,1054 <sup>a</sup>	1079,60 <sup>b</sup>	128668,9 <sup>b</sup>	0,9951

Πίνακας 12: Αποτελέσματα του δείκτη συμπεριφοράς της ροής ( $n$ ) και του συντελεστή συνοχής  $K$  του εκθετικού νόμου (power law) για τα εξετασθέντα δείγματα

Οι παράμετροι του μαθηματικού μοντέλου προσδιορίστηκαν με χρήση γραμμικής παλινδρόμησης μέσω του Microsoft excel. Κοιτάζοντας πιο αναλυτικά τα αποτελέσματα του πίνακα 12, παρατηρήθηκε μία ανάλογη σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης των αμύλων και των τιμών του δείκτη συνοχής ( $K$ ), καταδεικνύοντας ότι το υλικό έγινε περισσότερο παχύρευστο εξαιτίας της μεγιστοποίησης της ισχύς του πλέγματος.

Για τα δείγματα αμύλων-πρωτεΐνης αρακά, οι τιμές του συντελεστή συνοχής  $K$  βρέθηκαν εντός του εύρους τιμών 196,89 και 1836,15 Pa s<sup>n</sup>, με τις μεγαλύτερες τιμές να παρουσιάζονται στα δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε άμυλο, ενώ οι χαμηλότερες τιμές  $K$  παρουσιάστηκαν στα δείγματα μικρότερης συγκέντρωσης αμύλου. Επιπλέον διαπιστώνεται ότι το άμυλο αραβοσίτου έχει τις μεγαλύτερες τιμές  $K$  συγκριτικά με τα άμυλα σίτου και πατάτας, ενώ και για τις τρεις συγκεντρώσεις (20%, 25% και 30%) η αύξηση των τιμών  $K$  ήταν ανάλογη της αύξησης της πρωτεΐνης. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως τα δείγματα του αμύλου καλαμποκιού ήταν πιο παχύρευστα σε σύγκριση τα υπόλοιπα άμυλα.

Για τα άμυλα σίτου και πατάτας, τα δείγματα σίτου είχαν μεγαλύτερες τιμές K, εκτός από τα δείγματα αμύλων με συγκεντρώσεις 25% και 30% και πρωτεΐνης 5%, όπου τα δείγματα αμύλου πατάτας είχαν μεγαλύτερες τιμές K (673,28 και 916,60 Pa s<sup>n</sup>) από τα αντίστοιχα δείγματα του αμύλου σίτου (540,39 και 804,69 Pa s<sup>n</sup> αντίστοιχα).

Για τα δείγματα αμύλου-πρωτεΐνης αρακά με προσθήκη υδροκολλοειδών παρατηρείται πως το άμυλο αραβοσίτου έχει τις μεγαλύτερες τιμές K. Μεταξύ των υδροκολλοειδών που χρησιμοποιήθηκαν το άμυλο αραβοσίτου παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή όταν προστίθεται η κ-καραγενάνη KC σε όλες τις συγκεντρώσεις πρωτεΐνης αρακά PP. Ακολουθεί το αραβικό κόμμα GA, ενώ τις χαμηλότερες τιμές παρουσιάζουν τα δείγματα στα οποία προστέθηκε κόμμα ξανθάνης XG. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι η τιμή του K για το δείγμα CSKCPP1 ήταν 1598,10 Pa s<sup>n</sup> ενώ για το δείγμα CSXGPP1 ήταν 561,66 Pa s<sup>n</sup>.

Μετά το άμυλο αραβοσίτου, το άμυλο σίτου παρουσίασε τις αμέσως μεγαλύτερες τιμές δείκτη συνοχής ενώ οι χαμηλότερες τιμές K παρουσιάστηκαν στο άμυλο πατάτας. Κοινό χαρακτηριστικό των δειγμάτων αποτελεί το γεγονός ότι όλα τα άμυλα επέδειξαν την μεγαλύτερη αύξηση του δείκτη K με την προσθήκη της κ-καραγενάνης.

Σύμφωνα με τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι τα δείγματα αμύλου αραβοσίτου τόσο υπό την παρουσία όσο και υπό την απουσία υδροκολλοειδών, διέθεταν μεγαλύτερη συνοχή καθώς είχαν τις μεγαλύτερες τιμές του δείκτη K. Επιπλέον, η προσθήκη κ-καραγενάνης φάνηκε ότι αυξάνει τις τιμές K για όλα δείγματα αμύλων, ενώ αντίθετα οι χαμηλότερες τιμές για το άμυλο αραβοσίτου διαπιστώθηκαν με την προσθήκη ξανθανικού κόμματος. Σχετικά με το άμυλο σίτου οι χαμηλότερες τιμές του δείκτη K εντοπίστηκαν κατά την προσθήκη αραβικού κόμματος GA. Για το άμυλο πατάτας, η προσθήκη ξανθανικού κόμματος παρουσίασε τη μικρότερη τιμή K (181,14 Pa s<sup>n</sup>) σε συγκέντρωση πρωτεΐνης 1%, ενώ για συγκέντρωση πρωτεΐνης 5%, το αραβικό κόμμα παρουσίασε τη μικρότερη τιμή K.

Συγκρίνοντας τα δείγματα αμύλων (20%)-πρωτεΐνης αρακά (1%) με τα δείγματα αμύλων-υδροκολλοειδών-πρωτεΐνης αρακά (1%), διαπιστώνεται ότι η προσθήκη υδροκολλοειδών αύξησε την τιμή του δείκτη συνοχής K. Το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με το αποτέλεσμα της έρευνα των Shaari et al. (2016), οι οποίοι παρατήρησαν παρόμοια αύξηση του συντελεστή K σε δείγματα φυσικού και τροποποιημένου αμύλου αραβοσίτου εξαιτίας της προσθήκης των υδροκολλοειδών XG και καραγενάνη. Παρόμοια αποτελέσματα ανέφεραν ότι το XG παίζει καθοριστικό ρόλο στην αύξηση του K λόγω της επίδρασής του στην πάχυνση (Wang et al., 2009).

Η ίδια ακριβώς εικόνα παρατηρείται και για τα δείγματα με περιεκτικότητα πρωτεΐνης αρακά 5%. Συμπερασματικά, οι τιμές  $n$  που είναι μικρότερες της μονάδας υποδηλώνουν την ψευδοπλαστική συμπεριφορά των δειγμάτων που εξετάστηκαν. Ακόμα φάνηκε ότι η προσθήκη υδροκολλοειδών οδήγησε σε αύξηση του δείκτη συνοχής, με την κ-καραγενάνη να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αύξηση στις τιμές  $K$  για όλα τα φυτικής προέλευσης άμυλα που εξετάστηκαν.

Αναφορικά με τη μεταβολή του ιξώδους, ως δείκτης σύγκρισης του για τα διαφορετικά δείγματα, επιλέχθηκε η τιμή ιξώδους για  $\dot{\gamma} = 10\text{s}^{-1}$ . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα 12 διαπιστώνεται ότι για τα δείγματα αμύλων-πρωτεΐνης αρακά η αύξηση της συγκέντρωσης όλων των αμύλων είχε ως επακόλουθο την αύξηση του ιξώδους. Παρόμοια ανάλογη σχέση παρατηρήθηκε μεταξύ της αύξησης του ιξώδους και της αύξησης της συγκέντρωσης πρωτεΐνης από 1% σε 5%. Μεταξύ των τριών αμύλων, το άμυλο πατάτας επέδειξε τις χαμηλότερες τιμές ιξώδους. Χαρακτηριστικά αναφέρονται οι τιμές ιξώδους  $\eta_{10}$  των δειγμάτων CS30PP1, WS30PP1, PS30PP1: 120447,8 Pa s, 112406,2 Pa s και 51637,1 Pa s αντίστοιχα.

Δεδομένου ότι το ιξώδες των συστημάτων αμύλων-υδροκολλοειδών επηρεάζεται κυρίως από τη φυσική εμπλοκή των αναδιαταγμένων αλυσίδων ορισμένων υδροκολλοειδών (Saha et al., 2010), η ενσωμάτωση διαφορετικών τύπων υδροκολλοειδών στα άμυλα έχει ως αποτέλεσμα την λήψη ενός εύρους τιμών ιξώδους (Shaari et al., 2016). Η προσθήκη υδροκολλοειδών στα δείγματα προκάλεσε μεγαλύτερη αύξηση στο ιξώδες, ενώ ακόμη μεγαλύτερη ήταν η αύξηση του ιξώδους καθώς η πρωτεΐνη αρακά αυξήθηκε από 1% σε 5%. Μεταξύ των υδροκολλοειδών, η κ-καραγενάνη παρουσίασε τη μεγαλύτερη μεταβολή (αύξηση) του ιξώδους των δειγμάτων. Παρόμοια μεταβολή (αύξηση) του ιξώδους από την προσθήκη των υδροκολλοειδών παρατήρησαν και οι Shaari et al. (2016), από την προσθήκη XG και καραγενάνης σε δείγματα αμύλου αραβοσίτου. Ενδεικτικά αναφέρονται οι τιμές ιξώδους  $\eta_{10}$  των δειγμάτων PSGAPP5, PSXGPP5 και PSKCPP5: 34328,8 Pa s, 40782,5 Pa s και 84732,6 Pa s αντίστοιχα. Όμοια με τα δείγματα αμύλων-πρωτεΐνης, έτσι και στα δείγματα αμύλων-πρωτεΐνης-υδροκολλοειδών το άμυλο πατάτας παρουσίασε τις χαμηλότερες τιμές ιξώδους.

## **7.2. ΜΕΡΟΣ Β**

### **7.2.1. Θερμικές ιδιότητες**

Στο δεύτερο σκέλος της διατριβής διερευνήθηκε η επίδραση διαφορετικών ειδών διάτμησης στις θερμικές ιδιότητες του αμύλου πατάτας, παρουσία κ-καραγενάνης και διαφορετικών φυτικών πρωτεϊνών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα όπως εμφανίζονται στον κάτωθι πίνακα (Πίνακας 1), παρατηρείται μία ενδόθερμη κορυφή για όλα τα είδη διάτμησης (Peak 1), η οποία αποδόθηκε στην αναδιάταξη του αμύλου καθώς τα δείγματα ήταν προζελατινοποιημένα πριν την εφαρμογή διάτμησης.

Δείγμα	Μέθοδος διάτμησης	Peak 1			
		T <sub>o</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	ΔH (J/g)
PS20+PP+KC	Control	59,65 <sup>b</sup> ± 0,29	72,72 ± 0,31	66,31 <sup>b</sup> ± 0,13	2,66 ± 0,34
PS20+PP+KC	Simple Shear	52,69 <sup>a</sup> ± 1,25	74,71 ± 1,18	67,00 <sup>b</sup> ± 0,49	1,38 ± 0,23
PS20+PP+KC	Ultra turrax	65,12 <sup>c</sup> ± 0,63	73,89 ± 0,44	69,22 <sup>c</sup> ± 0,39	0,50 ± 0,28
PS20+PP+KC	Ultrasound	63,72 <sup>c</sup> ± 0,48	74,35 ± 1,43	68,38 <sup>c</sup> ± 0,54	1,31 ± 0,41
PS25+PP+KC	Control	51,96 <sup>a</sup> ± 1,43	74,39 ± 0,56	65,11 ± 4,07	2,32 ± 0,88
PS25+PP+KC	Simple Shear	61,66 <sup>b</sup> ± 0,22	73,33 ± 0,64	67,19 ± 0,34	3,24 ± 0,91
PS25+PP+KC	Ultra turrax	61,72 <sup>b</sup> ± 0,71	73,36 ± 0,53	66,98 ± 0,20	3,50 ± 1,78
PS25+PP+KC	Ultrasound	63,10 <sup>b</sup> ± 0,56	73,74 ± 0,69	67,82 ± 0,22	2,86 ± 0,85
PS20+FBP+KC	Control	63,45 <sup>b</sup> ± 1,40	74,57 ± 2,29	70,46 <sup>b</sup> ± 0,15	4,91 ± 1,51
PS20+FBP+KC	Simple Shear	51,43 <sup>a</sup> ± 3,61	76,40 ± 2,85	61,98 <sup>a</sup> ± 0,76	2,77 ± 0,87
PS20+FBP+KC	Ultra turrax	52,06 <sup>a</sup> ± 0,35	78,87 ± 1,26	61,12 <sup>a</sup> ± 0,86	2,59 ± 0,41
PS20+FBP+KC	Ultrasound	64,63 <sup>b</sup> ± 1,48	76,15 ± 0,14	70,81 <sup>b</sup> ± 0,19	3,70 ± 0,87
PS25+FBP+KC	Control	63,28 <sup>b</sup> ± 1,16	75,73 ± 0,64	69,95 <sup>b</sup> ± 0,14	5,76 <sup>b</sup> ± 0,82
PS25+FBP+KC	Simple Shear	66,27 <sup>b</sup> ± 1,10	73,95 ± 1,34	68,97 <sup>a</sup> ± 0,77	0,25 <sup>a</sup> ± 0,22
PS25+FBP+KC	Ultra turrax	62,33 <sup>a</sup> ± 0,92	74,51 ± 0,54	68,15 <sup>a</sup> ± 0,44	4,68 <sup>b</sup> ± 0,43
PS25+FBP+KC	Ultrasound	56,53 <sup>a</sup> ± 3,87	76,16 ± 1,20	69,47 <sup>b</sup> ± 0,13	4,07 <sup>b</sup> ± 0,81
PS20+RP+KC	Control	53,72 <sup>a</sup> ± 0,67	72,18 ± 1,94	62,01 <sup>a</sup> ± 0,65	1,39 ± 0,34
PS20+RP+KC	Simple Shear	51,42 <sup>a</sup> ± 2,89	73,91 ± 2,80	62,00 <sup>a</sup> ± 0,92	1,82 ± 0,93
PS20+RP+KC	Ultra turrax	50,96 <sup>a</sup> ± 3,04	71,41 ± 4,05	60,58 <sup>a</sup> ± 0,23	2,03 ± 1,26
PS20+RP+KC	Ultrasound	63,88 <sup>b</sup> ± 2,32	77,29 ± 2,14	69,89 <sup>b</sup> ± 0,92	2,58 ± 1,29
PS25+RP+KC	Control	53,91 <sup>a</sup> ± 0,39	72,99 ± 1,40	61,36 <sup>a</sup> ± 0,68	1,21 ± 0,37
PS25+RP+KC	Simple Shear	53,53 <sup>a</sup> ± 0,30	73,25 ± 1,66	67,04 <sup>b</sup> ± 0,21	1,80 ± 0,36
PS25+RP+KC	Ultra turrax	54,25 <sup>a</sup> ± 1,56	73,68 ± 1,27	67,59 <sup>b</sup> ± 0,31	1,34 ± 0,72
PS25+RP+KC	Ultrasound	58,52 <sup>b</sup> ± 0,91	72,62 ± 0,59	66,43 <sup>b</sup> ± 0,50	2,54 ± 0,64
PS20+PUMPP+KC	Control	65,14 <sup>b</sup> ± 1,17	74,85 ± 1,59	70,39 <sup>b</sup> ± 0,26	4,26 ± 0,85
PS20+PUMPP+KC	Simple Shear	63,50 <sup>b</sup> ± 1,63	77,15 ± 2,92	70,07 <sup>b</sup> ± 0,45	3,17 ± 1,83
PS20+PUMPP+KC	Ultra turrax	52,62 <sup>a</sup> ± 1,68	72,63 ± 5,50	61,46 <sup>a</sup> ± 1,30	2,10 ± 1,28
PS20+PUMPP+KC	Ultrasound	62,70 <sup>b</sup> ± 1,46	78,74 ± 6,94	70,15 <sup>b</sup> ± 0,15	4,13 ± 1,09
PS25+PUMPP+KC	Control	59,63 <sup>b</sup> ± 3,10	74,13 ± 0,77	68,32 ± 0,09	5,14 ± 1,93
PS25+PUMPP+KC	Simple Shear	61,28 <sup>b</sup> ± 1,95	74,08 ± 1,34	68,21 ± 0,39	4,47 ± 2,51
PS25+PUMPP+KC	Ultra turrax	60,00 <sup>b</sup> ± 0,35	74,32 ± 0,21	68,06 ± 0,45	4,31 ± 0,51
PS25+PUMPP+KC	Ultrasound	51,83 <sup>a</sup> ± 1,89	74,64 ± 0,56	63,59 ± 3,95	3,01 ± 0,88

Πίνακας 13: Αποτελέσματα DSC για τα δείγματα: Αμύλου Πατάτας (PS), σε συνδυασμό με τις πρωτεΐνες αρακά, φάβας, ρυζιού και κολοκόθας (PP, FBP, RP και PUMPP), παρουσία κ-καραγενάνης (KC), για όλα τα είδη διάτμησης [control (χωρίς διάτμηση), simple shear (απλή διάτμηση), ultra turrax (διάτμηση υψηλής ταχύτητας), ultrasound (διάτμηση με υπερήχους)]

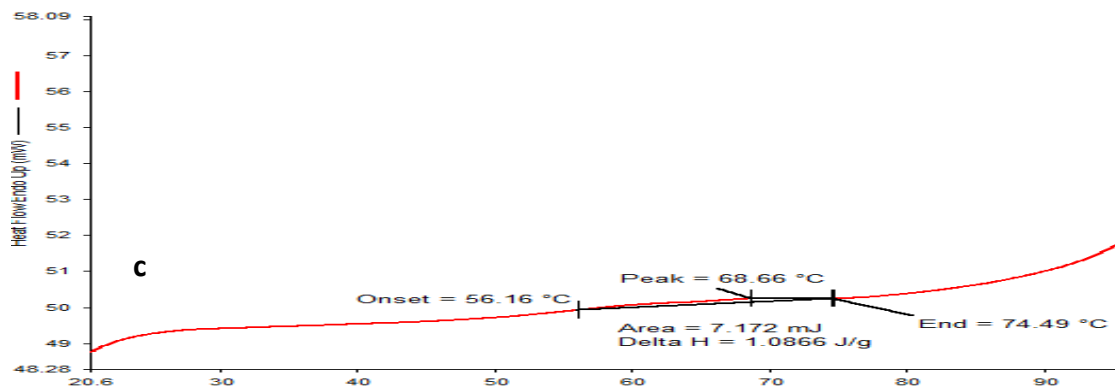
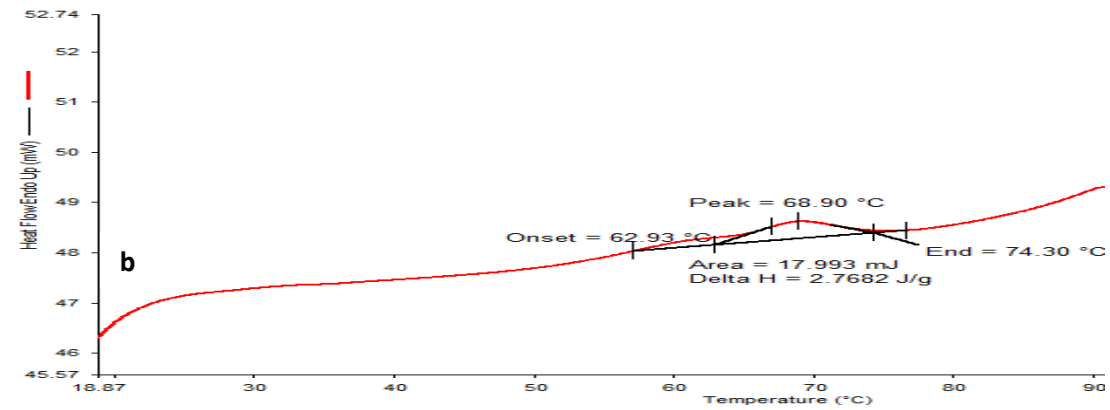
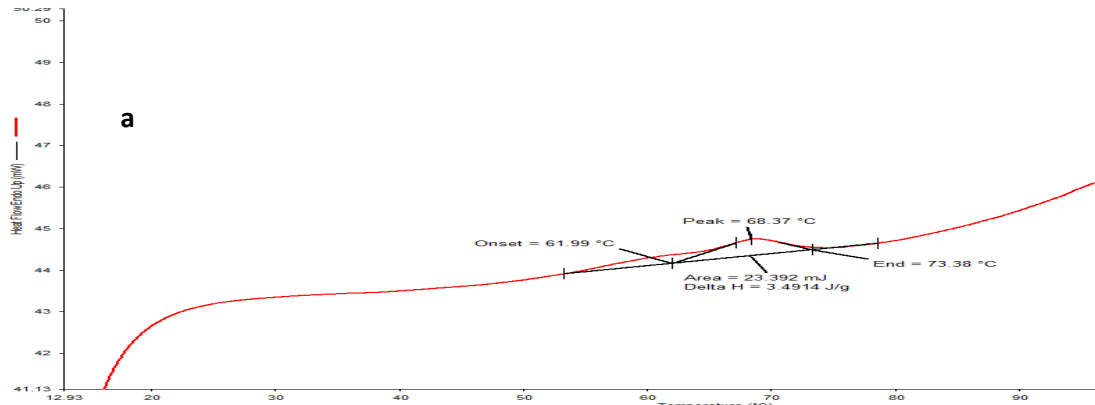
Τόσο στο πρώτο όσο και στο δεύτερο μέρος των πειραμάτων θερμικών ιδιοτήτων παρατηρούμε ότι η ζελατινοποίηση και η αναδιάταξη αντίστοιχα των δειγμάτων λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία ~70°C. Σύμφωνα με την μελέτη των Ricci et al., (2018) οι οποίοι εξέτασαν τα θερμικά προφίλ των φυτικών πρωτεϊνών, διαπίστωσαν ότι η μετουσίωσή τους τους πραγματοποιήθηκε σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 195°C έως 210°C. Συνεπώς ένα γενικό συμπέρασμα που εξάγεται είναι πως η προσθήκη αμύλων και υδροκολλοειδών σε συνδυασμό με οποιοδήποτε είδος διάτμησης εφαρμόστηκε και εξετάστηκε στην παρούσα διατριβή, προκαλεί μετατόπιση της θερμοκρασίας ζελατινοποίησης των φυτικών πρωτεϊνών σε μικρότερα θερμοκρασιακά εύρη.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των θερμογραφημάτων για τα δείγματα αμύλου πατάτας που εξετάστηκαν στο πρώτο και δεύτερο μέρος, προκύπτει ότι η εφαρμογή διάτμησης παρουσιάζει μικρότερες θερμοκρασίες μετάπτωσης, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην μείωση του συνολικού μεγέθους των σωματιδίων των φυτικών πρωτεϊνών (>20μm), οδηγώντας έτσι σε μία πιο εύκαμπτη δομή του αμύλου πατάτας καθώς αυτό υπόκειται σε διάτμηση. Το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα ερευνών τα οποία αναφέρουν ότι η εφαρμογή υπερήχων προκαλεί σημαντική μείωση του μεγέθους των σωματιδίων των φυτικών πρωτεϊνών, ενισχύοντας έτσι τη διαλυτότητα των παραδοσιακά φτωχών διαλυμάτων φυτικών πρωτεϊνών (Charoensuk et al., 2014; Jiang et al., 2014, O'Sullivan et al., 2015; O'Sullivan et al., 2016; O'Sullivan et al., 2016b; Zhang et al., 2011).

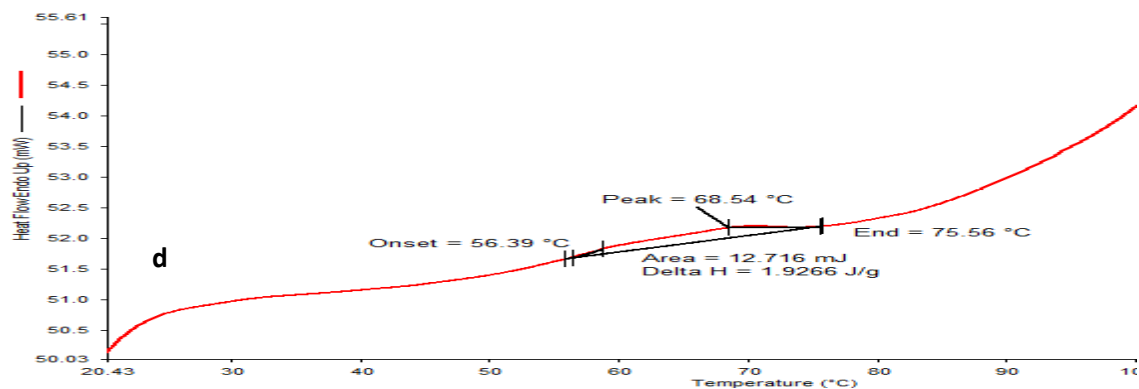
Αναλύοντας τα αποτελέσματα του πίνακα 13, διαπιστώθηκαν ορισμένες διαφορές μεταξύ των μεταβατικών θερμοκρασιών (To, T<sub>p</sub> και T<sub>e</sub>) και της ενθαλπίας μεταξύ των δειγμάτων αμύλου πατάτας με διαφορετικές πρωτεΐνες (FBP, PP, RP και PUMPP) παρουσία του υδροκολλοειδούς KC. Για την PP στα δείγματα με PS 20%, η απλή διάτμηση αύξησε τις τιμές To και T<sub>e</sub>, ενώ αντίθετα τα δείγματα με PS 25% που δεν υπέστησαν κάποιο είδος διάτμησης, παρουσίασαν το μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος αναδιάταξης. Παράλληλα, η μέγιστη θερμοκρασία κορυφής T<sub>p</sub> προήλθε από τη διάτμηση υψηλής ταχύτητας και την διάτμηση μέσω υπερήχων (δείγματα με PS 20% και 25% αντίστοιχα). Σημαντική μείωση της τιμής της ειδικής ενθαλπίας ΔH διαπιστώθηκε στα δείγματα με PS 20% που υπέστησαν διάτμηση υψηλής ταχύτητας.

Για την FBP το μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος αναδιάταξης παρατηρήθηκε κατά την απλή και υψηλής ταχύτητας διάτμηση για PS 20%, ενώ για PS 25% το μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος παρουσίασε η διάτμηση μέσω υπερήχων. Η διάτμηση μέσω υπερήχων και τα δείγματα χωρίς διάτμηση παρουσίασαν τις μεγαλύτερες θερμοκρασίες κορυφής (T<sub>p</sub>) για PS 20% και 25%

αντίστοιχα. Η απλή διάτμηση επέδειξε την χαμηλότερη τιμή ειδικής ενθαλπίας. Χαρακτηριστικά αναφέρονται τα απαιτούμενα ποσά θερμότητας για τα δείγματα control, ultrasound, ultra turrax και simple shear: 5,76 J/g, 4,68 J/g, 4,07 J/g, 0,25 J/g αμύλου αντίστοιχα.







Εικόνα 7: Θερμογραφήματα αμύλου πατάτας παρουσία PUMPP και KC για a) control, b) simple shear, c) ultra turrax, d) ultrasound

Στα δείγματα με RP και PS 20%, οι υπέρηχοι παρουσίασαν τη μεγαλύτερη θερμοκρασία κορυφής (69,89°C), ενώ για τα δείγματα με PS 25%, η θερμοκρασία κορυφής ήταν εφάμιλλη και για τα τρία είδη διάτμησης. Η πρωτεΐνη ρυζιού αποτελεί την μοναδική από τις φυτικές πρωτεΐνες που εξετάστηκαν, η οποία παρουσιάζει την μικρότερη θερμοκρασία έναρξης της αναδιάταξης, ανεξάρτητα από το είδος διάτμησης που υπέστη. Για την πρωτεΐνη κολοκύθας, η διάτμηση υψηλής ταχύτητας και μέσω υπερήχων επέδειξαν τα μεγαλύτερα θερμοκρασιακά εύρη αναδιάταξης.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα 13, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του αμύλου από 20% σε 25% δεν ακολουθείται από μία αντίστοιχη αύξηση ή μείωση του θερμοκρασιακού εύρους αναδιαμόρφωσης των δειγμάτων για όλα τα είδη διάτμησης και τις φυτικές πρωτεΐνες που χρησιμοποιήθηκαν. Στην έρευνά τους οι Ottenhof et al. (2005) διατύπωσαν πως το θερμοκρασιακό εύρος αναδιαμόρφωσης (To-Te) του αμύλου πατάτας παρουσία νερού ήταν 46,8 – 70,2°C με θερμοκρασία κορυφής (Tp) τους 57,7°C. Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής αιτιολογούν το γεγονός ότι η προσθήκη φυτικών πρωτεϊνών και κ-καραγενάνης προκαλούν μετατόπιση του εύρους αναδιαμόρφωσης του PS σε μεγαλύτερα θερμοκρασιακά εύρη (To-Te: 51,4 – 78,8°C, Tp: 70,8°C), ένα συμπέρασμα το οποίο μπορεί να οφείλεται στην καθυστέρηση της κίνησης του νερού προς του αμυλόκοκκους εξαιτίας του ανταγωνισμού μεταξύ αμύλου-πρωτεϊνών-υδροκολλοειδούς (Varela et al., 2016).

Αναφορικά με την επίδραση της διάτμησης στις θερμικές ιδιότητες, οι Kaur et al. (2013), διαπίστωσαν ότι η αύξηση της διάρκειας της διάτμησης είχε ως αποτέλεσμα την μείωση των θερμοκρασιών μετάβασης και της ενθαλπίας σε δείγματα αμύλου προερχόμενο από κόκκινα φασόλια Ινδίας. Εφόσον τα δείγματα control αποτελούν δείγματα αναφοράς καθώς δεν έχουν υποστεί κάποιο είδος διάτμησης, η θεώρηση των Kaur et al. (2013) έρχεται σε συμφωνία με τα

αποτελέσματα που λήφθηκαν για τα δείγματα PS20FBPKC, PS25FBPKC, PS20RPKC και PS20PUMPPKC.

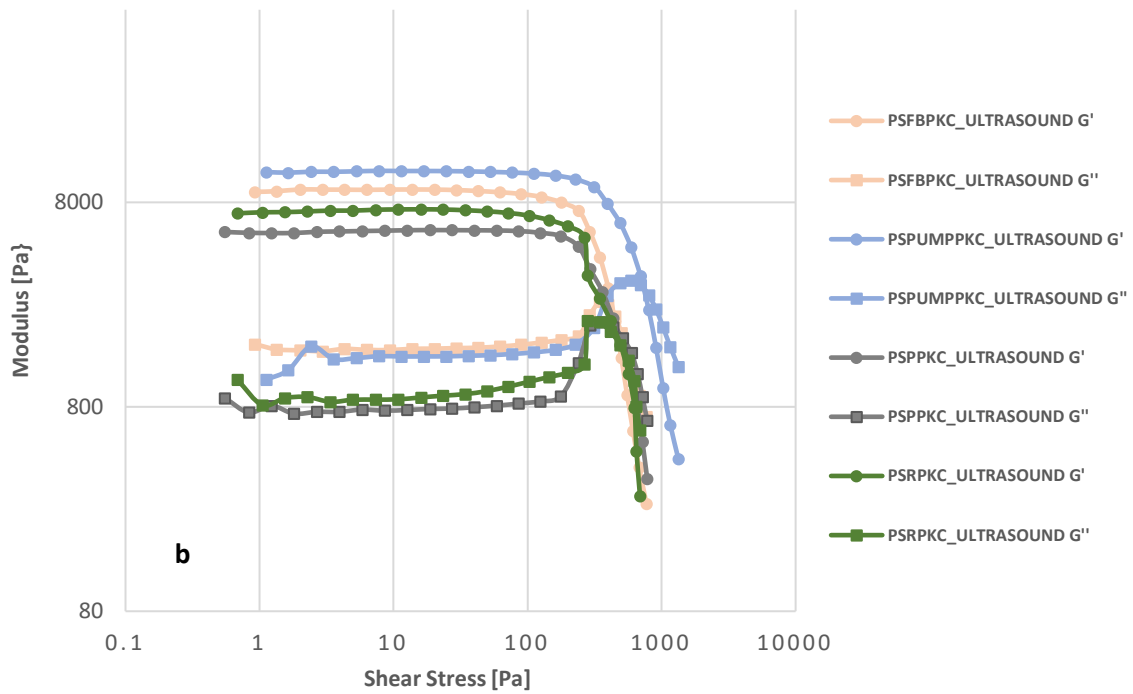
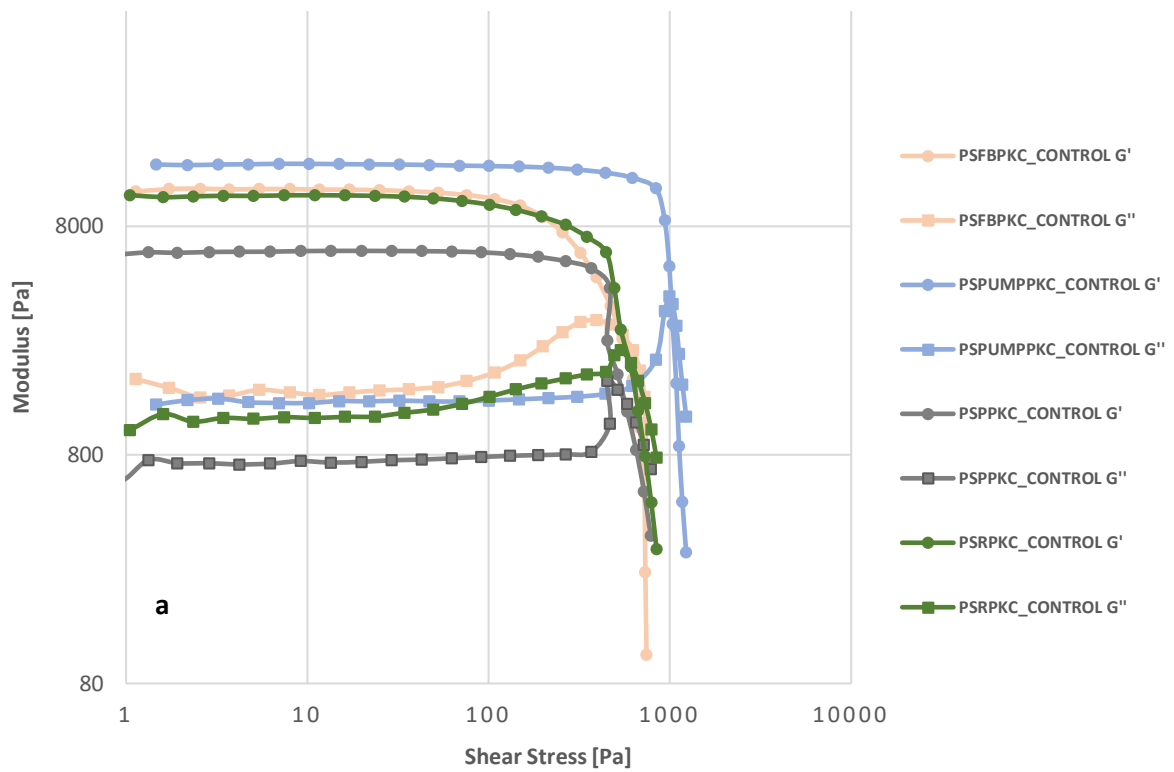
Η εφαρμογή των υπερήχων είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της ενθαλπίας ΔΗ στα δείγματα PS20PPKC, PS20FBPKC, PS25PFBKC, PS20PUMPPKC και PS25PUMPPKC, συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα δείγματα control. Η μείωση της ενθαλπίας ΔΗ αποδεικνύει ότι ορισμένες εξωτερικές αλυσίδες της αμυλοπηκτικής καταστράφηκαν, ενώ οι διπλές έλικες υπέστησαν βλάβη μετά από την ακτινοβολία μέσω υπερήχων (Wang et al., 2019). Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν για τα ακτινοβολημένα άμυλα ρυζιού (Zuo et al., 2009), βρώμης (Falsafi et al., 2019) και κηρώδους αραβοσίτου (Yang et al., 2019a).

Τα δείγματα PS25PFBKC, PS20PUMPPKC και PS25PUMPPKC τα οποία υπέστησαν διάτμηση μέσω υπερήχων, παρουσίασαν σημαντική μείωση των θερμοκρασιών έναρξης (To) και κορυφής (Tp) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δείγματα control. Αυτές οι αλλαγές μπορεί να οφείλονται στην εφαρμογή των υπερήχων η οποία διατάραξε τις διαταγμένες δομές διπλών ελίκων της αμυλοπηκτικής και μείωσε την ποσότητα των κρυσταλλιτών, μειώνοντας έτσι τη θερμοκρασία διάσπασης (Wang et al., 2019). Το συγκεκριμένο συμπέρασμα έρχεται σε συμφωνία με παρόμοιες μελέτες θερμιδομετρίας διαφορικής σάρωσης των Yang et al. (2019b), των Jambrak et al. (2010) και των Luo et al. (2008).

## **7.2.2. Ρεολογικά αποτελέσματα**

### **7.2.2.1. Αποτελέσματα Δοκιμών ταλάντωσης, Amplitude Sweep**

Η ίδια εικόνα παρατηρείται και στο δεύτερο μέρος της διατριβής που περιλαμβάνει τα δείγματα που υπέστησαν διαφορετικά είδη διατμήσεως (ενότητα 7.1.2.1). Στα παρακάτω διαγράμματα αποτυπώνονται οι πηκτές αμύλου πατάτας με πρωτεΐνες και ως υδροκολλοειδές την κ-καραγενάνη για τα δείγματα CONTROL και διάτμησης μέσω υπερήχων.



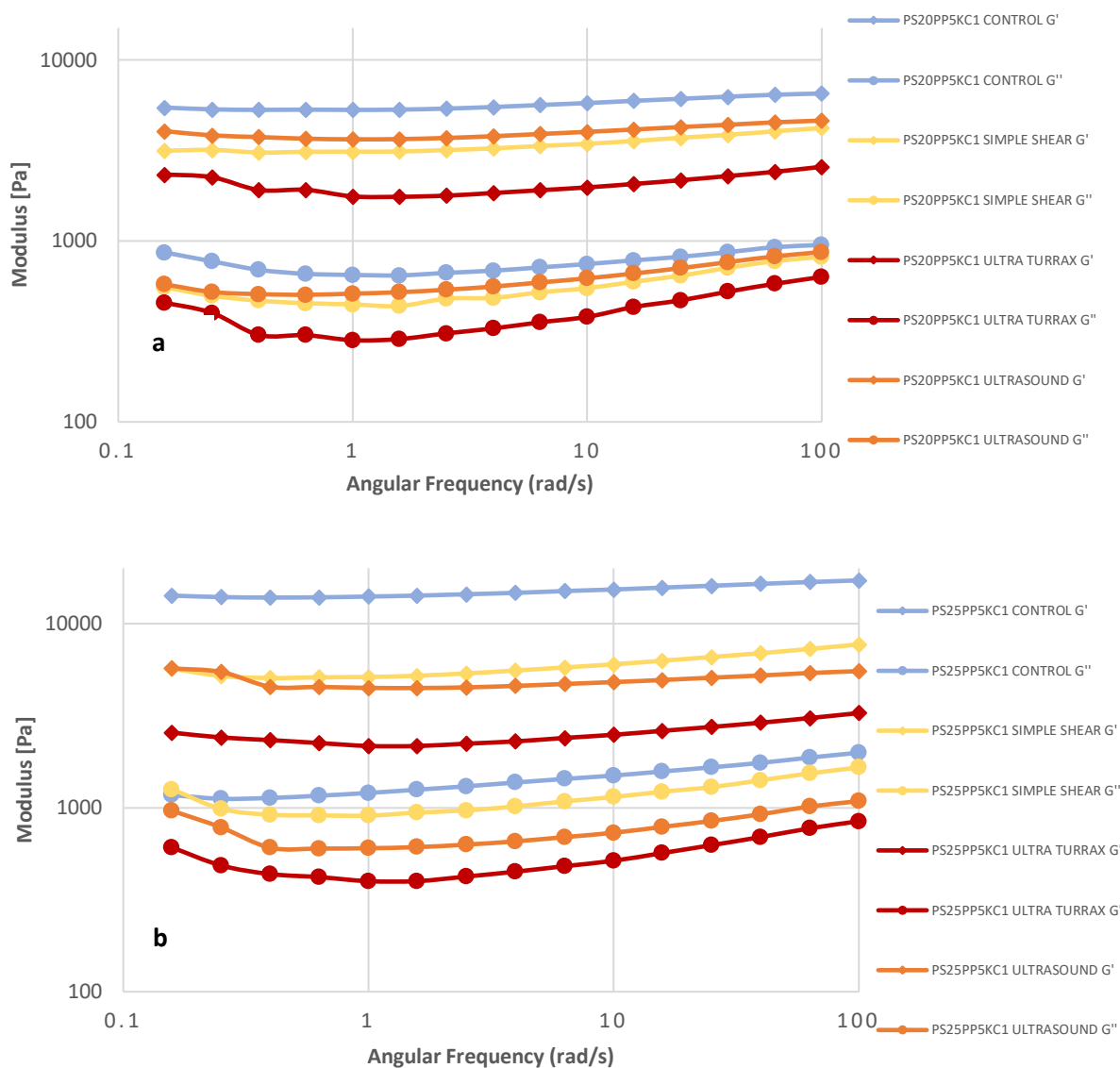
Σχήμα 20: Διαγράμματα σάρωσης πλάτους με απεικόνιση για τα δείγματα a) Control (χωρίς διάτμηση) και b) διάτμηση με υπερήχους του αμύλου πατάτας, παρουσία φυτικών πρωτεϊνών και κ-καραγενάνης

Όπως παρατηρούμε από τα παραπάνω διαγράμματα τα αποτελέσματα των οποίων είναι αντιπροσωπευτικά για όλα τα είδη διάτμηση που δοκιμάστηκαν, υπάρχουν δύο ξεχωριστές περιοχές, η γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή ( $G'$  και  $G''$  σχεδόν σταθερές και παράλληλες, όπου το  $G'$  ήταν μεγαλύτερο από το  $G''$  για όλα τα δείγματα), καθώς και η μη γραμμική περιοχή όπου οι δύο συντελεστές αρχίζουν να μειώνονται. Σε χαμηλό διατμητικό στρες οι συντελεστές  $G'$  και  $G''$  παρέμειναν σταθεροί για όλα τα δείγματα παρουσιάζοντας μία παράλληλη κατεύθυνση στα διαγράμματα για μεγάλο εύρος διατμητικών τάσεων. Η μετέπειτα αύξηση της διατμητικής τάσης είχε ως επακόλουθο την μείωση των δύο παραπάνω συντελεστών. Και στις δύο περιπτώσεις (control και ultrasound) διαπιστώθηκε ότι η πρωτεΐνη κολοκύθας είχε τις μεγαλύτερες τιμές συντελεστή αποθήκευσης ενώ ακολούθησαν με τη σειρά η πρωτεΐνη φάβας, ρυζιού και αρακά.

#### **7.2.2.2. Αποτελέσματα δοκιμών σάρωσης συχνότητας, Frequency sweep**

Παρόμοιες δοκιμές σάρωσης συχνότητας της ενότητας (7.1.2.2.), πραγματοποιήθηκαν και στα δείγματα που υπέστησαν διαφορετικά είδη διάτμησης. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στους  $25^{\circ}\text{C}$ , με εύρος τιμών γωνιακής συχνότητας από 0,1 έως 100 rad/s. Στόχος των δοκιμών ήταν η αξιολόγηση της επίδρασης του κάθε είδους διάτμησης σε διαφορετικές φυτικές πρωτεΐνες.

Στο σχήμα 22 απεικονίζονται τα αποτελέσματα του αμύλου πατάτας (20% και 25%) με πρωτεΐνη αρακά 5%, με την προσθήκη του υδροκολλοειδούς κ-καραγενάνης (KC). Επισημαίνεται ότι ο συντελεστής αποθήκευσης και απώλειας ( $G'$  και  $G''$ ) για τα δείγματα χωρίς διάτμηση (CONTROL), με απλή διάτμηση (SIMPLE SHEAR), με διάτμηση υψηλής ταχύτητας (ULTRA TURRAX), και με διάτμηση με υπερήχους (ULTRASOUND) συμβολίζονται με γαλάζιο, κίτρινο, κόκκινο και πορτοκαλί χρώμα αντίστοιχα.



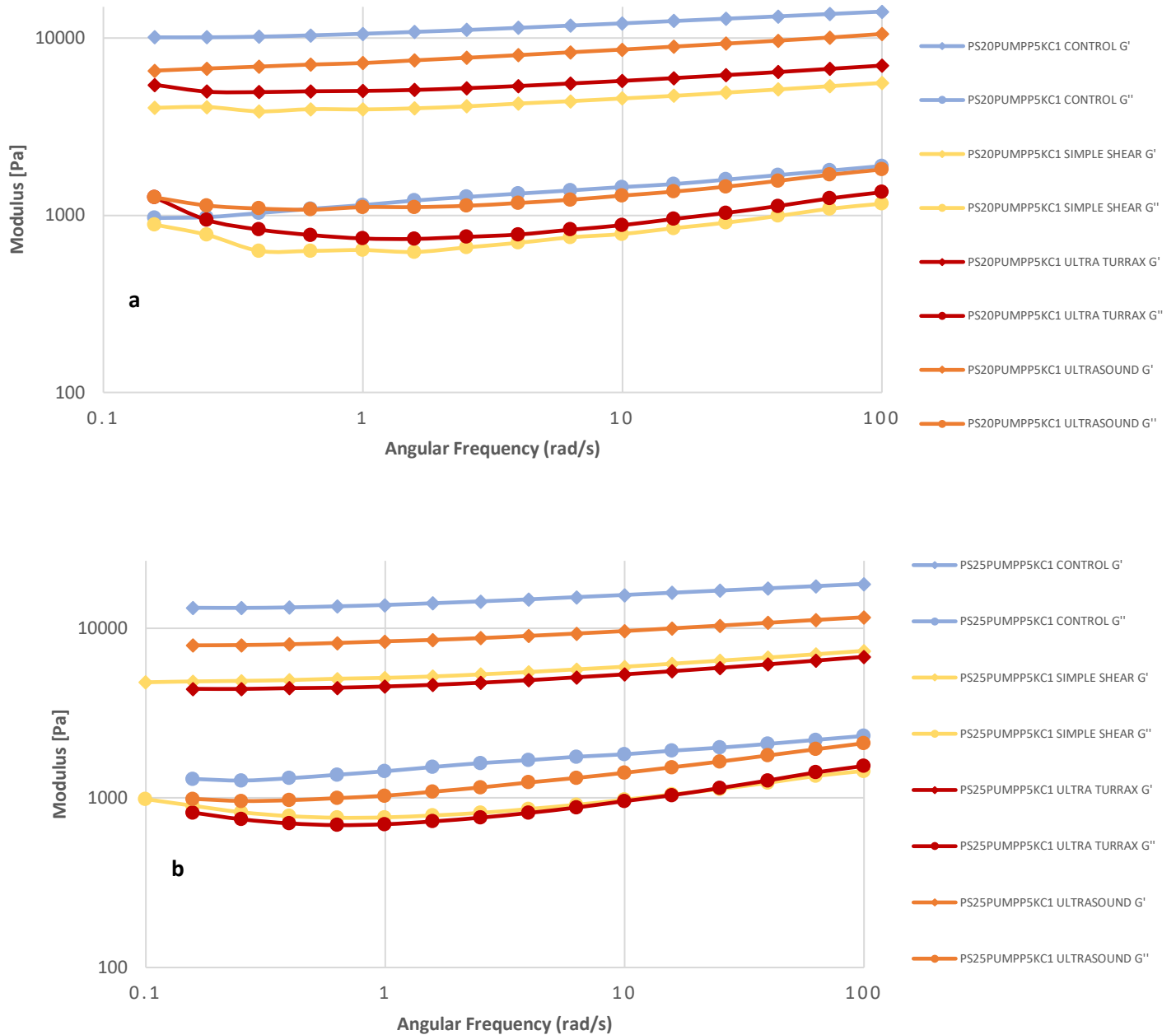
Σχήμα 21: Σαρώσεις συχνότητων για PS a) 20% και b) 25% συνδυαστικά με KC παρουσία FBP 5% ανά είδος διάτμησης

Από τα διαγράμματα προκύπτει ότι τα δείγματα χωρίς διάτμηση παρουσίασαν μεγαλύτερες τιμές  $G'$  και  $G''$ . Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι τα δείγματα PS25PP5KC1 CONTROL, SIMPLE SHEAR, ULTRA TURRAX και ULTRASOUND έλαβαν τιμές  $G'$ : 16451Pa, 6914Pa, 2897Pa και 5227Pa αντίστοιχα για γωνιακή συχνότητα  $\omega=39,8\text{rad/s}$ .

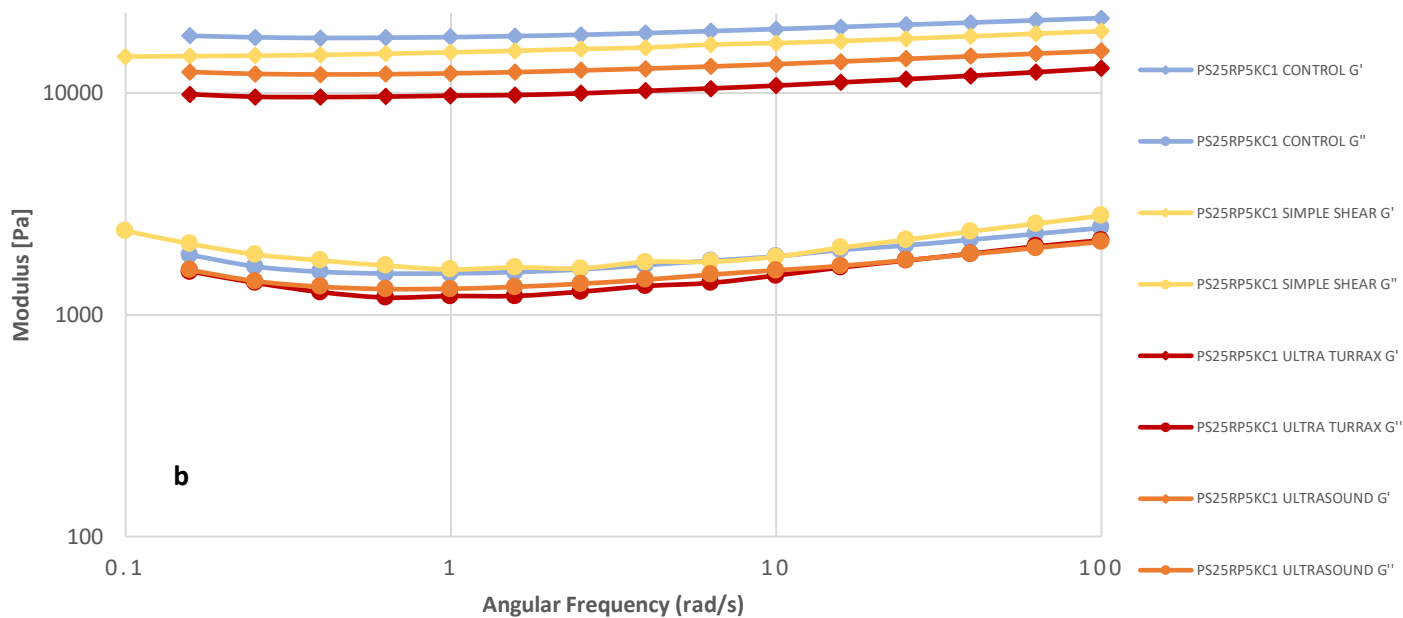
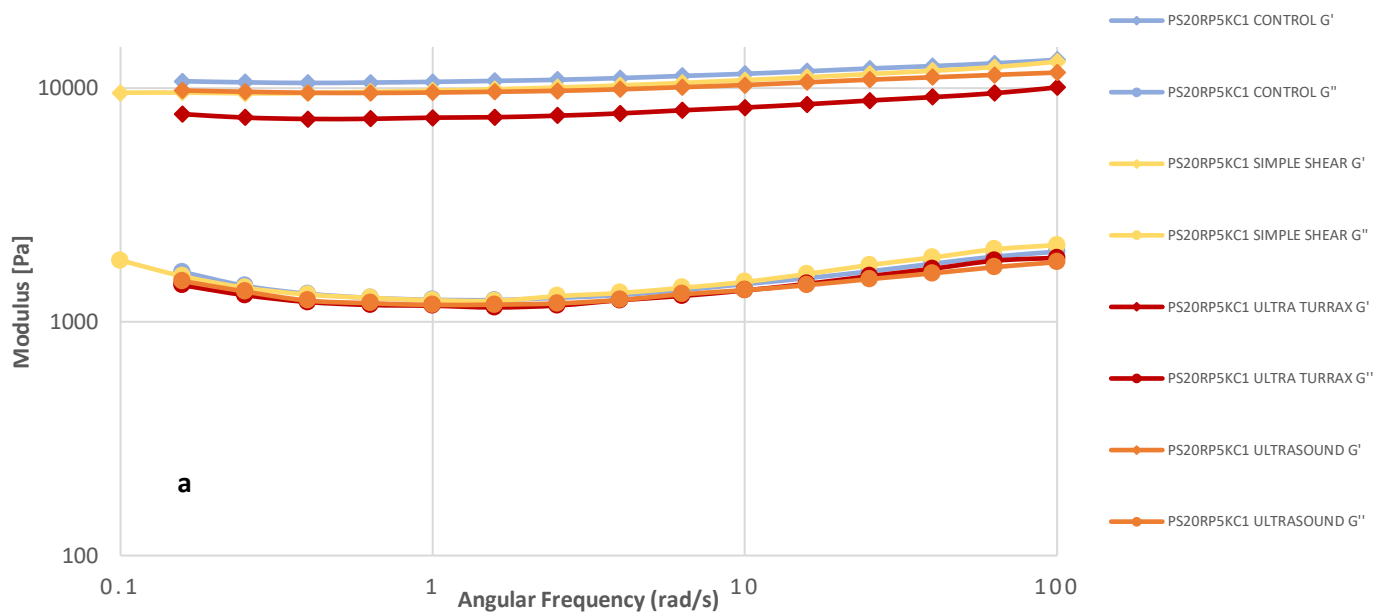
Την αμέσως μεγαλύτερη επιρροή στις τιμές των συντελεστών αποθήκευσης και απώλειας μετά τα δείγματα χωρίς διάτμηση, φαίνεται να έχει η διάτμηση μέσω υπερήχων για συγκέντρωση PS 20%,

ενώ για PS 25% η απλή διάτμηση. Η διάτμηση υψηλής ταχύτητας παρουσίασε τις χαμηλότερες τιμές  $G'$  και  $G''$  και για τις δύο συγκεντρώσεις αμύλου που εξετάστηκαν.

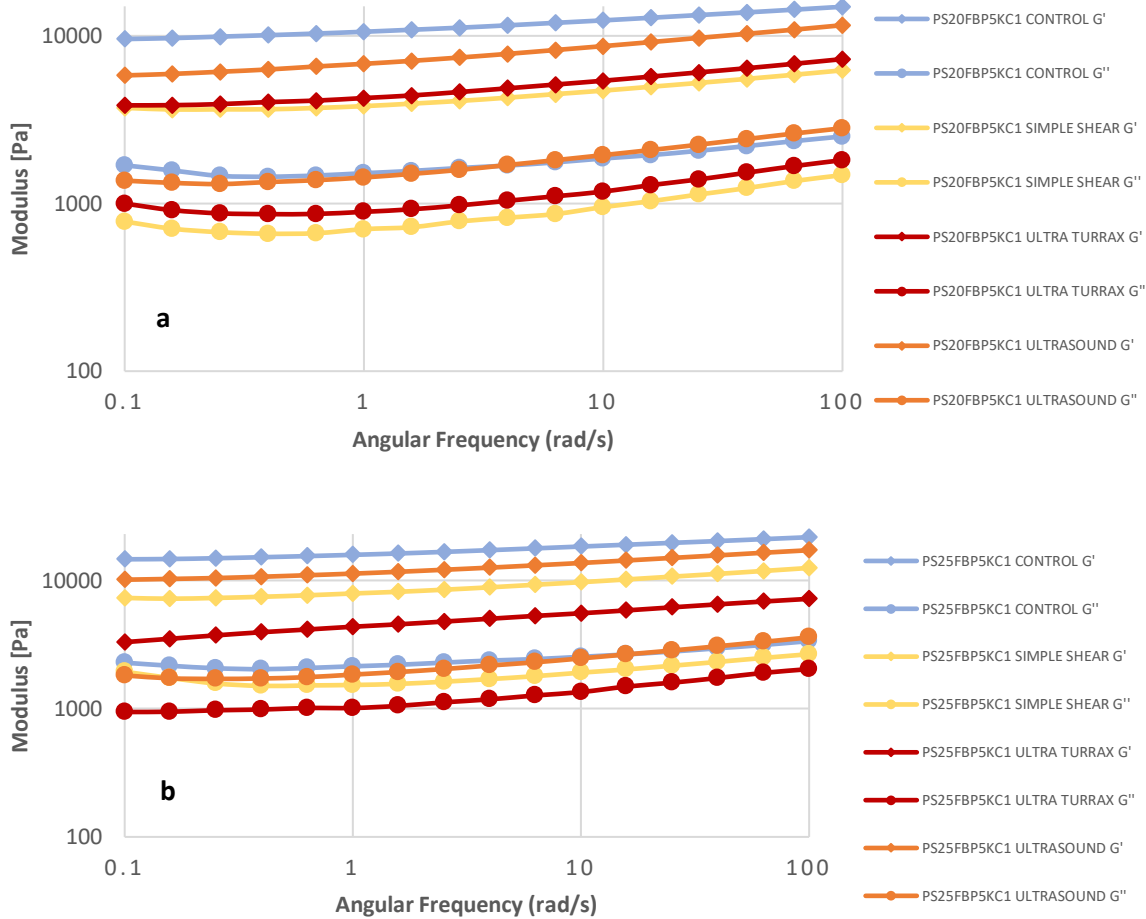
Παρόμοια εικόνα διαπιστώθηκε και για τα δείγματα που περιείχαν πρωτεΐνη φάβας (FBP), κολοκύθας (PUMPP) και ρυζιού (RP). Ακολουθούν σχετικά διαγράμματα των συντελεστών αποθήκευσης και απώλειας συναρτήσει της γωνιακής συχνότητας  $\omega$ :



Σχήμα 23: Σαρώσεις συχνοτήτων για PS a) 20% και b) 25% συνδυαστικά με KC παρουσία PUMPP 5% ανά είδος διάτμησης



Σχήμα 23. Σαρώσεις συχνοτήτων για PS a) 20% και b) 25% συνδυαστικά με KC παρουσία RP 5% ανά είδος διάτμησης



Σχήμα 24: Σαρώσεις συχνοτήτων για PS a) 20% και b) 25% συνδυαστικά με KC παρουσία FBP 5% ανά είδος διάτμησης

Από τα παραπάνω διαγράμματα διαπιστώνεται ότι η απουσία διάτμησης επιβεβαιώνει την ελαστική συμπεριφορά των δειγμάτων καθώς αυτά επέδειξαν τις μεγαλύτερες τιμές συντελεστή  $G'$ . Τα δείγματα που περιείχαν FBP και PUMPP, παρουσιάζουν ομοιότητες. Πιο αναλυτικά, σε συγκέντρωση PS 20%, η κατά αύξουσα σειρά μεγαλύτερη επιρροή της διάτμησης στις τιμές των  $G'$  και  $G''$  ήταν: απλή διάτμηση < διάτμηση υψηλής ταχύτητας < διάτμηση με υπέρηχους < δείγματα χωρίς διάτμηση. Η μεταβολή της συγκεκριμένης σειράς για PS 25% ήταν διάτμηση υψηλής ταχύτητας < απλή διάτμηση < διάτμηση με υπέρηχους < δείγματα χωρίς διάτμηση.

Οι μικρότερες μεταβολές των τιμών  $G'$  και  $G''$  μεταξύ των διαφόρων ειδών διάτμησης παρατηρούνται στα δείγματα που περιείχαν πρωτεΐνη ρυζιού (RP) 20%. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι τα δείγματα PS20RP5KC1 CONTROL, SIMPLE SHEAR, ULTRA TURRAX και ULTRASOUND έλαβαν τιμές  $G'$ : 12429Pa, 11864Pa, 9151Pa και 11128Pa αντίστοιχα για γωνιακή συχνότητα  $\omega=39,8\text{rad/s}$ . Σε συγκέντρωση PS 25%, η μεταβολή αυτή ήταν πιο εμφανής.



Τα δείγματα με PS 20% τα οποία δεν υποβλήθηκαν σε κάποιο είδος διάτμησης παρουσίασαν μικρές διαφορές στις τιμές  $G'$ . Ωστόσο, μεγάλες διαφορές παρατηρήθηκαν με αύξηση της συγκέντρωσης του αμύλου σε 25%, με τα δείγματα PS25PP5KC1, PS25FBP5KC1, PS25PUMPP5KC1 PS25RP5KC1 να λαμβάνουν τιμές  $G'$ : 16451Pa 20282Pa 17216Pa 20779Pa για γωνιακή συχνότητα  $\omega=39,8\text{rad/s}$ . Κατά την απλή διάτμηση, οι μεγαλύτερες τιμές των  $G'$  και  $G''$  διαπιστώθηκαν στις πρωτεΐνες RP και FBP για συγκέντρωση PS 20%, ενώ PS25% οι μεγαλύτερες τιμές διαπιστώθηκαν στην RP. Η διάτμηση με υψηλή ταχύτητα προκάλεσε τη μέγιστη μεταβολή (αύξηση) στις τιμές του συντελεστή αποθήκευσης στα δείγματα που περιείχαν RP με PS 20% και 25%.

Η εφαρμογή των υπερήχων επηρέασε σημαντικά τις τιμές του  $G'$  στις πρωτεΐνες FBP και RP, κατά την αύξηση του PS από 20% σε 25%. Χαρακτηριστικά αναφέρονται οι τιμές  $G'$  των PS20FBP5KC1, PS25FBP5KC1, PS20RP5KC1 και PS25RP5KC1 που υπέστησαν διάτμηση με υπερήχους: 10285Pa, 15685Pa, 11128Pa και 14637Pa για γωνιακή συχνότητα  $\omega=39,8\text{rad/s}$ .

Εξετάζοντας αναλυτικότερα την επίδραση των υπερήχων στα δείγματα PS-P-KC, ο συντελεστής αποθήκευσης ήταν μεγαλύτερος από τον συντελεστή απώλειας υποδεικνύοντας ότι τα δείγματα ήταν ισχυρές πηκτές παρουσιάζοντας μία ελαστική συμπεριφορά ή συμπεριφορά στερεού (Wang et al., 2019). Τα υπό την επίδραση υπερήχων δείγματα PS20PUMPPKC, PS25PUMPPKC, PS20FBPKC, PS25FBPKC και PS20PPKC παρουσίασαν τις αμέσως μεγαλύτερες τιμές των συντελεστών  $G'$  και  $G''$  μετά τα δείγματα control, ενώ οι τιμές των συντελεστών αυτών αυξήθηκαν για όλα τα δείγματα με την αύξηση της γωνιακής συχνότητας χωρίς να υπάρξει κάποια διασταύρωση στις τιμές τους. Σύμφωνα με τους Li et al. (2019b), αυτή η ανάλογη αύξηση στις τιμές των συντελεστών και της γωνιακής συχνότητας μπορεί να οφείλεται στην αναδιάταξη των μορίων αμύλου (αμυλόζη και αποικοδομημένη αμυλοπηκτίνη), με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός τυπικού πηκτώματος κατά την ψύξη. Επιπρόσθετα, η αύξηση του συντελεστή αποθήκευσης με την εφαρμογή υπερήχων μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της περιεκτικότητας της αμυλόζης, των επιφανειακών πόρων και των ρωγμών στους κόκκους αμύλου, καθώς και στην διατάραξη της κρυσταλλικής και διατεταγμένης μοριακής δομής, η οποία ενίσχυσε τις αλληλεπιδράσεις της αμυλόζης και της αμυλοπηκτίνης και έτσι σχηματίστηκε ένα ισχυρότερο δίκτυο δομής γέλης (Wang et al., 2019).

Αναφορικά με την επίδραση της διάτμησης (απλή και υψηλής ταχύτητας), οι συντελεστές  $G'$  και  $G''$  διαπιστώθηκε ότι εξαρτώνται από τη συχνότητα ταλάντωσης υποδεικνύοντας μια τυπική

ιξωδοελαστική φύση των πηκτών αμύλου που εξετάστηκαν, ένα γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της έρευνας των Meng et al. (2014). Επιπλέον, οι συντελεστές αποθήκευσης και απώλειας αυξήθηκαν καθώς αυξανόταν η συχνότητα σηματοδοτώντας ότι η συνολική κινητικότητα της αλυσίδας εντός του δικτύου ήταν σχετικά υψηλή. Οι Xu et al. (2021) στην έρευνά τους διαπίστωσαν αντίστοιχα αποτελέσματα σε δείγματα αμύλου πατάτας. Επιπρόσθετα, ο συντελεστής αποθήκευσης ήταν μεγαλύτερος του συντελεστή απώλειας σε όλο το εύρος γωνιακών συχνοτήτων που εξετάστηκαν (0,1 – 100 rad/s) για όλα τα δείγματα και είδη διάτμησης, υποδεικνύοντας ότι αυτά τα πηκτώματα αμύλου εμφάνισαν ελαστική συμπεριφορά. Το αποτέλεσμα αυτό συνάδει με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της μελέτης των Shi et al. (2013).

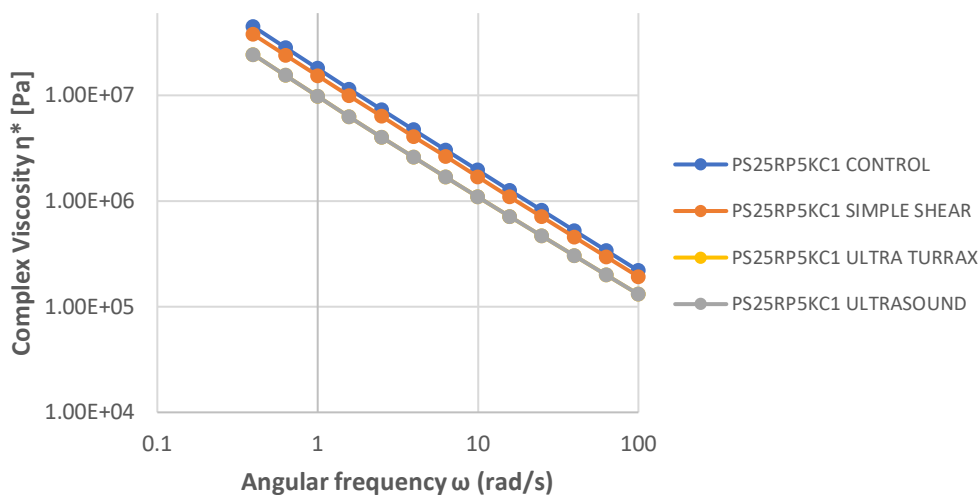
Στον πίνακα 14 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι τιμές των  $\tan\delta$ ,  $G'$ ,  $G''$ ,  $G^*$  και  $\eta^*$  των δειγμάτων εντός της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής για  $\omega = 6,31 \text{ rad/s}$ .

Είδος διάτμησης	CONTROL (no Shear)					SIMPLE SHEAR					ULTRA TURRAX					ULTRASOUND				
	Δείγμα	$G'$	$G''$	$\tan\delta$	$G^*$ [Pa]	$\eta^*$ [Pa.s]	$G'$	$G''$	$\tan\delta$	$G^*$ [Pa]	$\eta^*$ [Pa.s]	$G'$	$G''$	$\tan\delta$	$G^*$ [Pa]	$\eta^*$ [Pa.s]	$G'$	$G''$	$\tan\delta$	$G^*$ [Pa]
PS20PP5KC1	5631	713	0.127	5676	899.52	3345	519	0.155	3385	536.45	1905	355	0.186	1937	306.97	3895	589	0.151	3939	624.25
PS25PP5KC1	15038	1433	0.095	15106	2393.98	5783	1082	0.187	5884	932.49	2394	481	0.201	2442	387.00	4702	692	0.147	4753	753.25
PS20FBP5KC1	11957	1759	0.147	12086	1915.37	4492	865	0.193	4574	724.88	5123	1104	0.216	5241	830.59	8231	1813	0.220	8429	1335.82
PS25FBP5KC1	17791	2435	0.137	17956	2845.64	9257	1793	0.194	9429	1494.29	5290	1268	0.240	5440	862.12	13117	2300	0.175	13317	2110.46
PS20PUMPP5KC1	11761	1380	0.117	11841	1876.55	4404	750	0.170	4467	707.92	5542	828	0.149	5604	888.11	8310	1222	0.147	8399	1331.06
PS25PUMPP5KC1	15278	1748	0.114	15378	2437.08	5729	911	0.159	5801	919.33	5143	877	0.171	5217	826.78	9320	1312	0.141	9412	1491.60
PS20RP5KC1	11278	1369	0.121	11361	1800.48	10527	1398	0.133	10619	1682.88	8041	1291	0.161	8144	1290.65	10097	1312	0.130	10182	1613.63
PS25RP5KC1	19021	1754	0.092	19101	3027.10	16540	1733	0.105	16630	2635.50	10489	1393	0.133	10581	1676.86	13172	1517	0.115	13259	2101.27

Πίνακας 14: Αποτελέσματα  $G'$ ,  $G''$ ,  $G^*$  και  $\eta^*$  για  $\omega = 6,31 \text{ rad/s}$

Όλα τα δείγματα είχαν τιμές  $\tan\delta$  μικρότερες της μονάδας υποδηλώνοντας πως η ελαστική συμπεριφορά υπερισχύει, ενώ πιο συγκεκριμένα οι τιμές της  $\tan\delta$  κυμάνθηκαν μεταξύ 0,095 και 0,24. Επίσης διαπιστώθηκε ότι η διάτμηση υψηλής ταχύτητας είχε τις μεγαλύτερες τιμές  $\tan\delta$ , ενώ τα δείγματα χωρίς διάτμηση, την μικρότερη.

Για τα ακτινοβολημένα δείγματα μέσω υπερήχων, διαπιστώνεται από τον πίνακα 14 ότι οι τιμές της εφαπτομένης της διαφοράς φάσης ( $\tan\delta$ ) είναι μικρότερες της μονάδας, ένα γεγονός που επαληθεύει ότι τα συγκεκριμένα δείγματα αποτελούν ισχυρές πηκτές (strong gels) (Wang et al., 2019). Επίσης, οι τιμές της  $\tan\delta$  ήταν μικρότερες για τα δείγματα που υπέστησαν διάτμηση μέσω υπερήχων συγκρινόμενα με τα δείγματα που υπέστησαν διάτμηση, γεγονός που καταδεικνύει μία ακόμα πιο συμπαγή συμπεριφορά με χαμηλή ρευστότητα (Mezger, 2006) από την εφαρμογή υπερήχων. Αναφορικά με την επιρροή των ειδών διάτμησης στην εφαπτομένη  $\delta$ , διαπιστώνεται ότι το εύρος της  $\tan\delta$  0,10 έως 0,24. Παρόμοια αποτελέσματα διαπιστώθηκαν και στις μελέτες των Xu et al. (2021) και Shi et al. (2013). Καθώς οι τιμές της  $\tan\delta$  ήταν μικρότερες της μονάδας, επαληθεύτηκε εκ νέου η ελαστική συμπεριφορά των δειγμάτων.



Σχήμα 25: Σχηματική απεικόνιση σύνθετου ιξώδους ως προς την γωνιακή συχνότητα για τα δείγματα αμύλου πατάτας με προσθήκη πρωτεΐνης αρακά 1% και κ-καραγενάνη 1%

Από το σχήμα 25 διαπιστώνεται ότι η αύξηση το σύνθετο ιξώδες μειώθηκε γραμμικά με την αύξηση της γωνιακής συχνότητας, αποδεικνύοντας μία συμπεριφορά ροής διατμητικής λέπτυνσης (shear thinning). Το αποτέλεσμα αυτό είναι εφάμιλλο με τα αποτελέσματα των πειραμάτων του πρώτου μέρους.

### 7.2.2.3. Αποτελέσματα ρεολογικών παραμέτρων $n$ και $K$

Όμοια με το πρώτο μέρος, στο δεύτερο μέρος των πειραμάτων, ο δείκτης συμπεριφοράς της ροής  $n$  προσδιορίστηκε μέσω της εξίσωσης εκθετικού νόμου ο οποίος βρέθηκε μικρότερος της μονάδας για το σύνολο των δειγμάτων που εξετάστηκαν. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι όλα δείγματα που υπέστησαν διαφορετικά είδη διάτμησης, είχαν χαρακτήρα μη-Νευτωνικού ρευστού επαληθεύοντας την ψευδοπλαστική τους συμπεριφορά. Πιο αναλυτικά, όλα τα είδη διάτμησης προσέδωσαν στα δείγματα τιμές  $n$  που κυμαίνονταν από 0,0213 έως 0,6563 επιβεβαιώνοντας για ακόμη μία φορά τη συμπεριφορά διατμητικής λέπτυνσης (shear-thinning), καθώς οι τιμές είναι αρκετά μικρότερες της μονάδας. Η συμπεριφορά διατμητικής λέπτυνσης μπορεί να αποδοθεί στην καταστροφή του μοριακού δικτύου των πηκτών αμύλου λόγω της εφαρμοζόμενης διατμητικής παραμόρφωσης (shear strain) (Fu et al., 2016). Από το συμπέρασμα αυτό εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα PS20PPKC (simple shear), PS20PPKC (ultra turrax) και PS25RPKC (ultra turrax) τα οποία είχαν τιμές  $n$  0,6563, 0,6193 και 0,5880 αντίστοιχα. Εφόσον όμως οι τιμές αυτές είναι μικρότερες της μονάδας, τα δείγματα εμπίπτουν στα ψευδοπλαστικά ρευστά. Ακόμα σημειώνεται ότι μεταξύ των δειγμάτων με περιεκτικότητα αμύλου 20% και 25%, δεν διαπιστώθηκε κάποια αξιοσημείωτη διαφορά στις τιμές  $n$  που θα μπορούσε να δικαιολογήσει το γεγονός ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του αμύλου ευνοεί την ψευδοπλαστικότητα.

Για την πρωτεΐνη φάβας σε συγκέντρωση PS 20%, η μεγαλύτερη μεταβολή του δείκτη συμπεριφοράς ροής παρατηρήθηκε από την διάτμηση υψηλής ταχύτητας καθώς και από την απλή διάτμηση, ενώ σε συγκέντρωση PS 25%, η μεγαλύτερη μεταβολή του δείκτη  $n$  παρατηρήθηκε από την απλή διάτμηση. Για την πρωτεΐνη ρυζιού, στα δείγματα με PS 20% η απλή διάτμηση μετέβαλε περισσότερο τον δείκτη συνοχής, ενώ ο ίδιος δείκτης μεταβλήθηκε περισσότερο μέσω της διάτμησης υψηλής ταχύτητας όταν αυξήθηκε η συγκέντρωση του PS κατά 5%. Όμοια εικόνα με την πρωτεΐνη ρυζιού παρουσιάζουν και οι πρωτεΐνες αρακά και κολοκύθας, όπου σε συγκέντρωση αμύλου πατάτας 20%, η μεγαλύτερη μεταβολή στον δείκτη συνοχής παρατηρήθηκε μέσω της απλής διάτμησης. Όμως, σε συγκέντρωση PS 25%, για την πρωτεΐνη αρακά τα δείγματα που δεν υπέστησαν κάποιο είδος διάτμησης είχαν και τις μεγαλύτερες τιμές  $n$ , ενώ για την πρωτεΐνη κολοκύθας φάνηκε ότι η διάτμηση μέσω υπερήχων μετέβαλε περισσότερο τον δείκτη συμπεριφοράς ροής.

<b>A1</b>	<b>n</b>	<b>K (Pa s<sup>n</sup>)</b>	<b>η10 (Pa s)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>A2</b>	<b>n</b>	<b>K (Pa s<sup>n</sup>)</b>	<b>η10 (Pa s)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
PS20FPKC (control)	0,0275 <sup>a</sup>	538,07	55206,0 <sup>a</sup>	0,9994	PS25FPKC (control)	0,1051	1274,58	100049,6 <sup>b</sup>	0,9997
PS20FPKC (simple shear)	0,2638 <sup>b</sup>	485,80	87782,6 <sup>c</sup>	0,9969	PS25FPKC (simple shear)	0,2842	1174,83	102988,3 <sup>a</sup>	0,9951
PS20FPKC (ultra turrax)	0,2740 <sup>c</sup>	398,81	74772,3 <sup>b</sup>	0,9993	PS25FPKC (ultra turrax)	0,2099	1498,37	113066,6 <sup>b</sup>	0,9992
PS20FPKC (US)	0,1078 <sup>a</sup>	750,18	55082,0 <sup>a</sup>	0,9898	PS25FPKC (US)	0,1998	2655,88	100006,6 <sup>c</sup>	0,9853
<b>B1</b>	<b>n</b>	<b>K (Pa s<sup>n</sup>)</b>	<b>η10 (Pa s)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>B2</b>	<b>n</b>	<b>K (Pa s<sup>n</sup>)</b>	<b>η10 (Pa s)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
PS20RPKC (control)	0,1195	885,00	65804,3 <sup>a</sup>	0,9902	PS25RPKC (control)	0,2641 <sup>b</sup>	3551,88 <sup>b</sup>	190366,6 <sup>b</sup>	0,9904
PS20RPKC (simple shear)	0,4890	959,92	84878,3 <sup>b</sup>	0,9984	PS25RPKC (simple shear)	0,1426 <sup>a</sup>	2059,23 <sup>a</sup>	139860,0 <sup>a</sup>	0,9884
PS20RPKC (ultra turrax)	0,0653	529,32	61176,0 <sup>a</sup>	0,9997	PS25RPKC (ultra turrax)	0,5880 <sup>a</sup>	1524,75 <sup>a</sup>	129293,3 <sup>a</sup>	0,9984
PS20RPKC (US)	0,1102	868,52	65775,3 <sup>a</sup>	0,9978	PS25RPKC (US)	0,4033 <sup>a</sup>	1495,67 <sup>a</sup>	143030,0 <sup>a</sup>	0,9951
<b>Γ1</b>	<b>n</b>	<b>K (Pa s<sup>n</sup>)</b>	<b>η10 (Pa s)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Γ2</b>	<b>n</b>	<b>K (Pa s<sup>n</sup>)</b>	<b>η10 (Pa s)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
PS20PPKC (control)	0,1704 <sup>b</sup>	365,42	54325,3	0,9910	PS25PPKC (control)	0,4624 <sup>b</sup>	8551,39 <sup>b</sup>	253276,6 <sup>b</sup>	0,9516
PS20PPKC (simple shear)	0,6563 <sup>a</sup>	385,22	40373,0	0,9923	PS25PPKC (simple shear)	0,0714 <sup>a</sup>	499,33 <sup>a</sup>	58795,0 <sup>a</sup>	0,9952
PS20PPKC (ultra turrax)	0,6193 <sup>a</sup>	510,42	58284,6	0,9967	PS25PPKC (ultra turrax)	0,1174 <sup>a</sup>	483,88 <sup>a</sup>	60472,6 <sup>a</sup>	0,9974
PS20PPKC (US)	0,1579 <sup>b</sup>	327,43	47983,6	0,9977	PS25PPKC (US)	0,0814 <sup>a</sup>	586,51 <sup>a</sup>	66313,3 <sup>a</sup>	0,9954
<b>Δ1</b>	<b>n</b>	<b>K (Pa s<sup>n</sup>)</b>	<b>η10 (Pa s)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Δ2</b>	<b>n</b>	<b>K (Pa s<sup>n</sup>)</b>	<b>η10 (Pa s)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
PS20PUMPPKC (control)	0,0213 <sup>a</sup>	841,04 <sup>b</sup>	80232,3 <sup>b</sup>	0,9964	PS25PUMPPKC (control)	0,0399	1186,10	108586,6 <sup>a</sup>	0,9943
PS20PUMPPKC (simple shear)	0,1641 <sup>b</sup>	391,11 <sup>a</sup>	56868,3 <sup>a</sup>	0,9971	PS25PUMPPKC (simple shear)	0,2108	1413,68	107854,3 <sup>a</sup>	0,9989
PS20PUMPPKC (ultra turrax)	0,1486 <sup>a</sup>	640,00 <sup>a</sup>	86376,3 <sup>b</sup>	0,9963	PS25PUMPPKC (ultra turrax)	0,2284	575,85	98441,6 <sup>a</sup>	0,9973
PS20PUMPPKC (US)	0,0654 <sup>a</sup>	525,65 <sup>a</sup>	58444,6 <sup>a</sup>	0,9878	PS25PUMPPKC (US)	0,2329	2676,24	103096,6 <sup>b</sup>	0,9886

Πίνακας 15: Αποτελέσματα του δείκτη συμπεριφοράς της ροής (n) και του συντελεστή συνοχής K του εκθετικού νόμου (power law) για τα εξετασθέντα δείγματα

Κοιτάζοντας αναλυτικότερα τα αποτελέσματα του πίνακα 15, διαπιστώθηκε μία ανάλογη σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του αμύλου πατάτας και των τιμών του δείκτη συνοχής (K), καταδεικνύοντας ότι το υλικό έγινε περισσότερο παχύρευστο εξαιτίας της μεγιστοποίησης της ισχύς του πλέγματος.

Για τα δείγματα με συγκέντρωση αμύλου πατάτας 20%, οι τιμές του συντελεστή συνοχής K βρέθηκαν εντός του εύρους τιμών 327,43 και 959,92 Pa s<sup>n</sup>, ενώ τα δείγματα με συγκέντρωση αμύλου πατάτας 25% είχαν τιμές K από 483,88 έως 8551,39 Pa s<sup>n</sup>. Από την ανάλογη σχέση μεταξύ αμύλου πατάτας και τιμών K, εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα PS20PPKC (ultra turrax) και PS25PPKC (ultra turrax) με τιμές K 510,42 και 483,88 Pa s<sup>n</sup> αντίστοιχα, καθώς και τα δείγματα PS20PUMPPKC (ultra turrax) και PS25PUMPPKC (ultra turrax) με τιμές K 640,00 και 575,85 Pa s<sup>n</sup> αντίστοιχα.

Για την πρωτεΐνη φάβας, η διάτμηση μέσω υπερήχων προκάλεσε τη μεγαλύτερη μεταβολή του συντελεστή K και στις δύο συγκεντρώσεις αμύλου (20% και 25%). Για την πρωτεΐνη ρυζιού, τα

δείγματα με PS 20% παρουσίασαν μεγαλύτερη μεταβολή του συντελεστή K κατά την απλή διάτμηση, ενώ κατά τη συγκέντρωση αμύλου 25%, η μεγαλύτερη μεταβολή του συντελεστή παρατηρήθηκε από τα δείγματα που δεν υπέστησαν διάτμηση. Η πρωτεΐνη αρακά παρουσιάζει ίδια εικόνα με την πρωτεΐνη ρυζιού για PS 25%, όπου τα δείγματα χωρίς διάτμηση είχαν τη μεγαλύτερη τιμή K, ενώ σε PS20%, η διάτμηση υψηλής ταχύτητα επέδειξε την μεγαλύτερη μεταβολή του συντελεστή. Για την πρωτεΐνη κολοκύθας και για PS 20%, τα δείγματα χωρίς διάτμηση είχαν τις μεγαλύτερες τιμές του συντελεστή συνοχής, ενώ για PS 25% η μεγαλύτερη μεταβολή στον συντελεστή παρατηρήθηκε μέσω της διάτμησης με υπέρηχους.

Σε μία προσπάθεια αξιολόγησης της επίδρασης των υπερήχων στις τιμές των συντελεστών  $n$  και  $K$ , η σύγκριση των τιμών των συντελεστών για τα δείγματα control και ultrasound καταδεικνύει ότι:

- Οι τιμές του συντελεστή  $n$  για τα δείγματα που περιείχαν FBP και PUMPP καθώς και του δείγματος PS25RPKC αυξήθηκαν μετά από την εφαρμογή υπερήχων,
- Οι τιμές του συντελεστή  $K$  για τα δείγματα που περιείχαν RP και PP καθώς και του δείγματος PS20PUMPPKC μειώθηκαν μετά από την εφαρμογή υπερήχων.

Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της έρευνας των Jambrak et al. (2010), οι οποίοι διαπίστωσαν παρόμοια επίδραση των υπερήχων στους συντελεστές  $n$  και  $K$  σε εναιωρήματα αμύλου αραβοσίτου.

Αναφορικά με το ιξώδες, κοινό στοιχείο όλων των φυτικών πρωτεϊνών αποτελεί το γεγονός της αύξησης του ιξώδους με την ταυτόχρονη αύξηση του αμύλου πατάτας από 20% σε 25%. Για την πρωτεΐνη φάβας σε συγκέντρωση PS20%, η απλή διάτμηση παρουσίασε το μεγαλύτερο ιξώδες, ενώ για PS25% η διάτμηση μέσω υπερήχων παρουσίασε μείωση του ιξώδους. Χαρακτηριστικά αναφέρονται οι τιμές ιξώδους  $\eta_{10}$  των δειγμάτων PS20FBPKC (simple shear), PS25FBPKC (control) και PS25FBPKC (ultrasound): 87782,6 Pa s, 100049,6 Pa s και 100006,6 Pa s. Εφάμιλλη εικόνα παρατηρήθηκε και για την πρωτεΐνη ρυζιού, όπου σε συγκέντρωση PS 20%, η απλή διάτμηση επηρέασε (αύξησε) περισσότερο το ιξώδες. Αντίθετα, σε συγκέντρωση PS25%, τα δείγματα χωρίς διάτμηση είχαν την μεγαλύτερη τιμή ιξώδους, μία εικόνα που παρατηρείται και για την πρωτεΐνη ρυζιού στην ίδια συγκέντρωση αμύλου. Σε συγκέντρωση αμύλου πατάτας 20% η διάτμηση υψηλής ταχύτητας επηρέασε (αύξησε) περισσότερο το ιξώδες των δειγμάτων της πρωτεΐνης ρυζιού. Παρόμοιο αποτέλεσμα προέκυψε και για την πρωτεΐνη κολοκύθας σε συγκέντρωση PS 20%. Όμοια με την πρωτεΐνη φάβας σε συγκέντρωση PS 25%, οι υπέρηχοι

προκάλεσαν μείωση στο ιξώδες των δειγμάτων με πρωτεΐνη κολοκύθας.

Συγκρίνοντας τις τιμές του ιξώδους των δειγμάτων control και ultrasound, διαπιστώνεται ότι η επίδραση των υπερήχων προκάλεσε τη μείωση του ιξώδους. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με τις προγενέστερες μελέτες ερευνητών κατά τις οποίες διαπιστώθηκε ότι η εφαρμογή υπερήχων μείωση σημαντικά το ιξώδες σε δείγματα αμύλου πατάτας (Iida et al., 2008; Azhar et al., 1979; Liute et al., 1997; Li et al., 2006; Li et al., 2008a).

Μπορεί εύκολα να υποτεθεί ότι οποιαδήποτε μείωση του ιξώδους οφείλεται στον αποπολυμερισμό των πολυμερών μορίων του αμύλου (BeMiller et al., 2015). Στοιχεία για την μείωση του μοριακού βάρους των μορίων αρχικά ελήφθησαν από τον Nitsch (1993), ο οποίος ανακάλυψε ότι μέσο μοριακό βάρος των μορίων των αμύλων μειώθηκε μετά από την εφαρμογή υπερήχων. Οι Kim et al. (2000) επίσης μείωσαν το μοριακό βάρος των αμύλων χρησιμοποιώντας υπέρηχους. Επίσης, υπάρχουν πολλά στοιχεία ότι τα πολυμερή μόρια των αμύλων αποπολυμερίζονται μέσω της μηχανικής διάτμησης (Liu et al., 2010).

Ως γενικό συμπέρασμα μπορεί να αποτυπωθεί ότι τα είδη διάτμησης που εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή επηρεάζουν με διαφορετικό τρόπο το ιξώδες των δειγμάτων που περιέχουν διαφορετικές φυτικές πρωτεΐνες, καθώς και ότι η μεταβολή αυτή σχετίζεται άμεσα με την συγκέντρωση του αμύλου.

## Κεφάλαιο 8°

### 8. Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η δημιουργία εδώδιμων βιοπολυμερών τροποποιημένης δομής με βάση το άμυλο, καθώς και η αξιολόγηση των θερμικών και ρεολογικών χαρακτηριστικών τους κατά την προσθήκη πρωτεϊνών οσπρίων ως επιφανειοδραστικού παράγοντα και υδροκολλοειδών υπό την εφαρμογή συμβατικών μεθόδων ενσωμάτωσης φυσαλίδων αέρα όπως η μηχανική ανάδευση, η ανάδευση υψηλής ταχύτητας και η χρήση υπερήχων. Για το σκοπό αυτό, στο πρώτο μέρος της έρευνας αξιολογήθηκαν οι θερμικές και ρεολογικές ιδιότητες δειγμάτων με διαφορετικές αναλογίες αμύλων (CS, WS και PS), πρωτεΐνης (PP) και υδροκολλοειδών (GA, XG, KC), προκειμένου να προσδιοριστεί η βέλτιστη σύσταση της πηκτικής που θα αποτελέσει τη βάση για την τροποποίηση της δομής της μέσω διαφόρων ειδών διάτμησης.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της θερμιδομετρίας διαφορικής σάρωσης, παρατηρήθηκαν δύο ενδόθερμες κορυφές, με την πρώτη να επισημαίνεται ως ενδόθερμη G (φαινόμενο ζελατινοποίησης), ενώ η δεύτερη ενδόθερμη ενδεχομένως να αφορά την απολίπανση του αμύλου, καθώς τα σύμπλοκα αμύλου-λιπιδίων απαιτούν για τη διάσπασή τους υψηλότερες θερμοκρασίες εξαιτίας της αδιαλυτότητάς τους στο νερό. Η ζελατινοποίηση των αμύλων (πρώτη κορυφή) παρατηρήθηκε στους  $\sim 79^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta H_{\text{g}} 9,72 \text{ J/g}$  αμύλου),  $\sim 67^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta H_{\text{g}} 12,86 \text{ J/g}$  αμύλου) και  $\sim 70^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta H_{\text{g}} 17,47 \text{ J/g}$  αμύλου) για τα CS, WS και PS αντίστοιχα. Η δεύτερη ενδόθερμη έλαβε χώρα σε θερμοκρασία κατά μέσο όρο  $99^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta H = 0,25 \text{ J/g}$  αμύλου),  $102^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta H = 0,80 \text{ J/g}$  αμύλου) και  $95^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta H = 0,08 \text{ J/g}$  αμύλου) για τα CS, WS και PS αντίστοιχα. Το CS παρουσίασε υψηλότερες μεταπτώσεις γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην πιο άκαμπτη κοκκώδη δομή και την παρουσία λιπιδίων στο συγκεκριμένο άμυλο. Η προσθήκη PP στα δείγματα δεν φάνηκε να επιδρά σημαντικά στα θερμοκρασιακά εύρη των ενδόθερμων κορυφών. Αντίθετα, η προσθήκη υδροκολλοειδών παρουσία PP επηρέασε σημαντικά τις θερμοκρασίες των ενδόθερμων κορυφών. Η σημαντικότερη μεταβολή παρατηρήθηκε με την προσθήκη KC, η οποία φάνηκε να καθυστερεί την έναρξη ζελατινοποίησης των αμύλων, ενώ όλα τα κόμμεα μείωσαν τον ρυθμό ζελατινοποίησης (αύξηση της θερμοκρασίας λήξης). Παράλληλα διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη κόμμεων και PP προκάλεσε μείωση της ενθαλπίας  $\Delta H$ , ένα γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στην ανταγωνιστική σχέση μεταξύ των συστατικών αυτών για διαθέσιμο νερό.

Για την αξιολόγηση των ρεολογικών παραμέτρων, πραγματοποιήθηκαν αρχικά δοκιμές



ταλάντωσης (amplitude sweeps) μέσω των οποίων προσδιορίστηκε η γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή (LVR), ενώ παράλληλα διαπιστώθηκε μία μη γραμμική περιοχή όπου οι δύο συντελεστές άρχισαν να μειώνονται. Από τις δοκιμές σάρωσης συχνότητας (frequency sweeps) που έγιναν εντός της LVR, προέκυψε ότι οι δύο συντελεστές  $G'$  και  $G''$  δεν παρουσίασαν καμία διασταύρωση μεταξύ τους. Επίσης ο συντελεστής αποθήκευσης ήταν μεγαλύτερος από τον συντελεστή απώλειας υποδηλώνοντας ότι κυριαρχεί η ελαστική συμπεριφορά. Παράλληλα διαπιστώθηκε η αύξουσα σχέση των τιμών  $G'$  και  $G''$  με την αύξηση της συγκέντρωσης των αμύλων, υποδηλώνοντας ισχυρότερη μηχανική αντοχή. Η αύξηση της συγκέντρωσης της PP από 1% σε 5% παρουσίασε μεγαλύτερες τιμές και για τους δύο συντελεστές. Μεταξύ των κόμμεων που εξετάστηκαν, η προσθήκη κ-καραγενάνης (KC) παρουσίασε τη μεγαλύτερη αύξηση των  $G'$  και  $G''$  υποδηλώνοντας μεγαλύτερη σταθερότητα και μηχανική αντοχή των συγκεκριμένων δειγμάτων. Οι τιμές της εφαπτομένης  $\tan\delta$  ήταν κατά πολύ μικρότερες της μονάδας επιβεβαιώνοντας εκ νέου την υπερίσχυση της ελαστικής συμπεριφοράς. Κάθε υδροκολλοειδές επηρέασε διαφορετικά την  $\tan\delta$  σε κάθε άμυλο. Το σύνθετο ιξώδες μειώθηκε γραμμικά με την αύξηση της γωνιακής συχνότητας  $\omega$ , αποδεικνύοντας μία συμπεριφορά διατμητικής λέπτυνσης (shear-thinning). Για το σύνολο των δειγμάτων που εξετάστηκαν, ο δείκτης  $n$  ήταν μικρότερος της μονάδας υποδηλώνοντας έναν χαρακτήρα μη νευτωνικών ρευστών επαληθεύοντας την ψευδοπλαστική τους συμπεριφορά (συμπεριφορά διατμητικής λέπτυνσης, shear thinning). Παρατηρήθηκε πως σε ορισμένα δείγματα η προσθήκη υδροκολλοειδών προκάλεσε μείωση του δείκτη συμπεριφοράς ροής. Για τον συντελεστή συνεκτικότητας  $K$  παρατηρήθηκε αύξηση των τιμών του με την αύξηση της συγκέντρωσης των αμύλων, υποδεικνύοντας ότι το υλικό έγινε περισσότερο παχύρευστο εξαιτίας της μεγιστοποίησης της ισχύος του πλέγματος. Τις μεγαλύτερες τιμές του συντελεστή  $K$  παρουσίασε το CS παρουσία KC, ενώ τις μικρότερες τιμές το PS. Επιπλέον, από τα αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη υδροκολλοειδών αύξησε την τιμή του συντελεστή συνεκτικότητας  $K$ , για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν. Η προσθήκη υδροκολλοειδών στα δείγματα προκάλεσε μεγαλύτερη αύξηση στο ιξώδες, ενώ ακόμη μεγαλύτερη ήταν η αύξηση του ιξώδους καθώς η PP αυξήθηκε από 1% σε 5%. Μεταξύ των υδροκολλοειδών, η KC παρουσίασε τη μεγαλύτερη μεταβολή (αύξηση) του ιξώδους των δειγμάτων.

Από την αξιολόγηση των δεδομένων του πρώτου μέρους καθίσταται σαφής η μεγαλύτερη επιρροή της κ-καραγενάνης (KC) στις θερμικές και ρεολογικές ιδιότητες των πηκτών που εξετάστηκαν.

Παράλληλα και μετά από οπτική αξιολόγηση, το άμυλο πατάτας παρουσίασε την καλύτερη συγκράτηση φυσαλίδων αέρα εσωτερικά στη δομή του. Συνεπώς, στο δεύτερο μέρος της διατριβής μελετήθηκε η επίδραση των διαφόρων ειδών διάτμησης στην τροποποίηση της δομής των πηκτών PS-KC παρουσία φυτικών πρωτεϊνών ρυζιού, αρακά, φάβας και κολοκύθας (RP, PP, FBP και PUMPP). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της DSC παρατηρήθηκε μία ενδόθερμη κορυφή σε θερμοκρασία κατά μέσο όρο  $\sim 65^{\circ}\text{C}$  για όλες τις πρωτεΐνες οσπρίων. Επίσης διαπιστώθηκε ότι οι διατμήσεις διαφορετικών ταχυτήτων και η διάτμηση μέσω υπερήχων επηρέασαν διαφορετικά τις θερμοκρασίες μετάβασης των δειγμάτων, προκαλώντας αύξηση ή μείωση των τιμών των συγκεκριμένων παραμέτρων στα δείγματα. Αναφορικά με την ενθαλπία  $\Delta H$ , για τα δείγματα που περιείχαν FBP και PUMPP καθώς και για το δείγμα PS20PPKC διαπιστώθηκε ότι όλα τα είδη διάτμησης προκάλεσαν σημαντική μείωση της  $\Delta H$ .

Όσον αφορά τα ρεολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων αυτών, κατά τις δοκιμές ταλάντωσης διαπιστώθηκαν δύο ξεχωριστές περιοχές, η γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή ( $G'$  και  $G''$  σχεδόν σταθερές και παράλληλες, όπου το  $G'$  ήταν μεγαλύτερο από το  $G''$  για όλα τα δείγματα), καθώς και η μη γραμμική περιοχή όπου οι δύο συντελεστές αρχίζουν να μειώνονται. Και στις δύο περιπτώσεις (control και ultrasound) διαπιστώθηκε ότι η πρωτεΐνη κολοκύθας είχε τις μεγαλύτερες τιμές συντελεστή αποθήκευσης ενώ ακολούθησαν με τη σειρά η πρωτεΐνη φάβας, ρυζιού και αρακά. Κατά τις δοκιμές σάρωσης συχνότητας στη γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή, δεν παρουσιάστηκε διασταύρωση μεταξύ των δύο συντελεστών  $G'$  και  $G''$ , ενώ για όλα τα δείγματα ίσχυε ότι  $G' > G''$ , υποδηλώνοντας ότι κυριαρχεί η ελαστική συμπεριφορά. Παράλληλα διαπιστώθηκε αύξηση των τιμών  $G'$  και  $G''$  με την αύξηση της συγκέντρωσης των αμύλων, υποδηλώνοντας ισχυρότερη μηχανική αντοχή. Για την αξιολόγηση της επίδρασης της διάτμησης στα ρεολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων έγινε σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με αυτά των δειγμάτων που δεν υπέστησαν διάτμηση (control). Ως εκ τούτου, κατά τις δοκιμές σάρωσης συχνότητας διαπιστώθηκε ότι όλα τα είδη διάτμησης προκάλεσαν μείωση των συντελεστών  $G'$  και  $G''$  με επακόλουθη τη μείωση της σταθερότητας όλων των δειγμάτων. Η απλή διάτμηση και η διάτμηση υψηλής ταχύτητας επηρέασαν περισσότερο τα δείγματα που περιείχαν FBP, PP και PUMPP. Οι τιμές της εφαπτομένης  $\tan\delta$  για όλα τα δείγματα ήταν μικρότερη της μονάδας, γεγονός που καταδεικνύει πιο συμπαγή συμπεριφορά με χαμηλή ρευστότητα. Οι τιμές του συντελεστή  $n$  για τα δείγματα που περιείχαν FBP και PUMPP καθώς και του δείγματος PS25RPKC αυξήθηκαν μετά από την εφαρμογή υπερήχων, ενώ οι τιμές του συντελεστή  $K$  για τα

δείγματα που περιείχαν RP και PP καθώς και του δείγματος PS20PUMPPKC μειώθηκαν μετά από την εφαρμογή υπερήχων. Επίσης, η επίδραση των υπερήχων προκάλεσε παράλληλη μείωση του ιξώδους των δειγμάτων.

Ως γενικό συμπέρασμα μπορεί να διατυπωθεί ότι τα είδη διάτμησης που εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή επηρεάζουν με διαφορετικό τρόπο το ιξώδες των δειγμάτων που περιέχουν διαφορετικές φυτικές πρωτεΐνες, καθώς και ότι η μεταβολή αυτή σχετίζεται άμεσα με την συγκέντρωση του αμύλου. Επίσης, η εφαρμογή διάτμησης και υπερήχων επηρέασε αρνητικά τους συντελεστές αποθήκευσης και απώλειας μειώνοντας τη σταθερότητα των πηκτών. Συνεπώς, η εφαρμογή διάτμησης και υπερήχων λειτουργεί αρνητικά στη σταθερότητα των πηκτών που μελετήθηκαν και κατ' επέκταση στην επιλογή τους ως βιομελάνι για 3D εκτύπωση.

Στάδια μελλοντική έρευνας θα μπορούσαν να αποτελέσουν:

- ↳ Η μελέτη της δομής των συγκεκριμένων πηκτών (texture analysis), προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση των διαφορετικών ειδών διάτμησης στη δομή.
- ↳ Η μελέτη της συναίρεσης καθώς και της ικανότητας συγκράτησης ύδατος των δειγμάτων.
- ↳ Η μελέτη της μικροδομής των δειγμάτων μέσω μικρογραφημάτων από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωση (SEM).

## Κεφάλαιο 9<sup>ο</sup>

### 9. Βιβλιογραφία

1. Achayuthakan, P., Supphantharika, M. (2008). Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum. *Carbohydrate Polymer*, 71, 9-17.
2. Adebisi, A. P., Adebisi, A. O., Hasegawa, Y., Ogawa, T., Muramoto, K. (2009). Isolation and characterization of protein fractions from deoiled rice bran. *European Food Research and Technology*, 228, 391-401.
3. Adebisi, A. P., Adebisi, A. O., Jin, D. H., Ogawa, T., Muramoto, K. (2008). Rice bran protein-based edible films. *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 476-483.
4. Adebisi, A. P., Adebisi, A. O., Ogawa, T., Muramoto, K. (2007). Preparation and characterization of high-quality rice bran proteins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87, 1219-1227.
5. Adebisi, A. P., Aluko, R. E. (2011). Functional properties of protein fractions obtained from commercial yellow field pea (*Pisum sativum L.*) seed protein isolate. *Food Chemistry*, 128 (4), 902–908.
6. Ahmed, J., Ramaswamy, H. S., Ayad, A., Alli I. (2008). Thermal and dynamic rheology of insoluble starch from basmati rice. *Food Hydrocolloids*, 22, 278-287.
7. Ai, Y., Hasjim, J., Jane, J. (2013). Effects of lipids on enzymatic hydrolysis and physical properties of starch. *Carbohydrate Polymers*, 92, 120-127.
8. Ai, Y., Jane J. (2018). Understanding starch structure and functionality. *Starch in food: Structure, function and applications*, 2<sup>nd</sup> ed., 3, 151-172.
9. Akharume, F. U., Aluko, R. E., Adedeji, A. A. (2020). Modification of plant proteins for improved functionality: A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 20, 198-224.
10. Akhtar, M., Dickinson, E. (2007). Whey protein–maltodextrin conjugates as emulsifying agents: an alternative to gum arabic. *Food Hydrocolloids*, 21, 607–616.

11. Akiyama, Y., Eda, S., Kato, K. (1984). Gum Arabic is a Kind of Arabinogalactan–Protein. *Agricultural and Biological Chemistry*, 48 (1), 235–237.
12. Alfawaz, M.A. (2004). Chemical composition and oil characteristics of pumpkin (*Cucurbita maxima*) seed kernels. *Food Science and Agriculture Research Center*, King Saud University, Saudi Arabia, 5-18.
13. Aliste, A. J., Vieira, F. F., Del Mastro, N. L. (2000). Radiation effects on agar, alginates and carrageenan to be used as food additives. *Radiation Physics and Chemistry*, 57(3-6), 305–308.
14. Allred, C. D., Allred, K. F., Ju, Y. H., Goepfinger, T. S., Doerge, D. R., Helferich, W. G. (2004). Soy processing influences growth of estrogen-dependent breast cancer tumors. *Carcinogenesis*, 25 (9), 1649–1657.
15. Aluko, R. E., Mofolasayo, O. A., Watts, B. M. (2009). Emulsifying foaming properties of commercial yellow pea (*Pisum sativum L.*) seed flours. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (20), 9793–9800.
16. Alu'datt, M. H., Al-Rabadi, G. J., Alli, I., Ereifej, K., Rababah, T., Alhamad, M. N., Torley, P. J. (2013). Protein co-precipitates: A review of their preparation and functional properties. *Food and Bioproducts Processing*, 91(4), 327–335.
17. Alvarez-Lorenzo, C., Blanco-Fernandez, B., Puga, A. M., Concheiro, A. (2013). Crosslinked ionic polysaccharides for stimuli-sensitive drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65(9), 1148–1171.
18. Amagliani, L., O'Regan, J., Kelly, A. L., O'Mahony, J. A. (2017). The composition, extraction, functionality and applications of rice proteins: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 64, 1–12.
19. Anderson, D. M. W. (1986). The amino acid components of some commercial gums, Gums and Stabilisers for the Food Industry, *Elsevier Applied Science*, London, 79-86.
20. Anderson, D. M. W., Andon, S. A. (1988). Water soluble food gums and their role in product development. *Cereal Foods World*, 33 (10), 844–850.
21. Anderson, D. M. W., Hirst, E., Stoddart, J. F. (1966). Studies on uronic acid materials. Part

XVII. Some structural features of Acacia senegal gum (gum arabic). *Journal of the Chemical Society C: Organic*, 1959-1966.

22. Anderson, D. M. W., Millar, J. R. A., Weiping, W. (1991). Gum Arabic (*Acacia senegal*) from Nigeria composition with other sources and potential agrofresty development. *Biochemistry. Systematics and Ecology*, 19(6), 447–452.

23. Arocas, A., Sanz, T., Fiszman, S. M. (2009). Improving effect of xanthan and locust bean gums on the freeze-thaw stability of white sauces made with different native starches. *Food Hydrocolloids*, 23(8), 2478–2484.

24. Ateeq, E., Ashqer, I., Musameh, S., (2015). Biodiesel Viscosity and Flash Point Determination.

25. Azhar, A, Hamdy, M. K. (1979). Sonication effect on potato starch and sweet potato powder. *Journal of Food Science*, 44, 801–804.

26. Bagley, E. B., Christiansen, D. D. (1982). Swelling capacity of starch and its relationship to suspension viscosity: effect of cooking time, temperature and concentration. *Journal of Texture Studies*, 13, 115–126.

27. Bahaji A., Li J., Á.M. Sánchez-López, Baroja-Fernández E., Muñoz F.J., Ovecka M., Almagro G., Montero M., Ezquer I., Etxeberria E., and Pozueta-Romero J. (2013). Starch biosynthesis, its regulation and biotechnological approaches to improve crop yields. *Biotechnology Advances*, 1-20.

28. Bai, Y. J., Shi, Y. C., Herrera, A., Prakash, O. (2011). Study of octenyl succinic anhydride-modified waxy maize starch by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 83, 407-413.

29. Bajaj, P., Bhunia, K., Kleiner, L., Joyner, H. S., Smith, D., Ganjyal, G., Sablani. S. S. (2017). Improving functional properties of pea protein isolate for microencapsulation of flaxseed oil. *Journal of Microencapsulation*, 34 (2), 218–230.

30. Balestra, F., Petracci, M. (2019). Technofunctional Ingredients for Meat Products. *Sustainable Meat Production and Processing*, 45–68.

31. Bancel, E., Rogniaux, H., Debiton, C., Chambon, C., Branlard, G. (2010). Extraction and proteome analysis of starch granule-associated proteins in mature wheat kernel (*Triticum aestivum* L.). *Journal of Proteome Research*, 9, 3299-3310.
32. Barichello, V., Yada, R. Y., Coffin, R. H., & Stanley, D. W. (1990). Low temperature sweetening in susceptible and resistant potatoes: starch structure and composition. *Journal of Food Science*, 54, 1054–1059.
33. Becker, A., Katzen, F., Pühler, A., Ielpi, L. (1998). Xanthan gum biosynthesis and application: a biochemical/genetic perspective. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 50, 145-152.
34. Belitz, H. D., Grosch, W. and Schieberle, P. (2009). *Food Chemistry*, Springer: Berlin-Heidelberg.
35. BeMiller, J. N., Huber, K. C. (2015). Physical Modification of Food Starch Functionalities. *Annual Review of Food Science and Technology*, 6 (1), 19–69.
36. BeMiller, J. N., Whistler, R.L. (1996). Food Chemistry, Ch. 4, O.R. Fennema (ed.), 3<sup>rd</sup> ed., New York: Marcel Dekke, Inc., 158-223.
37. Beneke, C., Viljoen, A., Hamman, J. (2009). Polymeric plant-derived excipients in drug delivery. *Molecules*, 14, 2602–2620.
38. Beninger, C. W., Hosfield, G. L. (2003). Antioxidant activity of extracts, condensed tannin fractions, and pure flavonoids from *Phaseolus vulgaris* L. Seed coat color genotypes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(27), 7879–7883.
39. Bentley, J. P. (2004). Principles of Measurement Systems. 4<sup>th</sup> edition.
40. Berg, M. J., Tymoczko, L. J., Stryer, L. (2002). Biochemistry, 5th edition.
41. Bergenstahl, B., Fogler, S., Stenius, P. (1988). In: Phillips, G. O., Wedlock, D. J., Williams, P. A. (Eds.), The Influence of Gums on the Stability of Dispersions. *Gums and Stabilizers for the Food Industry*, IRL Press, Oxford, 285–293.
42. Bergthaller, W., Witt, W., Goldau, H. P. (1999). Potato starch technology. *Starke (Starch)*, 51, 235-242.

43. Bertoft, E. (2018). Analyzing Starch Molecular Structure. *Starch in Food*, 97–149.
44. Bixler, H. (1994). The carrageenan connection IV. *British Food Journal*, 96, 12–17.
45. Bober, U. (1998). Oxidativer Abbau aromatischer Verbindungen durch Ultraschall in wabriger Losung am Beispiel von Phenol, 3 Nitrophenol, 1,3-Dinitrobenzol und 2,4 Dinitrobenzol (in German). *Wissenschaftlich Berichte Forschungszentrum Karlsruhe—Technik und Umwelt*.
46. Boger, D. V., Tiu, C. (1974). Rheological properties of food products and their use in the design of flow systems. *Food Technology*, Australia, 26, 325–335.
47. Born, K., Langendorff, V., Boulenguer, P., (2002). Xanthan. In: Steinbüchel, A., Vandamme, E. J., De Baets, S. Biopolymers. *Weinheim: Wiley-VCH*, 5, 259-291.
48. Boye, J., Zare, F., Pletch. A. (2010). Pulse proteins: Processing, characterization, functional properties and applications in food and feed. *Food Research International*, 43 (2), 414–431.
49. Brown, W. H., Poon, T. (2005). Introduction to organic chemistry (3rd edition). *John Wiley & Sons, Inc.*
50. Brunt, K., Keizer-Zinsmeester, J., Cazemier, J., Yntema, P. (2002). Potato and starch quality in relation to variety, growing location and year. In: 15th Triennial Conference of the EAPR. Supplement I. *Abstracts of Papers and Posters*, Hamburg.
51. Bryant, C. M., McClements. D. J., (1998). Molecular basis of protein functionality with special consideration of cold-set gels derived from heat-denatured whey. *Trends in Food Science & Technology*, 9 (4), 143–51.
52. Buffo, R. A., Reineccius, G. A., Oehlert, G. W. (2001). Factors affecting the emulsifying and rheological properties of gum acacia in beverage emulsions. *Food Hydrocolloids*, 15, 53-66.
53. Buwalda, P. L. (2014). Formulating gelatin free products. In: Dar, Y. L., Light, J. M. (Eds.), *Food Texture Design and Optimization*. *Wiley Blackwell*, Chichester, UK.
54. Cains, P. W., Martin, P. D., Price, C. J. (1998). The use of ultrasound in industrial chemical synthesis and crystallization. 1. Applications to synthetic chemistry. *Organic Process Research and Development*, 1, 234–248.



55. Cao, X., Wen, H., Li, C., Gu, Z. (2009). Differences in functional properties and biochemical characteristics of congenetic rice proteins. *Journal of Cereal Science*, 50, 184-189.
56. Capron, I., Alexandre, S., Muller, G. (1998). An atomic force microscopy study of the molecular organization of xanthan. *Polymer*, 39, 5725-5730.
57. Capuano, E., Oliviero, T., Fogliano, V., Pellegrini, N. (2016). Role of the food matrix and digestion on calculation of the actual energy content of food. *Nutrition Reviews*, 76, 274–289.
58. Cartwright, J. (2021). Solid, liquid, gas ... and beyond. *New Scientist*, 251, 40-45.
59. Casas, J. A., Mohedano, A. F., Garcia-Ochoa, F. (2000). Viscosity of guar gum and xanthan/guar gum mixture solutions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 1722–1727.
60. Casas, J. A., Santos, V. E., García-Ochoa, F. (2000). Xanthan gum production under several operational conditions: molecular structure and rheological properties. *Enzyme and Microbial Technology*, 26, 282-291.
61. Castell-Ferez, M. E., Steffe, J. E., Moreira, R. G. (1991). Simple determination of power law flow curves using a paddle type mixer viscosimeter. *Journal of Texture Studies*, 22, 303-316.
62. Chanamai, R., McClements, D.J., (2001). Depletion flocculation of beverage emulsions by gum arabic and modified starch. *Journal of Food Science*. 66, 457–463.
63. Chanamai, R., McClements, D. J. (2002). Comparison of gum arabic, modified starch, and whey protein isolate as emulsifiers: influence of pH, CaCl<sub>2</sub> and temperature. *Journal of Food Science*, 67, 120–125.
64. Chandi, G. K., Sogi, D. S. (2007). Functional properties of rice bran protein concentrates. *Journal of Food Engineering*, 79, 592-597.
65. Charoensuk, D., Wilailuk, C., & Wanlop, C. (2014). Effect of high intensity ultrasound on physicochemical and functional properties of whey protein isolate and mung bean protein isolate. In *The 26th Annual Meeting of the Thai Society for Biotechnology and International Conference*, 394–401.
66. Chen, J., Lolivret, L., (2011). The determining role of bolus rheology in triggering a

swallow. *Food Hydrocolloids*, 25, 325–332.

67. Chen, J., Rosenthal, A. (2015). Food texture and structure. *Modifying Food Texture*, 3–24.

68. Chen, L. (2015). Emulsifiers as food texture modifiers. *Modifying Food Texture*, 27–49.

69. Chen, Y., Liao, M. L., Dustan, D. E. (2002). The rheology of  $K^+$  -  $\kappa$ -carrageenan as a weak gel. *Carbohydrate Polymers*, 50 (2), 109-116.

70. Chevalier, F., Chobert, J. M., Popineau, Y., et al. (2001). Improvement of functional properties of b-lactoglobulin glycosylated through Maillard reaction is related to the nature of the sugar. *International Dairy Journal*, 11, 145–152.

71. Childs, N. W. (2004). Production and utilization of rice. In E. T. Champagne (Ed.), *Rice: Chemistry and technology* (3rd ed., pp. 1e23). St. Paul, MN: American Association of Cereal Chemists.

72. Churms, S. C., Merrifield, E. H., Stephen, A. M. (1983). Some new aspects of the molecular structure of Acacia senegal gum (gum arabic). *Carbohydrate Research*, 123(2), 267–279.

73. Collar, C., Armero, E. (2019). Lipid composition and dynamics during breadmaking in heat-moisture-treated associated matrices. *European Food Research and Technology*, 245(11), 2413–2424.

74. Copeland, L., Blazek, J., Salman, H., Tang, M. C. (2009). Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids*, 23(6), 1527-1534.

75. Cornford, S. J., Parkinson, T. L., and Robb, J. (1969). Rheological characteristics of processed whole egg. *Journal of Food Technology*, 4, 353–361.

76. Costa, G. E. D., Queiroz-Monici, K. D. S., Reis, S. M. P. M., de Oliveira. A. C. (2006). Chemical composition, dietary fibre and resistant starch contents of raw and cooked pea, common bean, chickpea and lentil legumes. *Food Chemistry*, 94, 327–330.

77. Cui, Z., Chen, Y., Kong, X., Zhang, C., Hua, Y. (2014). Emulsifying properties and oil/water (o/w) interface adsorption behavior of heated soy proteins: Effects of heating concentration, homogenizer rotating speed, and salt addition level. *Journal of Agricultural and*

*Food Chemistry*, 62(7), 1634–1642.

78. Dahl, W. J., L., Foster, M., Tyler, R. T. (2012). Review of the health benefits of peas (*Pisum sativum* L.). *British Journal of Nutrition*, 108 (S1), S3–S10.
79. Dai, Z., Yin, Y., Wang, Z. (2009). Starch granule size distribution from seven wheat cultivars under different water regimes. *Cereal Chemistry*, 86, 82-87.
80. Damodaran, S. (1994). Structure-function relationship of food proteins. In N. S. Hettiarachchy, & G. R. Ziegler (Eds.), *Protein functionality in food systems* (pp. 1-37). New York, NY: Marcel Dekker, Inc.
81. Damodaran, S. (2005). Protein stabilization of emulsions and foams. *Journal of Food Science*, 70 (3), R54–R66.
82. Davis, P., Williams, S. (1998). Protein modification by thermal processing. *Allergy*, 53, 102–105.
83. Debet, M. R., Gidley, M. J. (2006). Three classes of starch granule swelling: influence of surface proteins and lipids. *Carbohydrate Polymers*, 64, 452-465.
84. Degrois, M., Gallant, D., Baldo, P., & Guilbot, A. (1974). The effects of ultrasound on starch grains. *Ultrasonics*, 12(3), 129–131.
85. Demos, B. P., Forrest, J. C., Grant, A. L., Judge, M. D., Chen, L. F. J. (1994). *Muscle Foods*, 5, 407.
86. Derbyshire, E., Wright, D. J., Boulter, D. (1976). Legumin and vicilin, storage proteins of legume seeds. *Phytochemistry*, 15(1), 3–24.
87. De Vries, J. (2004). Hydrocolloid gelling agents and their applications. In: Philips, G. O., Williams, P. A., editors. *Gums and stabilizers for the food industry*, 12. Oxford: RSC Pub, 22–30.
88. De Vuyst, L., Vermeire, A. (1994). Use of industrial medium components for xanthan production by *Xanthomonas campestris*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 42(2/3), 187-191.
89. Dickinson, E. (2003). Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of

dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, 17, 25-39.

90. Dickinson, E. (2010). Flocculation of protein-stabilized oil-in-water emulsions. *Colloids and Surfaces. B: Biointerfaces*, 81, 130–140.
91. Dickinson, E., Galazka, V. B., Anderson, D. M. W. (1991). Emulsifying behaviour of gum arabic. Part 1: Effect of the nature of the oil phase on the emulsion droplet-size distribution. *Carbohydrate Polymers*, 14(4), 373–383.
92. Donald, A. (2004). Understanding starch structure and functionality. In: Eliasson, A.-C. (Ed.), *Starch in Food: Structure, Function and Applications*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 156-184.
93. Dolan, K. D., Steffe, J. R. (1990). Modeling rheological behaviour of gelatinizing starch solutions using mixer viscosimetry data. *Journal of Texture Studies*, 21, 265-294.
94. Dror, Y., Cohen, Y., Yerushalmi-Rozen, R. (2006.) Structure of gum arabic in aqueous solution. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44, 3265–3271.
95. Ducel, V., Richard, J., Popineau, Y., Boury. F. (2004). Adsorption kinetics and rheological interfacial properties of plant proteins at the oil-water interface. *Biomacromolecules*, 5 (6), 2088–2093.
96. Duke, J. A. (1981). *Handbook of Legumes of World Economic Importance*. New York, USA: Plenum Press.
97. Dundar, E., Turan, Y., Blaurock, A. E. (2009). Large-scale structure of wheat, rice and potato starch revealed by ultra-small angle X-ray diffraction. *International Journal of Biological Macromolecules*, 45, 206-212.
98. Duxbury, D. D. (1989). Modified starch functionalities—no chemicals or enzymes. *Food Processing*, 50 , 35–37.
99. Eggum, B. O. (1979). The nutritional value of rice in comparison with other cereals. *In Proceedings of the workshop on chemical aspects of rice grain quality* (pp. 91-111). Los Banos, Laguana, Philippines: International Rice Research Institute.
100. Ehsanzamir, S. (2018). Gelation of faba bean protein isolates: effect of ionic strength, pH

and extraction procedure. *Faculty of Natural Resources and Agricultural Sciences*.

101. Eidam, D., Kulicke, W. M., Kuhn, K., Stute, R. (1995). Formation of Maize Starch Gels Selectively Regulated by the Addition of Hydrocolloids. *Starch - Stärke*, 47(10), 378-384.
102. Eliasson, A. C. (1986). Viscoelastic behaviour during the gelatinization of starch I. Comparison of wheat, maize, potato and waxy - barley starches. *Journal of texture studies*, 17(3), 253-265.
103. Eliasson, A. C., Ljunger, G. (1988). Interactions between amylopectin and lipid additives during retrogradation in a model system. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 44, 353-361.
104. Ellis, R. P., Cochrane, M. P., Dale, M. F. B., Duffus, C. M., Lynn, A., Morrison, I. M., Prentice, R. D. M., Swanston, J. S., Tiller, S. A. (1998). Starch production and industrial use. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 77, 289-311.
105. <https://en.wikipedia.org/wiki>
106. Engmann, J., Servais, C., Burbidge, A. (2005). Squeeze flow theory and application, to rheometry: A review. *Journal of non-newtonian fluid mechanisms*, 132, 1-27.
107. Evans, I. D., Haisman, D. R. (1980). Rheology of gelatinized starch suspensions. *Journal of Texture Studies*, 10, 347-370.
108. Fabian, C., Ju, Y. H. (2011). A review on rice bran protein: Its properties and extraction methods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51, 816-827.
109. Falsafi, S. R., Maghsoudlou, Y., Rostamabadi, H., Rostamabadi, M. M., Hamedi, H., Hosseini, S. M. H. (2019). Preparation of physically modified oat starch with different sonication treatments. *Food Hydrocolloids*, 89, 311-320.
110. FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations (2004). *FAOSTAT Statistics Database-Agriculture*, Rome, Italy. Available from [www.fao.org](http://www.fao.org).
111. FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations (1990). JECFA specifications for identity and purity of certain food additives. *Food and Nutrition Paper*, 49 (23), Rome. Available from [www.fao.org](http://www.fao.org).

112. Ferrero, C., Martino, M. N., Zaritzky, N. E. (1993). Effect of freezing rate and xanthan gum on the properties of corn starch and wheat flour pastes. *International Journal of Food Science & Technology*, 28(5), 481–498.
113. Ferry, J. D. (1980). Viscoelastic properties of polymers. *John Wiley, New York*.
114. Floros, J. D., Liang, H. (1994). Acoustically assisted diffusion through membranes and Biomaterials. *Food Technology*, 48, 79–84.
115. Fortuna, T., Juszczak, L., Kujawski, M., Pałasin'ski, M. (2000). Porosity of starch granules and their susceptibility to the action of bacterial  $\alpha$ -amylase (in Polish). *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej, Cracow*, 367, 51–64
116. Fredriksson, H., Silverio, J., Andersson, R., Eliasson, A. C., Aman, P. (1998). The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. *Carbohydrate Polymers*, 35, 119-134.
117. Fu, Z., Che, L., Li, D., Wang, L., Adhikari, B. (2016). Effect of partially gelatinized corn starch on the rheological properties of wheat dough. *LWT Journal of Food Science and Technology*, 66, 324–331.
118. Funami, T. (2011). Next target for food hydrocolloid studies: Texture design of foods using hydrocolloid technology. *Food Hydrocolloids*, 25(8), 1904-1911
119. Funami, T., Nakauma, M., Noda, S., Ishihara, S., Asai, I., Inouchi, N., Nishinari, K. (2008). Effects of some anionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation behaviors of wheat starch: Soybean-soluble polysaccharide and gum arabic. *Food Hydrocolloids*, 22(8), 1528–1540.
120. Galazka, V. B., Dickinson, E., Ledward, D. A. (1999). Emulsifying behaviour of 11S globulin *Vicia faba* in mixtures with sulphated polysaccharides: comparison of thermal and high-pressure treatments. *Food Hydrocolloids*, 13, 425–435
121. Gallant, D., Degrois, M., Sterling, C., Guilbot, A. (1972). Microscopic effects of ultrasound on the structure of potato starch. *Die Starke*, 24(4), 116–123.
122. Gallant, D. J., Bouchet, B., Baldwin, P. M. (1997). Microscopy of starch: evidence of a

new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers*, 32, 177–191.

123. Gaquere-Parker, A., Taylor, T., Hutson, R., Rizzo, A., Folds, A., Crittenden, S., ... Arruda, A. (2018). Low frequency ultrasonic-assisted hydrolysis of starch in the presence of  $\alpha$ -amylase. *Ultrasonics Sonochemistry*, 41, 404–409.

124. García-Ochoa, F., Santos, V.E., Casas, J.A., Gómez, E. (2000). Xanthan gum: production, recovery and properties. *Biotechnology Advances*, 18, 549-579.

125. Gastanaduy, A., Cordano, A., Graham, G. G. (1990). Acceptability, tolerance, and nutritional value of a rice-based infant formula. *Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition*, 11, 240-246.

126. Gerardo, C. E. (2017). In vitro digestibility of ultrasound-treated corn starch.

127. Gerits, L. R., Pereyt, B., Delcour, J. A. (2015). Wheat starch swelling, gelatinization and pasting: effects of enzymatic modification of wheat endogenous lipids. *LWT - Food Science and Technology*, 63 (1), 361-366.

128. Gibert, O., Giraldo, A., Ucle's-Santos, J.-R., Sa'nchez, T., Ferná'ndez, A., Bohuon, P., Reynes, M., Gonza'lez, A., Pain, J.-P., Dufour, D. (2010). A kinetic approach to textural changes of different banana genotypes (*Musa* sp.) cooked in boiling water in relation to starch gelatinization. *Journal of Food Engineering*, 98 (4), 471–479.

129. Glicksman, M. (1982). *Food Hydrocolloids*, 2nd edition. CRC Press, 1, 4-5.

130. Goesaert, H., Slade, L., Levine, H., Delcour, J.A. (2009). Amylases and bread firming - an integrated view. *Journal of Cereal Science*, 50, 345-352.

131. Goodrum, L. J., Patel, A., Leykam, J. F., & Kieliszewski, M. J. (2000). Gum arabic glycoprotein contains glycomodules of both extensin and arabinogalactan-glycoproteins. *Phytochemistry*, 54(1), 99–106.

132. Grand View Research 2015. Pea protein market by type (isolates, concentrates, textured), application, textured pea protein by form (dry, wet), by region - global trends and forecast to 2020.

133. Gruber, P., Becker, W. M., Hofmann, T. (2005). Influence of the maillard reaction on the allergenicity of rAra h2, a recombinant major allergen from peanut (*arachis hypogaea*), its major

epitopes, and peanut agglutinin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (6), 2289–2296.

134. Guo, M. Q., Hu, X., Wang, C., Ai, L. (2017). Polysaccharides: Structure and Solubility. *Solubility of Polysaccharides*, 2, 8-21.

135. Han, J., Janz, J. A. M., Gerlat, M. (2010). Development of gluten-free cracker snacks using pulse flours and fractions. *Food Research International*, 43 (2), 627–633.

136. Hamada, J. S. (1997). Characterization of protein fractions of rice bran to devise effective methods of protein solubilization. *Cereal Chemistry*, 74, 662-668.

137. Harrod, M. (1989). Time-dependent flow behaviour of starch pastes, with food process applications. *Journal of Food Process Engineering*, 11, 297-309.

138. Hart, B. (1988). Fixing formulations. *Food Processing (UK)*, 57(1), 15-16, 21.

139. Heldman, D. R., Lund, D. B., Sabliov, C. (Eds.). (2018). *Handbook of food engineering*. CRC press.

140. Helm, R. M., Burks, A. W. (1996). Hypoallergenicity of rice protein. *Cereal Foods World*, 41, 839-843.

141. Henning, T., Mothes, R., Dudek, S., Krause, J. P., Schwenke, K. D. (1997). Structural and functional changes of faba bean legumin during super-limited tryptic hydrolysis. *Food/Nahrung*, 41 (2), 81–86.

142. Higuera-Barraza, O., Del Toro-Sanchez, C., Ruiz-Cruz, S., Márquez-Ríos, E. (2016). Effects of high-energy ultrasound on the functional properties of proteins. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31, 558–562.

143. Hodge, J. E., Osman, E. M. (1976). Carbohydrates. In *Principles of Food Science, Part I, Food Chemistry* (edited by Fennema, O. R.), 41-138. *New York: Marcel Dekker, Inc.*

144. Hoover, R. (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers*, 45, 253-267.

145. Hove, E. L., King, S., Hill, G. D. (1978). Composition, protein quality, and toxins of seeds of the grain legumes *Glycine max*, *Lupinus spp.*, *Phaseolus spp.*, *Pisum sativum*, and *Vicia faba*.



146. Howes, F. N. (1949). Vegetables gums and resins. *Chronica Botanica*, Waltham, Mass..
147. Huang, Q., Li, L., Fu, X. (2007). Ultrasound effects on the structure and chemical reactivity of cornstarch granules. *Starch/Stärke*, 59, 371–378.
148. Iida, Y., Tuziuti, T., Yasui, K., Towata, A., Kozuka, T. (2008). Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 9 (2), 140–146.
149. Islam, A. M., Phillips, G. O., Sljivo, A., Snowden, M. J., Willians, P. A. (1997). A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum Arabic. *Food Hydrocolloids*, 11, 493–505.
150. Jambrak, A. R., Herceg, Z., Subaric, D., Babic, J., Brncic, M., Brncic, S. R., Bosiljkov, T., Cvek, D., Tripalo, B., Gelo, J. (2010). Ultrasound effect on physical properties of corn starch, *Carbohydrate Polymers*, 79, 91-100.
151. Jane, J., Chen, Y. Y., Lee, L. F., Mcpherson, A .E., Wong, K. S., Radosavljevic, M., Kasemsuwan, T. (1999). Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. *Cereal Chemistry*, 76, 629-637.
152. Jansson, P. E., Kenne, L., Lindberg, E. B. (1977). *Carbohydrate Research*, 45, 275-282.
153. Jambrak, A. R., Herceg, Z., Subaric, D., Babic, J., Brncic, M., Brncic, S. R., et al. (2010). Ultrasound effect on physical properties of corn starch. *Carbohydrate Polymers*, 79, 91-100.
154. Jeanes, A. R., Pittsley, I. E., Samtis, F.R. (1961). Polysaccharide B-1459: a new hydrocolloid polyelectrolyte produced from glucose by bacterial fermentation. *Journal of Applied Polymer Science*, 5, 519-26.
155. Jenkins, P. J., Cameron, R. E., Donald, A. M. (1993). A universal feature in the structure of starch granules from different botanical sources. *Starch*, 45, 417–420.
156. Jeronimidis, G. (1991). Mechanical and fracture properties of cellular and fibrous materials. In: Vincent, J.F.V., Lillford, P.J. (Eds.), Feeding and the Texture of Food. *Society of Experimental Biology Seminar Series*, 44. Cambridge University Press, Cambridge.

157. Jiamyangyuen, S., Srijesdaruk, V., Harper, W. J. (2005). Extraction of rice bran protein concentrate and its application in bread. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 27, 55-64.
158. Jiang, L., Wang, J., Li, Y., Wang, Z., Liang, J., Wang, R., ... Zhang, M. (2014). Effects of ultrasound on the structure and physical properties of black bean protein isolates. *Food Research International*, 62, 595–601.
159. Jin, W., Song, R., Xu, W., Wang, Y., Li, J., Shah, B. R., Li, Y., Li, B. (2015). Analysis of deacetylated konjac glucomannan and xanthan gum phase separation by film forming. *Food Hydrocolloids*, 48, 320-326.
160. Jiménez-Munoz, L. M., Tavares, G. M., Corredig, M. (2021). Design future foods using plant protein blends for best nutritional and technological functionality. *Trends in Food Science & Technology*, 113, 139–150.
161. Joly, G., Anderstein, B. (2009). Starches. *Ingredients in Meat Products: Properties, Functionality and Applications*. Springer Science + Business Media, LLC.
162. Jovanovich, G., Anon, M. C. (1999). Amylose-lipid complex dissociation. A study of the kinetic parameters. *Biopolymers*, 49(1), 81–89.
163. Ju, Z. Y., Hettiarachchy, N. S., Rath, N. (2001). Extraction, denaturation and hydrophobic properties of rice flour proteins. *Journal of Food Science*, 66, 229-232.
164. Jurga, R. (2000). Przetworstwo zboz. *WNT, Warszawa*, 17-35.
165. Karaca, A. C., Low, N., Nickerson. M. (2011). Emulsifying properties of chickpea, faba bean, lentil and pea proteins produced by isoelectric precipitation and salt extraction. *Food Research International*, 44 (9), 2742–2750.
166. Karama, M. M. (2002). Gum Arabic Marketing Issues: Marketing Model, Buffer-Stocking, Processing and Financing International workshop on Promotion of Gum Arabic Production Processing & Marketing.
167. Karaye, I. U., Aliero, A. A., Muhammad, S., Bilbis, L. S. (2013). Evaluation of Nutrient and Anti-nutrient Contents of Selected Nigerian Cucurbits Seeds. *RJPBCS*; 4: 137.

168. Kardos, N., Luche, J. L. (2001). Sonochemistry of carbohydrate compounds. *Carbohydrate Research*, 332, 115–131.
169. Karim, A. A., Norziah, M. H., Seow, C. C. (2000). Methods for the study of starch retrogradation. *Food Chemistry*, 71, 9–36.
170. Kavanagh, G., Ross-Murphy, S. B. (1998). Rheological characterization of polymer gels. *Progress in Polymer Science*, 23 (3), 533-562.
171. Kasemsuwan, T., Bailey, T., Jane, J. (1998). Preparation of clear noodles with mixtures of tapioca and high-amylose starches. *Carbohydrate Polymers*, 36, 301-312.
172. Kaur, S., Kaur, A., Singh, N., & Sodhi, N. S. (2013). Effect of shearing on functional properties of starches isolated from Indian kidney beans. *Starch - Stärke*, 65(9-10), 808–813.
173. Kennedy, J. F., Phillips, G. O., Williams, P. O. (2012). Gum Arabic: Overview. *RSC Publishing*, 5, 177-218.
174. Kenyon, M. M.. In: Risck, S. J., (1995). Reineccius GA, eds. *Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients*. 590: ACS Symposium Series, 42.
175. Keerati-u-rai, M., Corredig, M. (2009). Heat-induced changes in oil-in-water emulsions stabilized with soy protein isolate. *Food Hydrocolloids*, 23(8), 2141–2148.
176. Kim, J. O., Kim, W. S., Shin, M. S. (1997). A comparative study on retrogradation of rice starch gels by DSC, X-ray and alpha-amylase methods. *Starch-Starke*, 49, 71-75.
177. Kim, K. S., Cho, S. H. (2000). Process for preparing low molecular polysaccharide and oligosaccharide thereof by photochemical or ultrasonic degradation of polysaccharides. *KR Patent No. 2000012173* (Abstr.)
178. Kinsella, J. E. (1979). Functional properties of soy proteins. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 56, 242-258.
179. Klucinec, J. D., Thompson, D. B. (1999). Amylose and amylopectin interact in retrogradation of dispersed high-amylose starches. *Cereal Chemistry*, 76, 282-291.
180. Kovacs, P., Kang, K. S. (1977). Xanthan gum. *Food Colloids* (ed. H.P. Graham), AVI

Publishing, Westport, CT, 500-521.

181. Kramer, A., Twigg, B. A. (1970). *Quality Control for the Food Industry*, Vol. 1. AVI, Westport, Conn.

182. Krempel, M., Griffin, K., & Khouryieh, H. (2019). Hydrocolloids as Emulsifiers and Stabilizers in Beverage Preservation. *Preservatives and Preservation Approaches in Beverages*, 427–465.

183. Krueger, B. R., Knutson, C. A., Inglett, G. E., & Walker, C. E. (1987). A differential scanning calorimetry study on the effect of annealing on gelatinization behaviour of corn starch. *Journal of Food Science*, 52, 715–718.

184. Lal Dar, Y., Light, J. (2014). Introduction. In: Lal Dar, Y., Light, J. (Eds.), *Food Texture Design and Optimization*. John Wiley & Sons, Ltd., UK, 1–19.

185. Langton, M., Ehsanzamir, S., Karkehabadi, S., Feng, X., Johansson, M., & Johansson, D. P. (2019). Gelation of faba bean proteins - Effect of extraction method, pH and NaCl. *Food Hydrocolloids*, 13, 105622.

186. Lee, M. H., Baek, M. H., Cha, D. S., Park, H. J., Lim, S. T. (2002). Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums. *Food hydrocolloids*, 16(4), 345-352.

187. Leonidas, D. (2015). *Carbohydrates*. Department of Biochemistry and Biotechnology, University of Thessaly.

188. Legrand, J., Gueguen, J., Berot, S., Popineau, Y., Nouri, L. (1997). Acetylation of pea isolate in a torus microreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 53 (4), 409–414.

189. Lepoint, T., Lepoint-Mullie, F. (1998). In *Synthetic Organic Sonochemistry*, Luche, J. L., Ed. Theoretical bases. Plenum: New York, 1–49.

190. Li, J. B., Li, L., Chen, L., Li, B., Fu, X. Q. (2006). Rheological properties of potato starch pastes treated with ultrasound. *Huanan Ligong Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 34:90 (Abstr.).

191. Li, L., Lin, J. Y., Li, J. B., Chen, L., Li, B., Li, X. X. (2008a). Effect of ultrasonic treatment on gel properties of potato starch paste. *Huanan Ligong Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 36:63

(Abstr.).

192. Li, L., Yuan, T. Z., Setia, R., Raja, R. B., Zhang, B., Ai, Y. (2019). Characteristics of pea, lentil and faba bean starches isolated from air-classified flours in comparison with commercial starches. *Food Chemistry*, 276, 599–607.
193. Li, N. Cai, Z. Guo, Y. Xu, T. Qiao, D. Zhang, B. Zhao, S. Huang, Q. Niu, M. Jia, C. Lin, L. Lin, Q. (2019b). Hierarchical structure and slowly digestible features of rice starch following microwave cooking with storage, *Food Chemistry*, 295, 475-483.
194. Li, X., Luo, S., Hou, Y., Liu, Y., Hu, X., Liu, C. (2020). Effect of triglyceride on complexation between starch and fatty acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 155, 1069–1074.
195. Li, W. Y., Yan, S. H., Yin, Y. P., Li, Y., Liang, T. B., Gu, F., Dai, Z. M., Wang, Z. L. (2008). Comparison of starch granule size distribution between hard and soft wheat cultivars in eastern China. *Agricultural Sciences in China*, 7, 907-914.
196. Li, Z., Liu, W., Gu, Z., Li, C., Hong, Y., Cheng, L. (2015). The effect of starch concentration on the gelatinization and liquefaction of corn starch. *Food Hydrocolloids*, 48, 189–196.
197. Lim, S. T., Kasemsuwan, T., Jane, J. (1994). Characterization of phosphorus in starch by P-31-nuclear magnetic-resonance spectroscopy. *Cereal Chemistry*, 71, 488-493.
198. Liu, H., Yu, L., Xie, F., Chen, L. (2006). Gelatinization of cornstarch with different amylose/amylopectin content. *Carbohydrate polymers*, 65(3), 357-363.
199. Liu, W. C., Halley, P. J., Gilbert, R. G. (2010). Mechanism of degradation of starch, a highly branched polymer, during extrusion. *Macromolecules*, 43, 2855–2864.
200. Liu, Y., Xuexia, W., Hou, W., Li, P., Sha, W., Tian, Y. (2017). Structure and function of seed storage proteins in faba bean (*Vicia faba* L.). *3 Biotech*, 7(74), 1–14.
201. Liute, D., Liute, D. (1997). Effect of ultrasound on rheological properties of starch-based sizes. *Industria Textila*, 48:100 (Abstr.).
202. Lougovois, V. (2020). Structure and Functions of Food Ingredients – Polysaccharides.

Master's Degree Program: Innovation, Quality and Food Safety.

203. Lu, Z. X., He, J. F., Zhang, Y. C., Bing, D. J. (2019). Composition, physicochemical properties of pea protein and its application in functional foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1–13.
204. Lundqvist, J., Barron, J., Berndes, G., Berntell, A., Falkenmark, M., Karlberg, L., et al. (2007). Scenarios of economic growth and resource demand (Vol. 1). *Swedish Environmental Advisory Council*.
205. Luo, Z., Fu, X., He, X., Luo, F., Gao, Q., Yu, S. (2008). Effect of ultrasonic treatment on the physicochemical properties of maize starches differing in amylose content. *Starch-Starke*, 60, 646-653.
206. Madsen, M. H., Christensen, D. H. (1996). Changes in viscosity properties of potato starch during growth. *Starch*, 48, 245–249.
207. Mann, J., Schiedt, B., Baumann, A., Conde-Petit, B., Vilgis, T. A. (2014). Effect of heat treatment on wheat dough rheology and wheat protein solubility. *Food Science and Technology International*, 20(5), 341–351.
208. Mandala, I. G. (2012). Viscoelastic properties of starch and non-starch thickeners in simple mixtures or model food. Viscoelasticity – From Theory to Biological applications. *Intech open science*, 10, 217-236.
209. Mandala, I. G., Michon, C., Launay, B. (2004). Phase and rheological behaviors of xanthan/amylose and xanthan/starch mixed systems. *Carbohydrate Polymers*, 58, 285–292.
210. Marcotte, M., Taherian, A. R., Ramaswamy, H. S., (2001). Evaluation of rheological properties of selected salt enriched food hydrocolloids. *Journal of Food Engineering*, 48 (2), 157–167.
211. Martin, A. H., Goff, H. D., Smith, A., Dalgleish, D. G. (2006). Immobilization of casein micelles for probing their structure and interactions with polysaccharides using scanning electron microscopy (SEM). *Food Hydrocolloids*, 20 (6), 817–824.
212. Mason, T. J., Cordmas, E. D. (1996). Ultrasonic intensification of chemical processing and

- related operations—a review. *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, 74 (A), 511–516.
213. Mason, T. J., Paniwnyk, L., Lorimer, J. P. (1993). The uses of ultrasound in food technology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 3, 253–260.
214. Mason W. R. (2009). Starch use in foods. *Starch: Chemistry and Technology*, 3<sup>rd</sup> ed., 745–795.
215. McCarthy, N. A., Kennedy, D., Hogan, S. A., Kelly, P. M., Thapa, K., Murphy, K. M., Fenelon, M. A. (2016). Emulsification properties of pea protein isolate using homogenization, microfluidization and ultrasonication. *Food Research International*, 89, 415–421.
216. McCarty, M. F. (1999). Vegan proteins may reduce risk of cancer, obesity, and cardiovascular disease by promoting increased glucagon activity. *Medical Hypotheses*, 53 (6), 459–485.
217. McClements, D. J. (2004). Protein-stabilized emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 9, 305–313.
218. McNamee, B. F., O’Riordan, E. D., O’sullivan, M. (1998). Emulsification and microencapsulation properties of gum arabic. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 46, 4551–4555.
219. Meehan, J. J. (1952). Method for selective sterilization of food products: Google Patents.
220. Melton, L. D., Mindt, L., Rees, D. A. et al. (1976). Covalent structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*: evidence from partial hydrolysis studies. *Carbohydrate Research*, 46, 245.
221. Meng, Y. C., Sun, M. H., Fang, S., Chen, J., Li, Y. H. (2014). Effect of sucrose fatty acid esters on pasting, rheological properties and freeze–thaw stability of rice flour. *Food Hydrocolloids*, 40, 64–70.
222. Mezger, T. G. (2006). The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers. *Vincentz Network GmbH & Co KG*.
223. Mohamed, A. M., Osman, M. H., Smaoui, H., Mohd Ariffin, M. A. (2018). Durability and

microstructure properties of concrete with arabic gum biopolymer admixture. *Advances in Civil Engineering*, 1-9.

224. Mohammad Amini, A., Razavi, S. M. A., Mortazavi, S. A. (2015). Morphological, physicochemical, and viscoelastic properties of sonicated corn starch. *Carbohydrate Polymers*, 122, 282–292.

225. Moore C. O., Tuschoff, J. V., Hastings, C. W., Shanefelt, R. V. (1984). In: Whistler, R. L., BeMiller, J. N., Paschall, E.F., eds. *Starch: Chemistry and Technology*. 2nd ed. New York, NY: Academic Press, 575.

226. Morris, E. R. (1977). Molecular origin of xanthan solution properties. In *Extracellular Microbial Polysaccharides*, eds. P. A. Sandford and A. Laskin. ACS symposium series no. 45, American Chemical Society, Washington, DC, 81-89.

227. Morris, E. R. (1990). Mixed polymer gels, In *Food Gels*, Harris, P., 291-359, Elsevier Science Publishing Co., Inc., London.

228. Morrison, W. R. (1995). Starch lipids and how they relate to starch granule structure and functionality. *Cereal Foods World*, 40, 437-446.

229. Multari, S., Stewart, D., Russell, W. R. (2015). Potential of fava bean as future protein supply to partially replace meat intake in the human diet. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 14 (5), 511–522.

230. Munson, Young, Okiishi, (2016). *Μηχανική Ρευστών*, 8th ed. Τζιόλα.

231. Muthayya, S., Sugimoto, J. D., Montgomery, S., Maberly, G. F. (2014). An overview of global rice production, supply, trade, and consumption. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1324, 7-14.

232. Nakauma, M., Funami, T., Noda, S., et al. (2008). Comparison of sugar beet pectin, soybean soluble polysaccharide, and gum arabic as food emulsifier. 1. Effect of concentration, pH, and salts on the emulsifying properties. *Food Hydrocolloids*, 22, 1254–1267.

233. Nasar-Abbas, S. M., Siddique, K. H. M., Plummer, J. A., White, P. F., Harris, D., Dods, K., D'Antuono, M. (2009). Faba bean (*Vicia faba* L.) seeds darken rapidly and phenolic content



falls when stored at higher temperature, moisture and light intensity. *LWT - Food Science and Technology*, 42(10), 1703–1711.

234. Nazari, B., Mohammadifar, M., Shojaee-Aliabadi, S., Mirmoghtadaie, L. (2016). Applications of high intensity ultrasound to modify millet protein concentrate functionality. *International Journal of Nutrition and Food Engineering*, 10(9), 568–571.

235. Nazari, B., Mohammadifar, M. A., Shojaee-Aliabadi, S., Feizollahi, E., Mirmoghtadaie, L. (2018). Effect of ultrasound treatments on functional properties and structure of millet protein concentrate. *Ultrasonics Sonochemistry*, 41, 382–388.

236. Necas, J., Bartosikova, L. (2013). Carrageenan: a review. Necas, J., & Bartosikova, L. (2013). Carrageenan: a review. *Veterinárni Medicína*, 53 (4), 187–205.

237. Nitsch, E. (1993). Preparation of starch degradation products with a narrow molecular-weight distribution. *DE Patent No. 4132701* (Abstr.).

238. Nosworthy, M. G., Tulbek, M. C., House, J. D. (2017). Does the concentration, isolation, or deflavoring of pea, lentil, and faba bean protein alter protein quality? *Cereal Foods World*, 62 (4),139–42.

239. Núñez-Santiago, M. C., Tecante, A., Garnier, C., Doublier, J. L. (2011). Rheology and microstructure of  $\kappa$ -carrageenan under different conformations induced by several concentrations of potassium ion. *Food Hydrocolloids*, 25 (1), 32-41.

240. Nussinovitch, A. (1997). Xanthan gum. *Hydrocolloid Applications: Gum technology in the food and other industries*, 9, 154-164.

241. Nwokolo, E., Sim, J. S. (1987). Nutritional assessment of defatted oil meals of melon (*Colocynthis citrullus* L.) and fluted pumpkin (*Telfaria occidentalis* hook) by chick assay. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 38 (3), 237–246.

242. O’Kane, F. E., Vereijken, J. M., Gruppen, H., van Boekel M. A. J. S. (2005). Gelation behavior of protein isolates extracted from 5 cultivars of *Pisum sativum* L. *Journal of Food Science* 70, 132–137.

243. Oosten, B. J. (1982). Tentative hypothesis to explain how electrolytes affect the

gelatinization temperature of starches in water. *Starke (Starch)*, 34, 233-239.

244. Osborne, T. B. (1924). *The vegetable proteins*. London, UK: Longmans, Green and Co.

245. Osman, E. M.. In: Whistler, R. L., Paschall, E. F. (1967). *Starch: Chemistry and Technology*, Vol. II, Industrial Aspects. New York, NY: Academic Press, 163.

246. O'Sullivan, J., Beevers, J., Park, M., Greenwood, R., & Norton, I. (2015). Comparative assessment of the effect of ultrasound treatment on protein functionality pre- and post-emulsification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.

247. O'Sullivan, J., Murray, B., Flynn, C., & Norton, I. T. (2016). The effect of ultrasound treatment on the structural, physical and emulsifying properties of animal and vegetable proteins. *Food Hydrocolloids*, 53, 141–154.

248. O'Sullivan, J., Park, M., & Beevers, J. (2016b). The effect of ultrasound upon the physicochemical and emulsifying properties of wheat and soy protein isolates. *Journal of Cereal Science*.

249. O'Sullivan, J., Park, M., Beevers, J., Greenwood, R. W., Norton, I. T. (2017). Applications of ultrasound for the functional modification of proteins and nanoemulsion formation: A review. *Food Hydrocolloids*, 71, 299–310.

250. Ottenhof, M.-A., Hill, S. E., & Farhat, I. A. (2005). Comparative Study of the Retrogradation of Intermediate Water Content Waxy Maize, Wheat, and Potato Starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(3), 631–638.

251. Ouellette, R. J., Rawn, J. D. (2015). Carbohydrates. *Principles of Organic Chemistry*, 343–370.

252. Oviatt, H. W., Brant, D. A. (1993). Thermal treatment of semi-dilute xanthan solutions yields weak gels with properties resembling hyaluronic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 15, 3-10.

253. Oviatt, Jr. H. W., Brant, D. A., Sloneker, J. H., Jeanes, A. (1994). Viscoelastic behaviour of thermally treated aqueous xanthan solutions in the semidilute concentration regime. *Macromolecules* (1994), 27, 2402-2408.

254. Padala, S. R., Williams, P. A., Phillips, G. O. (2009). Adsorption of Gum Arabic, Egg White Protein, and Their Mixtures at the Oil–Water Interface in Limonene Oil-in-Water Emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(11), 4964–4973.
255. Park, J. J., Olawuyi, I. F., Lee, W. Y. (2020). Characteristics of low-fat mayonnaise using different modified arrowroot starches as fat replacer. *International Journal of Biological Macromolecules*, 153, 215–223.
256. Parniakov, O., Bals, O., Barba, F. J., Mykhailyk, V., Lebovka, N., Vorobiev, E. (2018). Application of differential scanning calorimetry to estimate quality and nutritional properties of food products. *Critical reviews in food science and nutrition*, 58(3), 362-385.
257. Pastor, M. V., Costell, E., Duran, L. (1994). Effect of viscosity on the detection, recognition and differential thresholds of sucrose and aspartame. *Revista Espanola de Ciencia y Tecnologia de Alimentos*, 34(1), 91-101.
258. Paul, C. (1997). The structure of starch. *Nature*, 389, 338-339.
259. Peng, W., Kong, X., Chen, Y., Zhang, C., Yang, Y., & Hua, Y. (2016). Effects of heat treatment on the emulsifying properties of pea proteins. *Food Hydrocolloids*, 52, 301–310.
260. Pereira, D. M., Valentão, P., Pereira, J. A., Andrade, P. B. (2009). Phenolics: From chemistry to biology. *Molecules*, 14(6), 2202–2211.
261. Pettitt, D. J. (1982). Xanthan gum. *Food Hydrocolloids*, vol. 1 (ed. M. Glicksman), CRC Press, Boca Raton, FL, 127-149.
262. Potter, N. N. (1968). *Food Science*. Westport, CT: Avi Publishing Co..
263. Price, G. J., White, A. J., Clifton, A. A. (1995). The effect of high intensity ultrasound on solid polymers. *Polymer*, 26, 4919–4925.
264. Qi, W., Fong, C., & Lamport, D. T. A. (1991). Gum Arabic Glycoprotein Is a Twisted Hairy Rope: A New Model Based on O-Galactosylhydroxyproline as the Polysaccharide Attachment Site. *Plant Physiology*, 96(3), 848–855.
265. Raguin, A., & Ebenhöh, O. (2017). Design starch: stochastic modeling of starch granule biogenesis. *Biochemical Society Transactions*, 45(4), 885–893.

266. Rahman, M. S. (1999). Food preservation by freezing. In M. S. Rahman (Ed.), *Handbook of Food Preservation*, 259–284. New York: Marcel Dekker.
267. Randall, R. C., Phillips, G. O., Williams, P. A. (1988). The role of the proteinaceous component on the emulsifying properties of gum arabic. *Food Hydrocolloids*, 2(2), 131–140.
268. Rao, M. A. (1977). Rheology of liquid foods — a review. *Journal of Texture Studies*, 8, 135–168.
269. Rao, M. A. (1992). Measurement of Viscoelastic Properties of Fluid and semisolid Foods”, in *Viscoelastic Properties of Food*, Rao, M. A. and Steffe, J. F. (editors), 1-53, Marcel Dekker, New York.
270. Rao, M. A. (1999). *Rheology of Fluid and Semisolid Foods: Principles and Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, p. 433.
271. Rao, M.A. (2003). Phase transitions, food texture and structure. *Texture in Food: Volume 1: Semi-solid Foods*, 2, .3-58.
272. Rao, M. A., Rizvi, S. S. H., Datta A. K. (2014). Rheological properties of fluid foods. *Engineering Properties of Foods*, 3<sup>rd</sup> edition, 41-91.
273. Ratnayake, W. S., Jackson, D. S. (2006). Gelatinization and Solubility of Corn Starch during Heating in Excess Water: New Insights. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(10), 3712–3716.
274. Rattan, N. S., Ramaswamy, H. S. (2014). Comparison of free/bi-axial, fixed axial, end-over-end and static thermal processing effects on process lethality and quality changes in canned potatoes. *LWT Food Science and Technology*, 58 (1), 150–157.
275. Rehman, Z.-u., Shah, W. (2005). Thermal heat processing effects on antinutrients, protein and starch digestibility of food legumes. *Food Chemistry*, 91(2), 327–331 Reineccius, G. A. (1991). *Food Technology*, 45, 144.
276. Ren, X., Wei, X. ,Ma, H., Zhou, H., Guo, J., Mao, S., Hu, A. (2015). Effects of a dual-frequency frequency-sweeping ultrasound treatment on the properties and structure of the zein protein. *Cereal Chemistry*, 92(2), 193–197.

277. Rezig, L., Chibani, F., Chouaibi, M., Dalgalarondo, M., Hessini, K., Guéguen, J., Hamdi, S. (2013). Pumpkin (*Cucurbita maxima*) Seed Proteins: Sequential Extraction Processing and Fraction Characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61 (32), 7715–7721.
278. Ribotta, P. D., Colombo, A., Rosell, C. M. (2012). Enzymatic modifications of pea protein and its application in protein-cassava and corn starch gels. *Food Hydrocolloids*, 27 (1), 185–190.
279. Ricci, L., Umiltà, E., Righetti, M. C., Messina, T., Zurlini, C., Montanari, A., ... Bertoldo, M. (2018). On the thermal behavior of protein isolated from different legumes investigated by DSC and TGA. *Journal of the Science of Food and Agriculture*.
280. Rinsky, L.H., Rinsky G. (2009). *The Pastry Chef's Companion: A Comprehensive Resource Guide for the Baking and Pastry Professional*. Chichester: John Wiley & Sons, 1-134.
281. Ritzoulis, C., 2013. *Introduction to the Physical Chemistry of Food*. CRC Press, Boca Raton, FL.
282. Ritzoulis, C., Karayannakidis, P. D. (2015). Proteins as texture modifiers. *Modifying Food Texture*, 51–69.
283. Rosalam, S., England, R. (2006). Review of xanthan gum production from unmodified starches by *Xanthomonas campestris* sp.. *Enzyme and Microbial Technology*, 39, 197-207.
284. Rosell, C. M., Yokoyama, W., Shoemaker C., (2011). Rheology of different hydrocolloids-rice starch blends. Effect of successive heating-cooling cycles. *Carbohydrate Polymers*, 84, 373-382.
285. Rui, X., Boye, J. I., Ribereau, S., Simpson, B. K., Prasher, S. O. (2011). Comparative study of the composition and thermal properties of protein isolates prepared from nine *Phaseolus vulgaris* legume varieties. *Food Research International*, 44 (8), 2497–2504.
286. Rust, R. E. (1992). *Meat Process*, 20, 42.
287. Sablani, S. S., Shayya, W. H. (2003). Neural network based non-iterative calculation of the friction factor for power law fluids. *Journal of Food Engineering*, 57(4), 327–335
288. Saha, D., Bhattacharya, S. (2010). Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review. *Journal of Food Science Technology*, 47 (6), 587–597.

289. Sajeev, M. S., Sreekumar, J., Moorthy, S. N., Suja, G., Shanavas, S. (2008). Texture analysis of raw and cooked tubers of short-duration lines of cassava by multivariate and fractional conversion techniques. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88 (4), 569–580.
290. Sala, F. J., Burgos, J., Condon, S., Lopez, P., Raso, J. (1995). Effect of heat and ultrasound on microorganisms and enzymes. In *New Methods of Food Preservation*; Gould, G.W., Ed.; Blackie Academic & Professional, London, 176–204.
291. Sandford, P. A., Baird, J. (1983). Industrial utilization of polysaccharides. *The Polysaccharides*, vol. 2 (ed. G.O. Aspinall), Academic Press, New York, 411-90.
292. Sankalia, M. G., Mashru, R. C., Sankalia, J. M., & Sutariya, V. B. (2006). Stability improvement of alpha-amylase entrapped in kappa-carrageenan beads: Physicochemical characterization and optimization using composite index. *International Journal of Pharmaceutics*, 312(1–2), 1–14.
293. Schoch, T. J. (1968). Effects of freezing and cold storage on pasted starches. In D. K. Tressler, W. B. van Arsdell, & M. J. Copley (Eds.). *The Freezing Preservation of Foods*, 4, 44–56. Westport, CT: AVI.
294. Schoch, T. J. (1942). Non-carbohydrate substance in the cereal starches. *Journal of American Chemical Society*, 64, 2954.
295. Schultz, C. J., Rumsewicz, M. P., Johnson, K. L., Jones, B. J., Gaspar, Y. M., Bacic, A. (2002). Using Genomic Resources to Guide Research Directions. The Arabinogalactan Protein Gene Family as a Test Case. *Plant Physiology*, 129(4), 1448–1463.
296. Schuppner, H. R. (1971). *Heat-reversible Gel*. US Patent No. 3,507,664.
297. Scott, P., Pratt, R. C., Hoffman, N., Montgomery, R. (2019). Specialty Corns. *Corn*, 289–303.
298. Seifert, G. J., Roberts, K. (2007). The Biology of Arabinogalactan Proteins. *Annual Review of Plant Biology*, 58(1), 137–161.
299. Semeijn, C., Buwalda, L. P. (2018). Potato starch. In: *Starch in food: Structure, function and applications*, 2<sup>nd</sup> ed., 9, 353-368.

300. Shaari, N. A., Sulaiman, R., Cheok, C. Y. (2016). Rheological properties of native and modified corn starches in the presence of hydrocolloids. *International Food Research Journal*, 24 (5), 2082-2089
301. Shahzad, S. A., Hussain, S., Alamri, M. S., Mohamed, A. A., Ahmed, A. S., Ibraheem, M. A., Abdo Qasem, A. A. (2019). Use of Hydrocolloid Gums to Modify the Pasting, Thermal, Rheological, and Textural Properties of Sweet Potato Starch. *International Journal of Polymer Science*, 2019, 1–11.
302. Shaker, R. R., Jumah, R. Y., Abu-Jdayil, B. (2000). Rheological properties of plain yogurt during coagulation process: Impact of fat content and preheat treatment of milk. *Journal of Food Engineering*, 44(3), 175–180.
303. Shand, P. J., Ya, H., Pietrasik, Z., Wanasundara, P. K. J. P. D. (2007). Physicochemical and textural properties of heat-induced pea protein isolate gels. *Food Chemistry*, 102 (4):1119–30.
304. Sharan, S., Zanghelini, G., Zotzel, J., Bonerz, D., Aschoff, J., Saint-Eve, A., Maillard, M. (2020). Fava bean ( *Vicia faba* L.) for food applications: From seed to ingredient processing and its effect on functional properties, antinutritional factors, flavor, and color. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 20, 401-428.
305. Sharif, H. R., Williams, P. A., Sharif, M. K., Abbas, S., Majeed, H., Masamba, K. G., Zhong, F. (2018). Current progress in the utilization of native and modified legume proteins as emulsifiers and encapsulants—a review. *Food Hydrocolloids*, 76, 2–16.
306. Sherman, P. (1966). The texture of ice cream. 3. Rheological properties of mix and melted ice cream. *Journal of Food Science*. 31, 707–716.
307. Sherman, P. (1970). *Industrial Rheology*. Academic, New York.
308. Shevkani, K., Singh, N., Kaur, A., Rana, J. C. (2015). Structural and functional characterization of kidney bean and field pea protein isolates: a comparative study. *Food Hydrocolloids*, 43, 679–89.
309. Shewry, P. R., Halford, N. G. (2002). Cereal seed storage proteins: structures, properties and role in grain utilization. *Journal of Experimental Botany*, 53 (370), 947–958.

310. Shewry, P. R., Napier, J. A., Tatham, A. S. (1995). Seed storage proteins: Structures and biosynthesis. *The Plant Cell*, 7 (7), 945–956.
311. Shi, A. M., Wang, L. J., Li, D., Adhikari, B. (2013). Characterization of starch films containing starch nanoparticles. Part 2: Viscoelasticity and creep properties. *Carbohydrate Polymers*, 96, 602–610.
312. Shi, Y. C., Chiu, C. W., Huang, D. P., Janik, D. (2005) US Patent 6 410 073.
313. Shih, F. F. (1996). Edible films from rice protein concentrate and pullulan. *Cereal Chemistry*, 73, 406-409.
314. Shih, F. F., Daigle, K. W. (2000). Preparation and characterization of rice protein isolates. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77, 885-889
315. Shimada, K., Muta, H., Nakamura, Y. et al. (1994). Iron-binding property and antioxidative activity of xanthan on the autoxidation of soybean oil in emulsion. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(8),1607-1611.
316. Simjian, L. G. (1959). Method of treating food articles by application of sound energy: Google Patents.
317. Shukla, R., Cheryan, M. (2001). Zein: the industrial protein from corn. *Industrial Crops and Products*, 13, 171 – 92.
318. Siddig, N., Osman, M., AL-Assaf, S., Phillips, G., Williams, P. (2005). Studies on acacia exudate gums, part IV. Distribution of molecular components in in relation to. *Food Hydrocolloids*, 19(4), 679–686.
319. Sijtsma, L., Tezera, D., Hustinx, J., Vereijken, J. M. (1998). Improvement of pea protein quality by enzymatic modification. *Nahrung/Food*, 42 (03-04),215–216.
320. Sikora M., Kowalski S., (2003). Interakcje skrobi roznego pochodzenia botanicznego z hydrokolooidami polisacharydowymi. *Zywnosc*, 10, 1(34) Supplement, 40-55.
321. Sikora, M., Kowalski, S. (2007). Polysaccharide-polysaccharide hydrocolloids interactions. *University of Agriculture, Department of Carbohydrate Technology*, 1-20.



322. Sikora, M., Kowalski, S., Tomasik, P. (2008). Binary hydrocolloids from starches and xanthan gum. *Food Hydrocolloids*, 22, 943–952.
323. Silla, D. N., Duvetter, T., De Roeck, A., Verlent, I., Smout, C., Moates, G. K., Hills, B. P., Waldron, K. K., Hendrickx, M., Van Loey, A. (2008). Texture changes of processed fruits and vegetables: potential use of high-pressure processing. *Trends in Food Science and Technology*, 19 (6), 309–319.
324. Singh, A., Geveke, D. J., Yadav, M. P. (2017). Improvement of rheological, thermal and functional properties of tapioca starch by using gum Arabic. *LWT— Journal of Food Science and Technology*, 80, 155–162.
325. Singh, J., Colussi, R., McCarthy, O. J., Kaur, L. (2016). Potato starch and its modification. *Advances in potato chemistry and technology*, 8, 195-247.
326. Singh, J., Singh, N. (2001). Studies on the morphological, thermal and rheological properties of starch from some Indian potato cultivars. *Food Chemistry*, 75, 67– 77.
327. Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Singh, N. S., Singh, B. G. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, 81, 219-231.
328. Singh, R., Gautam, S., Sharma, B., Jain, P., Chauhan, K. D. (2021). Biopolymers and their classifications. *Biopolymers and Their Industrial Applications*, 21–44.
329. Sloneker, J. H., Jeanes, A. (1962). Exocellular bacterial polysaccharide from *Xanthomonas campestris* NRRL B - 1459. *Canadian Journal of Chemistry*, 40, 2066-2071.
330. Smith, J. R., Smith, T. L., Tschoegl, N. W. (1970). Rheological properties of wheat doughs. III. Dynamic shear modulus and its dependence on amplitude, frequency and dough composition. *Rheologica Acta*, (9), 239.
331. Snoeren, T. H. M. (1976). Kappa-Carrageenan : a study on its physico-chemical properties, sol-gel transition and interaction with milk proteins. Landbouwhogeschool Wageningen. Promotor(en): W. Pilnik. - Wageningen: Veenman – 103.
332. Soh, H. N., Sissons, M. J., Turner, M. A. (2006). Effect of starch granule size distribution

and elevated amylase content on durum dough rheology and spaghetti cooking quality. *Cereal Chemistry*, 83, 513-519.

333. Soulaka, A. B., Morrison, W. R. (1985). The amylose and lipid contents, dimensions and gelatinization characteristics of some wheat starches and their A- and B- granule fractions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 36, 709–718.

334. Steffe, E. E, Morgan R. G. (1986). Pipeline design and pump selection for non-newtonian fluid foods. *Food Technology*, 12, 78-85.

335. Steffe, J. F. (1996). Rheological methods in food process engineering, *Freeman Press, USA*.

336. Stephanis, C. G., Hatiris, J. G., Mourmouras, D. E. (1997). The process mechanism of erosion of soluble brittle materials caused by cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 4, 269–271.

337. Stone, A. K., Nickerson, M.T. (2012). Formation and functionality of whey protein isolate (kappa-, iota-, and lambda-type) carrageenan electrostatic complexes. *Food Hydrocolloids*, 27 (2), 271–277.

338. Sujka, M. (2017). Ultrasonic modification of starch – Impact on granules porosity. *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 424–429.

339. Sujka, M., Jamroz, J. (2009). A-Amylolysis of native potato and corn starches – SEM, AFM, nitrogen and iodine sorption investigations. *LWT*, 42, 1219–1224.

340. Sun-Waterhouse, D., Zhao, M., Waterhouse, G. I. (2014). Protein modification during ingredient preparation and food processing: Approaches to improve food processability and nutrition. *Food and Bioprocess Technology*, 7(7), 1853–1893.

341. Sun, X. D., Arntfield S. D. (2010). Gelation properties of salt-extracted pea protein induced by heat treatment. *Food Research International*, 43, (2):509–15.

342. Sun, X. D., Arntfield, S. D. (2011b). Gelation properties of salt extracted pea protein isolate induced by heat treatment: Effect of heating and cooling rate. *Food Chemistry*, 124(3), 1011–1016.

343. Suslick, K. S. (1998). Ultrasounds: Its Chemical, Physical and Biological Effects. *VHC Publishers: New York*.

344. Sworn, G. (2009). Xanthan gum. *Handbook of hydrocolloids*, 8, 186-203.
345. Symes, K. C. (1980). The relationship between the covalent structure of the Xanthomonas polysaccharide (xanthan) and its function as a thickening, suspending and gelling agent. *Food Chemistry*, 6, 63-76.
346. Szczesniak, A. S., Farkas, E. (1962). Objective characterization of the mouth-feel of gum solutions. *Journal of Food Science*, 27, 381–385.
347. Takahashi, H., Watanabe, T., Akiyama, Y., Adachi, T., Matsumoto, A., Matsuda, K. (1982). Structural features and properties of nāgeli amylopectin from waxy-maize, sweet-potato, and potato starches. *Carbohydrate Research*, 109, 221–232.
348. Takashima, H. (2005). *US Patent*, 6, 884 448.
349. Tako, M. (1991). Synergistic interaction between a deacylated xanthin and galactomannan. *Carbohydrate Polymers*, 16, 239-252.
350. Tasende, M. G., Manriquez-Hernandez, J. A. (2016). Carrageenan properties and applications: a review. *Carrageenans*, 2, 17-49.
351. Techawipharat, J., Suphantharika, M., BeMiller, J. N. (2008). Effects of cellulose derivatives and carrageenans on the pasting, paste, and gel properties of rice starches. *Carbohydrate Polymers*, 73, 417-426.
352. Tecante, A., & Nez Santiago, M. del C. (2012). Solution Properties of  $\kappa$ -Carrageenan and Its Interaction with Other Polysaccharides in Aqueous Media. *Rheology*, 10, 241-259.
353. Tester, R. F., Karkalas, J. (2003a). Carbohydrates – Interactions with Other Food Components. In *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Second Edition (edited by Caballero B., Trugo L. and Finglas, 875-881. *London: Academic Press*.
354. Tester, R. F., Karkalas, J., Qi, X. (2004). Starch - composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, 39 (2), 151-165.
355. Tester, R. F., Morrison, W. R. (1990). Swelling and gelatinization of cereal starches. 1. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. *Cereal Chemistry*, 67, 551-557.

356. Tester, R. F., Sommerville, M. D. (2003). The effects of non-starch polysaccharides on the extent of gelatinization, swelling and  $\alpha$ -amylase hydrolysis of maize and wheat starches. *Food hydrocolloids*, 17(1), 41-54.
357. Thebaudi, J. Y., Lefebvre, A. C., Doublier, J. L. (1998). Rheology of starch pastes from starches of different origins: applications to starch-based sauces. *LWT-Food Science and Technology*, 31(4), 354-360.
358. Thomas, D. J., Atwell, W. A. (1999), Starches, Minnesota : Egan Press, 91.
359. Thomas, W. R. (1992). Carrageenans. In: Imeson A, editor. Thickening and gelling agents for food. *London: Blackie Academic and Professional*, 36–39.
360. Thomas, W. R. (1997). Carrageenan. In: *Thickening and Gelling Agents for Food*, 2nd ed., 45-59.
361. Tilman, D., & Clark, M. (2014). Global diets link environmental sustainability and human health. *Nature*, 515, 518–522.
362. Tiwari, B. K., Muthukumarappan, K., O'Donnell, C. P., Cullen, P. J. (2010). Rheological Properties of Sonicated Guar, Xanthan and Pectin Dispersions. *International Journal of Food Properties*, 13(2), 223–233.
363. Torres, F.G., Troncoso, O.P., Lopez, D., Grande, C., Gomez, C.M., 2009. Reversible stress softening and stress recovery of cellulose networks. *Soft Matter*, 5 (21), 4185–4190.
364. Torrestiana, B., Fucikovski, L., Galindo, E. (1990). Xanthan production by some Xanthomonas isolates. *Letters in Applied Microbiology*, 10, 81-83.
365. Trubiano P. (1968). In: Wurzburg, O.B. *Modified Starches – Properties and Uses*. Boca Raton, FL: CRC Press, 131.
366. Trubiano, P. C., Lacourse, N. L. (1986). In: Risch, J., Reineccius, G., *Flavor Encapsulation*. 370: ACS Symp. Ser, 45.
367. Tsoukala, A., Papalamprou, E., Makri, E., Doxastakis, G., Braudo, E. E. (2006). Adsorption at the air-water interface and emulsification properties of grain legume protein derivatives from pea and broad bean. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 53 (2),203–208.

368. Tsumura, K., Saito, T., Tsuge, K., Ashida, H., Kugimiya, W., Inouye, K. (2005). Functional properties of soy protein hydrolysates obtained by selective proteolysis. *LWT - Food Science and Technology*, 38 (3), 255–261.
369. Tubari, E., Sumnu, G., Sahin, S. (2008). Rheological properties and quality of rice cakes formulated with different gums and an emulsifier blend. *Food Hydrocolloids*, 22, 305-312.
370. Tunick, M. H. (2011). Small-strain dynamic rheology of food protein networks. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(5), 1481-1486.
371. Urbain, W. M. (1986). Food Irradiation. *Academic Press*, Orlando, 351.
372. Urlacher, B., Noble, O. (1997). Xanthan. In Imeson, A. (Eds). Thickening and gelling agents for food, p. 284– 311. *London: Chapman and Hall*.
373. Urlacher, B., Dalbe, B. (1992). Xanthan gum. *Thickening and Gelling Agents/or Food*, (ed. A. Imeson), Blackie A & P, Glasgow, 206-226.
374. USDA. (August 2015). *Grain: World markets and trade*. Washington, DC: United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service.
375. Usov, A. I. (2011). Polysaccharides of the red algae. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 115–217.
376. Van der Sman, R. G. M., Broeze, J. (2013). Structuring of indirectly expanded snacks based on potato ingredients: a review. *Journal of Food Engineering*, 114, 413-425.
377. Van Mierlo, K., Rohmer, S., Gerdessen, J. C. (2017). A model for composing meat replacers: Reducing the environmental impact of our food consumption pattern while retaining its nutritional value. *Journal of Cleaner Production*, 165, 930–950.
378. Van Vliet, T. (2002). On the relation between texture perception and fundamental mechanical parameters for liquids and time dependent solids. *Food Quality and Preference*, 13, 227–236.
379. Varela, M. S., Navarro, A. S., Yamul, D. K. (2016). Effect of hydrocolloids on the properties of wheat/potato starch mixtures. *Starch - Stärke*, 68(7-8), 753–761.

380. Verheul, M., Roefs, S. P. F. M., Mellema, J., de Kruif, K. G. (1998). Power law behavior of structural properties of protein gels. *Langmuir*, 14(9), 2263–2268.
381. Vuyst, L. D., Loo, J. V., & Vandamme, E. J. (1987). Two-step fermentation process for improved xanthan production by *Xanthomonas campestris* NRRL-B-1459. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 39(4), 263–273.
382. Vuyst, L. D., Vermeire, A. (1994). Use of industrial medium components for xanthan production by *Xanthomonas campestris* NRRL-B-1459. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 42, 187-191.
383. Wang, M., Hettiarachchy, N. S., Qi, M., Burks, W., Siebenmorgen, T. (1999). Preparation and functional properties of rice bran protein isolate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 411-416.
384. Wang, Q., Li, L., Zheng, X. (2020). Recent advances in heat-moisture modified cereal starch: Structure, functionality and its applications in starchy food systems. *Food Chemistry*, 128700.
385. Wang, S. J., Li, C. L., Copeland, L., Niu, Q., Wang, S. (2015). Starch retrogradation: a comprehensive review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 14, 568-585.
386. Wang, T. L., Domoney, C., Hedley, C. L., Casey, R. Grusak, M. A. (2003). Can we improve the nutritional quality of legume seeds? *Plant Physiology*, 131 (3), 886–891.
387. Wang, Y., Wang, L. J., Li, D., Ozkan, N., Chen, X. D., Mao, Z. H. (2008). Effect of flaxseed gum addition on rheological properties of native maize starch. *Journal of Food Engineering*, 89, 87-92.
388. Weber, F. H., Clerici, M. T. P. S., Collares-Queiroz, F. P., Chang, Y. K., (2009). Interaction of Guar and Xanthan Gums with Starch in the Gels Obtained from Normal, Waxy and High-amylose Corn Starches. *Stärke (Weinheim)*, 61, 28-34.
389. Weber, F. H., Queiroz-Collares, F. P., Chang, Y. K. (2008). Estabilidade de géis de amido de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose adicionados de gomas guar e xantana durante os processos de congelamento e descongelamento. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28, 413-417.

390. Wee, M. S., Loud, D. E., Tan, V. W., Forde, C. G. (2019). Physical and sensory characterization of noodles with added native and denatured pea protein isolate. *Food Chemistry*, 294, 152-159.
391. Wen, C., Zhang, J., Yao, H., Zhou, J., Duan, Y., Zhang, H., Ma, H. (2019). Advances in renewable plant-derived protein source: The structure, physicochemical properties affected by ultrasonication. *Ultrasonics Sonochemistry*, 53, 83–98.
392. Williams, P. A., Phillips, G. O. (2003). The use of hydrocolloids to improve food texture. *Texture in Food*, 251–274.
393. Wright, E. M., Sala-Rabanal, M., Ghezzi, C., Loo, D. D. F. (2018). *Sugar Absorption. Physiology of the Gastrointestinal Tract*, 46, 1051–1062.
394. Wu, B. C., Degner, B., McClements, D. J. (2013). Creation of reduced fat foods: Influence of calcium-induced droplet aggregation on microstructure and rheology of mixed food dispersions. *Food Chemistry*, 141(4), 3393–3401.
395. Wu, Y. S., Seib, P. A. (1990). Acetylated and hydroxypropylated distarch phosphates from waxy barley: paste properties and freeze-thaw stability. *Cereal Chemistry*, 67, 202-208.
396. Wurzburg, O. B. (1986). Crosslinked Starches. In *Modified Starches: Properties and Uses*. Ed. O. B. Wurzburg. *CRC Press, Inc., Florida*, 41-53.
397. Wüstenberg, T. (2014). General Overview of Food Hydrocolloids. *Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry*, 1, 1–68.
398. Xu, F., Zhang, L., Liu, W., Liu, Q., Wang, F., Zhang, H., ... Blecker, C. (2021). Physicochemical and Structural Characterization of Potato Starch with Different Degrees of Gelatinization. *Foods*, 10(5), 1-15.
399. Yang, F., Zhang, M., Bhandari, B., Liu, Y. (2018). Investigation on lemon juice gel as food material for 3D printing and optimization of printing parameters. *Lwt*, 87, 67-76.
400. Yang, Q. Y., Lu, X. X., Chen, Y. Z., Luo, Z. G., Xiao, Z. G. (2019a). Fine structure, crystalline and physicochemical properties of waxy corn starch treated by ultrasound irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 51, 350-358.

401. Yang, W., Kong, X., Zheng, Y., Sun, W., Chen, S., Liu, D., Zhang, H., Fang, H., Tian, J., Ye, X. (2019). Controlled ultrasound treatments modify the morphology and physical properties of rice starch rather than the fine structure, *Ultrasonics Sonochemistry*, 59, 104709.
402. Yermak, I. M., Khotimchenko, Y. S. (2003). Chemical properties, biological activities and applications of carrageenans from red algae. *Recent Advances in Marine Technology*, 9, 207-255.
403. Yousefi, A. R., Razavi, S. M. (2015). Dynamic rheological properties of wheat starch gels as affected by chemical modification and concentration. *Starch-Stärke*, 67(7-8), 567-576.
404. Zhang, C., Lim, S.-T., Chung, H.-J. (2019). Physical modification of potato starch using mild heating and freezing with minor addition of gums. *Food Hydrocolloids*, 94, 294-303.
405. Zhang, H., Claver, I. P., Zhu, K.-X., & Zhou, H. (2011). The Effect of Ultrasound on the Functional Properties of Wheat Gluten. *Molecules*, 16(12), 4231–4240.
406. Zhao, K., Zhang, B. O., Su, C., Gong, B., Zheng, J., Jiang, H., Zhang, G., Li, W. (2020). Repeated Heat-Moisture Treatment: A more Effective Way for Structural and Physicochemical Modification of Mung Bean Starch Compared with Continuous Way. *Food Bioprocess Technology*, 13(3), 452–461.
407. Zhao, Q., Selomulya, C., Xiong, H., Chen, X. D., Ruan, X., Wang, S., et al. (2012). Comparison of functional and structural properties of native and industrial process-modified proteins from long-grain indica rice. *Journal of Cereal Science*, 56, 568-575.
408. Zheng, H. (2019). Measuring rheological properties of foods. In Joyner S. H., *Rheology of Semisolid Foods*, 1, 3-30.
409. Zhu, J., Li, L., Chen, L., Li, X. (2012). Study on supramolecular structural changes of ultrasonic treated potato starch granules. *Food Hydrocolloids*, 29(1), 116–122.
410. Zhu, Z., Zhu, W., Yi, J., Liu, N., Cao, Y., Lu, J., ... McClements, D. J. (2018). Effects of sonication on the physicochemical and functional properties of walnut protein isolate. *Food Research International*, 106, 853–861.
411. Zink, J., Wyrobnik, T., Prinz, T., Schmid, M. (2016). Physical, chemical and biochemical modifications of protein-based films and coatings: An extensive review. *International Journal of*



*Molecular Sciences*, 17(9), 1376.

412. Zuo, J. Y., Knoerzer, K., Mawson, R., Kentish, S., Ashokkumar, M. (2009). The pasting properties of sonicated waxy rice starch suspensions, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 462-468.

413. Καπαμά, Δ. Ι. (2019). Επεξεργασία ανθεκτικού αμύλου με σκοπό τη χρήση του ως φορέα ενθυλάκωσης. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

414. Κεφαλάς, Σ. Π. (2009). Τρόφιμα από σιτηρά. Χημεία-Βιοχημεία-Τεχνολογία, Εκδόσεις Άγις-Σάββας Δ. Γαρταγάνης, 2, 48(α), 46(β), 54(γ), 49-50(δ), 50-52(ε), Θεσσαλονίκη.