



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ**  
**ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**ΜΙΚΡΟΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ**  
**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Θεοφάνης Παπαβδής**

**Επιβλέπουσα:** Κωνσταντίνα Τζιά, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2014







# Περίληψη

Αντικείμενο αυτής της διπλωματικής εργασίας ήταν η παρασκευή και η μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων μικρογαλακτωμάτων ελαίων. Ειδικότερα παρασκευάστηκαν τριαδικά μίγματα ελαίων στα οποία προστέθηκαν γαλακτωματοποιητές και τα οποία στη συνέχεια, υποβλήθηκαν σε μια διαδικασία μετρήσεων. Οι ιδιότητες που εξετάστηκαν ήταν το ιξώδες, το χρώμα, η θολότητα, η μέση διάμετρος σταγονιδίων, ο δείκτης πολυδιασποράς και ο δείκτης σταθερότητας γαλακτώματος.

Αρχικά γίνεται μια εισαγωγή σχετικά με τον ορισμό των κολλοειδών. Κατόπιν, γίνεται εμβάθυνση στις έννοιες των γαλακτωμάτων, των μηχανισμών αποσταθεροποίησής τους και τις ιδιότητές τους. Στη συνέχεια αναλύονται τα συστατικά των γαλακτωμάτων, δηλαδή τα λιπαρά και οι γαλακτωματοποιητές. Ακόμα γίνεται διαχωρισμός των εννοιών μικρο και νανο γαλακτώματα.

Κατά την πειραματική επεξεργασία, πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν τριαδικά μίγματα ελαίων (πυρηνέλαιο, βαμβακέλαιο, ηλιέλαιο) σε διάφορες αναλογίες, με και χωρίς την προσθήκη γαλακτωματοποιητών διαφόρων ειδών και σε διάφορες αναλογίες. Τέλος, έγιναν μετρήσεις των προαναφερθέντων ιδιοτήτων και επεξεργασία αυτών.

## Λέξεις Κλειδιά

Φυσικές ιδιότητες γαλακτωμάτων, έλαια, ρεολογία λιπαρών, γαλακτωματοποιητές



## Ευχαριστίες

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα. Κωνσταντίνα Τζιά, Καθηγήτρια ΕΜΠ για την επιστημονική και ηθική υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας όσο και κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Βασιλική Πολυχνιάτου για την πολύτιμη βοήθεια και τις γνώσεις που μου παρείχε.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρεία MINEPBA για την παροχή πρώτων υλών.





# Περιεχόμενα

<b>Κεφάλαιο 1 Κολλοειδή – Μακρομόρια.....</b>	<b>15</b>
1.1 Εισαγωγή.....	15
1.2 Φυτικά και συνθετικά μακρομόρια.....	15
1.3 Κολλοειδή - Γενικά χαρακτηριστικά.....	16
1.4 Παρασκευή κολλοειδών.....	18
1.5 Λυόφιλα – Λυόφοβα κολλοειδή.....	18
1.6 Ηλεκτρικές ιδιότητες κολλοειδών.....	19
<b>Κεφάλαιο 2 Γαλακτώματα.....</b>	<b>21</b>
2.1 Ορισμός γαλακτωμάτων.....	21
2.2 Συστατικά Γαλακτωμάτων.....	23
2.2.1 Λιπαρά.....	23
2.2.2 Γαλακτωματοποιητές.....	23
2.3 Ιδιότητες Γαλακτωμάτων.....	24
2.3.1 Κλάσμα όγκου διασπαρμένης φάσης.....	24
2.3.2 Κατανομή μεγέθους σωματιδίων.....	26
2.3.3 Ιδιότητες διεπιφάνειας σταγονιδίων.....	27
2.3.4 Φορτίο σταγονιδίων.....	27
2.3.5 Κρυστάλλωση σταγονιδίων.....	28
2.3.6 Αλληλεπιδράσεις σταγονιδίων.....	29
2.3.7 Οπτική Εμφάνιση Γαλακτωμάτων.....	30
2.3.8 Ιξώδες .....	30
2.4 Σταθερότητα γαλακτωμάτων.....	31
2.4.1 Θερμοδυναμική σταθερότητα.....	32
2.4.2 Κινητική σταθερότητα.....	35
2.5 Μηχανισμοί αποσταθεροποίησης.....	37

2.5.1 Κρεμοποίηση – Καθίζηση.....	37
2.5.1.1 Φυσική ερμηνεία του βαρυτικού διαχωρισμού.....	39
2.5.1.2 Παράγοντες απόκλισης από το νόμο του Stokes.....	41
2.5.2 Κροκίδωση.....	47

## **Κεφάλαιο 3 Ανάλυση συστατικών γαλακτωμάτων.....49**

3.1 Εισαγωγή.....	49
3.2 Λίπη – Έλαια.....	49
3.2.1 Συστατικά λιπαρών.....	50
3.2.1.1 Τριγλυκερίδια.....	50
3.2.1.2 Μονο- και δι- γλυκερίδια.....	51
3.2.1.3 Λιπαρά οξέα.....	52
3.2.1.4 Ακυλογλυκερόλες.....	56
3.2.1.5 Στερόλες και εστέρες των στερολών.....	56
3.2.1.6 Κηροί.....	57
3.2.1.7 Φωσφολιπίδια (Φωσφατίδια).....	58
3.2.1.8 Γλυκερογλυκολιπίδια.....	59
3.2.1.9 Λιποχρωστικές.....	59
3.2.2 Φυσικές ιδιότητες λιπαρών.....	60
3.2.2.1 Πυκνότητα .....	60
3.2.2.2 Κρυστάλλωση.....	60
3.2.2.2 Ρεολογία λιπαρών.....	62
3.2.2.3 Πολικότητα.....	64
3.2.2.4 Σημείο τήξης.....	64
3.2.2.5 Δείκτης διάθλασης.....	66
3.2.2.6 Πλαστικότητα.....	66
3.2.2.8 Διαλυτότητα.....	67
3.2.2.9 Αναλογία στερεής-υγρής φάσης.....	67
3.2.2.10 Συνεκτικότητα.....	69
3.3 Γαλακτωματοποιητές τροφίμων-επιφανειοδραστικά.....	71
3.3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες των επιφανειοδραστικών.....	74

3.3.1.1 Μοριακή δομή των επιφανειοδραστικών σε διάλυμα.....	74
3.3.1.2 Κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου.....	75
3.3.1.3 Σημείο θόλωσης.....	76
3.3.1.4 Επιφανειακή δραστικότητα και σταθερότητα σταγονιδίων.....	77
3.3.2 Ταξινόμηση επιφανειοδραστικών.....	78
3.3.2.1 Κανόνας Bancroft (Bancroft's rule).....	78
3.3.2.2 Λόγος υδροφιλικών-λιποφιλικών ομάδων (HLB).....	79
3.3.3 Γαλακτωματοποιητές τροφίμων.....	81
3.3.3.1 Μονογλυκερίδια.....	82
3.3.3.2 Λεκιθίνη.....	83
3.3.3.3 Υδροξυ - καρβοξυλικά και εστέρες λιπαρών οξέων.....	85
3.3.3.4 Γαλακτυλιωμένοι εστέρες λιπαρών οξέων.....	85
3.3.3.5 Πολυγλυκερικοί εστέρες λιπαρών οξέων.....	86
3.3.3.6 Εστέρες λιπαρών οξέων πολυαιθυλενικής ή προπυλενικής γλυκερόλης.....	87
3.3.3.7 Αιθοξυλιωμένα παράγωγα μονογλυκεριδίων.....	87
3.3.3.8 Εστέρες σορβιτόλης με λιπαρά οξέα.....	87

## **Κεφάλαιο 4 Μικρο-γαλακτώματα και νανο-γαλακτώματα...89**

4.1 Μικρογαλακτώματα.....	89
4.1.1 Μελέτη μικρο-γαλακτωμάτων.....	90
4.1.1.1 Διαγράμματα φάσης.....	90
4.1.1.2 Αντιστροφή φάσης.....	91
4.2 Νανο-γαλακτώματα.....	96
4.2.1 Φυσικές ιδιότητες νανο-γαλακτωμάτων.....	96
4.2.2 Σχηματισμός νανο-γαλακτωμάτων.....	98

## **Κεφάλαιο 5 Πειραματική Επεξεργασία.....103**

5.1 Σκοπός.....	103
5.2 Υλικά.....	104

5.3. Επεξεργασία δειγμάτων – Αναλύσεις – Σχεδιασμός Πειραμάτων.....	105
5.3.1 Μέρος Α' .....	105
5.3.2 Μέρος Β' .....	106
5.3.2.2 Αναλύσεις.....	108
5.3.2.2.1 Μέτρηση ιξώδους.....	108
5.3.2.2.2 Μέτρηση χρώματος.....	109
5.3.2.2.3 Μέτρηση θολότητας.....	111
5.3.2.2.4 Μέτρηση Μέσης Διαμέτρου ( <i>Mean Diameter</i> ) σταγονιδίων και Δείκτη πολυδιασποράς ( <i>PDI</i> ).....	112
5.3.2.2.5 Μέτρηση Δείκτη σταθερότητας γαλακτώματος.....	113

## **Κεφάλαιο 6 Μελέτη διαγραμάτων φάσης γαλακτωμάτων 115**

6.1 Μελέτη της γαλακτωματοποιητικής ικανότητας γαλακτωματοποιητών σε συστήματα μικρογαλακτωμάτων με βάση διαφορετικά έλαια.....	115
6.2 Σχολιασμός αποτελεσμάτων.....	125

## **Κεφάλαιο 7 Μελέτη ιδιοτήτων γαλακτωμάτων.....127**

7.1 Ιξώδες.....	128
7.2 Χρώμα.....	131
7.2.1 Παράμετρος L (Φωτεινότητα).....	131
7.2.2 Παράμετρος χρώματος a.....	134
7.2.3 Παράμετρος χρωματική b.....	136
7.2.4 Τιμή E.....	138
7.3 Θολότητα.....	141
7.4 Μέση Διάμετρος Σταγονιδίων.....	144
7.5 Δείκτης Πολυδιασποράς ( <i>PDI</i> ).....	147
7.6 Δείκτης Σταθερότητας Γαλακτώματος ( <i>ESI</i> ).....	151
7.7 PCA.....	153

<b>Κεφάλαιο 8 Συμπεράσματα – Προτάσεις.....</b>	<b>159</b>
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>163</b>
<b>Παράρτημα.....</b>	<b>169</b>



# Κεφάλαιο 1

## Κολλοειδή - Μακρομόρια

### 1.1 Εισαγωγή

Η μελέτη των χημικών συστημάτων βασίζεται στις ιδιότητες των μορίων, από τα οποία τα εν λόγω συστήματα αποτελούνται ή τις μακροσκοπικές ιδιότητες των εν λόγω συστημάτων.

Υπάρχουν όμως συστήματα που δεν είναι δυνατόν να περιγραφούν επακριβώς ούτε ως μοριακά ούτε μακροσκοπικά, καθότι κατέχουν μία ενδιάμεση κατάσταση ανάμεσα στις δύο αυτές ακραίες καταστάσεις. Τα συστήματα αυτά μελετώνται είτε ως μικρά μακροσκοπικά σωματίδια, είτε ως μεγαλομόρια. Τα περισσότερα σωματίδια τέτοιων συστημάτων έχουν κολλοειδείς διαστάσεις, δηλαδή μεταξύ 100 και 10000 Å. Τα σωματίδια αυτά αποτελούνται είτε από ένα μόριο, οπότε χαρακτηρίζονται γενικά ως μακρομόρια, είτε από πλήθος συσσωματωμένων μορίων, οπότε χαρακτηρίζονται ως κολλοειδή, μικκύλια ή κυστίδια. Τα μακρομόρια παίζουν σπουδαίο ρόλο στη βιοχημεία και η αποσαφήνιση της δομής τους αποτελεί αντικείμενο εκτεταμένων ερευνών. Εκτός από τα φυσικά μακρομόρια, ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης και τα συνθετικά παρασκευαζόμενα μακρομόρια, τα οποία βρίσκουν πολλές εφαρμογές στην τεχνολογία.

### 1.2 Φυτικά και συνθετικά μακρομόρια

Επισταμένες μελέτες σχετικά με τη σύσταση των ζωικών και φυτικών οργανισμών απέδειξαν ότι αυτοί δομούνται κυρίως από μακρομόρια. Τα σπουδαιότερα μακρομόρια εν προκειμένω είναι οι πρωτεΐνες, τα νουκλεϊκά οξέα

και οι πολυσακχαρίτες. Μεγάλη σπουδαιότητα παρουσιάζουν επίσης και τα συνθετικά μακρομόρια όπως είναι το πολυαιθυλένιο και το ηγλον (Πίνακας 1.1).

**Πίνακας 1.1**

Κατηγορίες φυσικών και συνθετικών μακρομορίων

<b>Κατηγορία</b>	<b>Παράδειγμα</b>
Σκληροπρωτεΐνες	Κερατίνη
Σφαιροπρωτεΐνες	Αιμογλοβίνη
Νουκλεϊκά οξέα	Δεσοξυριβο νουκλεϊνικό οξύ (DNA)
Πολυσακχαρίτες	Κυτταρίνη, άμυλο
Πολυϊσοπρένιο	Φυσικό καουτσούκ
Πολυμερή Προσθήκης	Πολυαιθυλένιο

### **1.3 Κολλοειδή - Γενικά χαρακτηριστικά**

Τα διαλύματα των κολλοειδών είναι ετερογενή συστήματα που αποτελούνται από δύο φάσεις: η μία είναι το μέσο διασποράς και η άλλη η διεσπαρμένη ουσία, κατ' αντιστοιχία με τους όρους διαλύτης και διαλυμένη ουσία που χρησιμοποιούνται στα κοινά διαλύματα. Το μέσο διασποράς αποτελεί τη συνεχή φάση, ενώ η διεσπαρμένη ουσία την ασυνεχή φάση η οποία κατανέμεται ομοιόμορφα (Hiemenz 1997).

Πιο συγκεκριμένα, το μέγεθος των κολλοειδών σωματιδίων κυμαίνεται από 1nm έως 1μm. Τα όρια αυτά δεν είναι αυστηρά καθώς υπάρχουν περιπτώσεις όπου συναντώνται σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους (γαλακτώματα, μερικά αιωρήματα).



Ένα σημαντικό στοιχείο, βάσει του οποίου χαρακτηρίζονται και ταξινομούνται τα διάφορα κολλοειδή, αποτελεί η σχέση τους ως προς το μέσο διασποράς. Αν τα σωματίδια της διεσπαρμένης ουσίας προσροφούν μόρια από το μέσο διασποράς πρόκειται για τα λυόφιλα κολλοειδή, ενώ όταν δεν προσροφούν μόρια του μέσου διασποράς πρόκειται για τα λυόφοβα κολλοειδή. Στην περίπτωση όπου το μέσο διασποράς είναι το νερό, τα κολλοειδή διακρίνονται σε υδρόφοβα και υδρόφιλα, αντίστοιχα (Hiemenz 1997).

Όσον αφορά στα κολλοειδή και λαμβάνοντας υπόψη τις μικρές διαστάσεις των σωματιδίων τους, είναι χαρακτηριστικό πως ο λόγος της επιφάνειας προς τον όγκο τους είναι μεγάλος, με αποτέλεσμα τα μόρια τα οποία βρίσκονται στη διαφανική επιφάνεια να εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες από εκείνες που έχουν τα μόρια της κύριας φάσης του αιωρήματος. Έτσι, κατά την περιγραφή ενός κολλοειδούς συστήματος, τα μόρια που βρίσκονται στη διαχωριστική (μεταξύ των δύο φάσεων) επιφάνεια παίζουν σημαντικό ρόλο. Συνεπώς, η χημεία των κολλοειδών συνδέεται με τη χημεία των επιφανειακά ενεργών ουσιών (Hiemenz 1997).

Ως ενδεικτικά παραδείγματα κολλοειδών συστημάτων αναφέρονται: το γάλα (αιώρημα σταγονιδίων λίπους σε υδατική φάση), τα χρώματα, οι μπογιές, τα ζελέ (αιωρήματα μακρομορίων σε υγρά), τα εκνεφώματα και οι καπνοί (αιωρήματα σταγονιδίων υγρών ή στερεών σωματιδίων σε αέρια φάση).

Στα κολλοειδή συστήματα, μπορούν να συμπεριληφθούν και τα διαλύματα μακρομορίων με την προϋπόθεση ότι το μέγεθος ενός μακρομορίου έχει διαστάσεις μεταξύ 1nm και 1μm. Τα διαλύματα των μακρομορίων σχηματίζονται αυθορμήτως και εμφανίζονται ως θερμοδυναμικά σταθερά. Παρουσιάζουν ανάλογη συμπεριφορά με τα κολλοειδή συστήματα, με τη συνηθέστερα μετρούμενη ιδιότητά τους να είναι η ωσμωτική πίεση (Hiemenz 1997).

**Ως μονοδιεσπαρμένα συστήματα** καλούνται εκείνα στα οποία όλα τα σωματίδια έχουν παρεμφερείς διαστάσεις. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου τα σωματίδια έχουν διαφορετικά μεγέθη πρόκειται για τα **πολυδιεσπαρμένα ή ετερογενή συστήματα**. Συχνά, παρατηρούνται και καταστάσεις κατά τις οποίες, σε

ένα αιώρημα, τα σωματίδια ενώνονται το ένα με το άλλο, δημιουργώντας συσσωματώματα. Τα συσσωματώματα αυτά καθιζάνουν υπό την επίδραση της βαρύτητας. Για την ακρίβεια, αν το σχηματιζόμενο συσσωμάτωμα έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από το μέσο διασποράς, καθιζάνει, ενώ εάν έχει μικρότερη πυκνότητα, επιπλέει (Garti1997)

Επιπρόσθετα, έχει παρατηρηθεί ότι τα κολλοειδή συστήματα εμφανίζουν μεγάλη επιφάνεια στο όριο της διαχωριστικής επιφάνειας μεταξύ της συνεχούς και ασυνεχούς φάσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι ιδιότητές τους να καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από τα μόρια που βρίσκονται στην επιφάνεια των σωματιδίων των κολλοειδών.

## **1.4 Παρασκευή κολλοειδών**

Οι μέθοδοι παρασκευής κολλοειδών συστημάτων ανήκουν σε δύο κατηγορίες:

- Μέθοδοι διασκόρπισης/διασποράς
- Μέθοδοι συσσωμάτωσης

Κοινό χαρακτηριστικό των μεθόδων της πρώτης κατηγορίας είναι ότι αυτές ξεκινούν από αδρομερή ύλη (διαστάσεων πάνω από 500 μm) και των μεθόδων της δεύτερης κατηγορίας ότι ξεκινούν από ύλη διαστάσεων κάτω του 1 μm, δηλαδή από διαλύματα.

## **1.5 Λυόφιλα – Λυόφοβα κολλοειδή**

Υπάρχουν δύο γενικώς κατηγορίες κολλοειδών, όπως ήδη αναφέρθηκε, τα λυόφιλα και τα λυόφοβα κολλοειδή. Τα σωματίδια των λυόφιλων κολλοειδών συγκρατούν μόρια της φάσης διασποράς. Αντίθετα στα λυόφοβα κολλοειδή δεν παρατηρείται το εν λόγω φαινόμενο.

Λυόφιλα κολλοειδή προκύπτουν από ουσίες που κατά κανόνα είναι διαλύτες. Σχηματίζονται εάν αφεθούν οι ουσίες σε επαφή με τη φάση διασποράς. Τα λυόφοβα κολλοειδή προέρχονται από ουσίες οι οποίες είναι συνήθως αδιάλυτες και έχουν διασπαρεί με ειδικές μεθόδους.

Τα κολλοειδή σωματίδια είναι ηλεκτρικά φορτισμένα. Το φορτίο τους μπορεί να θεωρηθεί ως το άθροισμα του φορτίου που φέρουν τα σωματίδια και του φορτίου των αντιθέτως φορτισμένων ιόντων που τα περιβάλλουν άμεσα. Η σταθερότητα ενός κολλοειδούς είναι στενά συνυφασμένη με το γεγονός ότι τα σωματίδια είναι ομοειδώς φορτισμένα, οπότε απωθούνται μεταξύ τους και παραμένουν εν αιωρήσει στο σύστημα. Εάν όμως αποφορτισθούν, λαμβάνει χώρα κροκίδωση, με συνέπεια την καταστροφή του κολλοειδούς συστήματος (Garti and Bisperink 1998).

Το φορτίο των κολλοειδών σωματιδίων δύναται να εξουδετερωθεί με την προσθήκη ηλεκτρολυτών. Τα ιόντα με αντίθετο φορτίο από εκείνο των σωματιδίων έλκονται από τα σωματίδια, με συνέπεια να μειώνεται η μεταξύ τους άπωση (Garti and Bisperink 1998).

Τα λυόφιλα κολλοειδή, πάντως, παρουσιάζουν γενικώς μεγαλύτερη σταθερότητα από τα λυόφοβα.

Μία από τις πλέον χαρακτηριστικές ιδιότητες των κολλοειδών είναι η σκέδαση του φωτός (φαινόμενο Tyndall) που παρατηρείται γενικά, όταν μία ακτίνα φωτός διέρχεται μέσα από ένα τέτοιο σύστημα. Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός εξαρτάται από τη γωνία παρατήρησης και είναι αντιστρόφως ανάλογη της τέταρτης δύναμης του μήκους κύματος τους φωτός. Έτσι το φως σχετικά μεγάλου μήκους κύματος (κίτρινο) υφίσταται ασθενή σκέδαση.

## **1.6 Ηλεκτρικές ιδιότητες κολλοειδών**

Επειδή τα κολλοειδή σωματίδια είναι φορτισμένα και το όλο σύστημα είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, το μέσο διασποράς θα πρέπει να φέρει φορτίο αντίθετο από εκείνο των σωματιδίων. Το φορτίο των κολλοειδών σωματιδίων (θετικό ή αρνητικό) προσδιορίζεται από τη κατεύθυνση προς την οποία αυτά τα σωματίδια

μετακινούνται. Η αμοιβαία άπωση των ηλεκτρικών στοιβάδων, που περιβάλλουν όλα τα κολλοειδή σωματίδια, είναι υπεύθυνη για τη σταθερότητα των τελευταίων, αφού τα εμποδίζει να πλησιάσουν μεταξύ τους και να συσσωματωθούν (Καραϊσκάκης, 2002).

# Κεφάλαιο 2

## Γαλακτώματα

### 2.1 Ορισμός γαλακτωμάτων

Τα γαλακτώματα είναι κολλοειδή συστήματα διασποράς, τα οποία προκύπτουν από την ανάμιξη δύο μη αλληλοδιαλυόμενων (αναμίξιμων) υγρών από τα οποία το ένα βρίσκεται διεσπαρμένο σε μορφή μικρότατων σφαιριδίων (σταγονιδίων) (ασυνεχής φάση) στη μάζα του άλλου υγρού (συνεχής φάση). Έτσι εάν έλαιο και νερό αναμιχθούν και αναταραχθούν ισχυρά, τα δύο υγρά διασπείρονται το ένα στη μάζα του άλλου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία γαλακτώματος. Ένα τέτοιο γαλάκτωμα δεν είναι σταθερό, γιατί τα σταγονίδια της ασυνεχούς φάσης τείνουν να συσσωματωθούν, με αποτέλεσμα την καταστροφή του γαλακτώματος και το διαχωρισμό των δύο φάσεων (Garti 1997, Garti and Bisperink 1998, Garti and Benichou 2004).

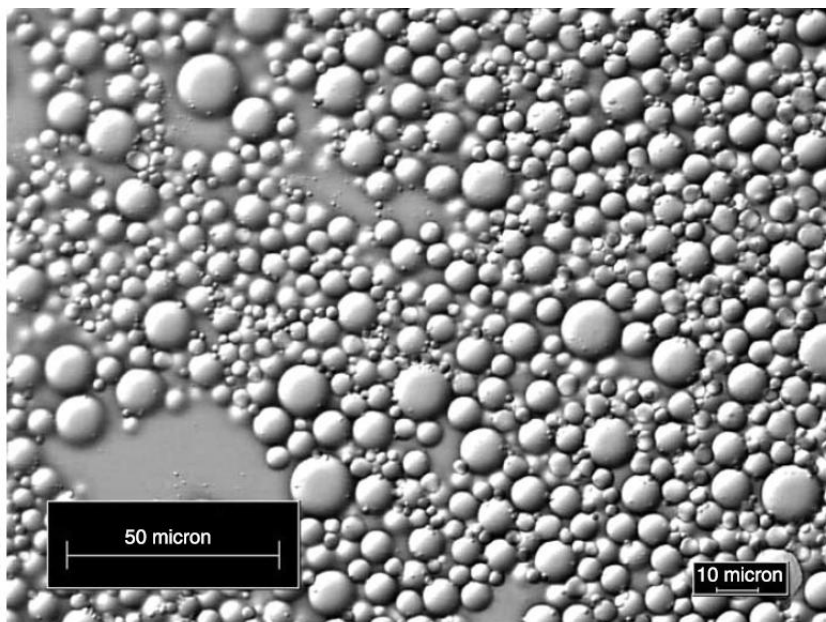
Τα γαλακτώματα μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το ρόλο που έχουν το έλαιο και το νερό. Έτσι, ένα σύστημα που αποτελείται από σταγονίδια ελαίου διεσπαρμένα σε υδατική φάση ονομάζεται γαλάκτωμα ελαίου σε νερό (o/w), ενώ ένα σύστημα που αποτελείται από διεσπερμένα σταγονίδια νερού σε συνεχή φάση ελαίου ονομάζεται γαλάκτωμα νερού σε έλαιο (w/o). Εκτός από τα συμβατικού τύπου γαλακτώματα o/w ή w/o, είναι δυνατή επίσης η παρασκευή διαφόρων τύπων πολλαπλών γαλακτωμάτων, όπως για παράδειγμα γαλακτώματα ελαίου σε νερό και σε έλαιο (o/w/o) ή νερού σε έλαιο και σε νερό (w/o/w) (Garti 1997, Garti and Bisperink 1998, Garti and Benichou 2004).

Τα γαλακτώματα τύπου W/O/W μπορούν να σχηματισθούν από σταγονίδια νερού διεσπαρμένα μέσα σε μεγαλύτερα σταγονίδια ελαίου, τα οποία με τη σειρά τους διασπείρονται σε υδατική φάση. Τα πολλαπλά γαλακτώματα χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων.

Η εικόνα ενός γαλακτώματος εξαρτάται από τη διάμετρο των σφαιριδίων (ταγονιδίων) των φάσεων. Εάν η διάμετρός τους είναι μεταξύ 0.15  $\mu\text{m}$  και 100  $\mu\text{m}$ , τότε το γαλάκτωμα έχει θολή - γαλακτώδη εμφάνιση. Αντιθέτως, τα μικρογαλακτώματα (με διάμετρο σταγονιδίων 0.0015-0.15  $\mu\text{m}$ ) είναι διαφανή και σαφώς πιο σταθερά, καθώς ο ρυθμός καθίζησης και άρα και η σταθερότητά τους εξαρτάται από τη διάμετρο των σωματιδίων.

Η συγκέντρωση των σφαιριδίων (σταγονιδίων) σε ένα γαλάκτωμα περιγράφεται με καμπύλες κατανομής ανάλογα με την κατ' όγκο περιεκτικότητά τους και ανάλογα το μέγεθός τους. Η διαδικασία μείωσης του μεγέθους των σταγονιδίων σε ένα γαλάκτωμα είναι γνωστή ως ομογενοποίηση. Στη βιομηχανία τροφίμων η μέθοδος αυτή συνήθως εφαρμόζεται σε διατάξεις που ονομάζονται ομογενοποιητές, όπου τα γαλακτώματα υποβάλλονται σε έντονη μηχανική ανάδευση με εφαρμογή πίεσης.

Τα γαλακτώματα στην πραγματικότητα περιέχουν σωματίδια με μεγέθη μεγάλου εύρους που συνήθως ξεκινούν από 0.1  $\mu\text{m}$  και φτάνουν έως και 3000~4000  $\mu\text{m}$  (Dickinson,1992).



**Εικόνα 2.1 :** Γαλάκτωμα τροφίμου ελαίου σε νερό. Σταγονίδια ελαίου διεσπαρμένα σε νερό.

## **2.2 Συστατικά Γαλακτωμάτων**

### **2.2.1 Λιπαρά**

Τα λιπαρά, ή όπως αλλιώς αποκαλούνται «λίπη» και «έλαια», είναι η κατηγορία συστατικών με την υψηλότερη πηγή ενέργειας στην ανθρώπινη διατροφή (O'Brien 2000).

Περιέχουν ουσιώδη λιπαρά οξέα απαραίτητα για την υγεία του ανθρώπου και χρήσιμα στη διατροφή του, τα οποία δεν μπορεί να τα συνθέσει ο ανθρώπινος οργανισμός. Τα λιπαρά έχουν κατηγορηθεί γενικώς ότι προκαλούν παχυσαρκία και καρδιαγγειακές ασθένειες. Παρόλα αυτά, προμηθεύουν το ανθρώπινο σώμα με ενέργεια και λιποδιαλυτές βιταμίνες και βελτιώνουν τη γεύση και την υφή των τροφίμων.

Τα λίπη και έλαια προέρχονται από ποικιλία πηγών, όπου κάθε πηγή προσφέρει ένα διαφορετικό υλικό. Από πολλούς σπόρους και διάφορα φρούτα παράγονται έλαια, καθώς και από επίγεια ή θαλάσσια ζώα. Παρόλα αυτά, μόνο ορισμένες από αυτές τις πηγές τυγχάνουν οικονομικής εκμετάλλευσης. Τα λίπη και έλαια είναι οργανικές ουσίες που περιλαμβάνουν κυρίως εστέρες γλυκερίνης με λιπαρά οξέα και σε μικρές ποσότητες μη γλυκερικά συστατικά (Fennema 1996).

Τα λίπη εμφανίζονται σε στερεή κατάσταση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ τα έλαια αντίστοιχα σε υγρή μορφή.

Η χημική σύσταση είναι εκείνη που προσδιορίζει τα χαρακτηριστικά κάθε λίπους ή ελαίου και αυτά με τη σειρά τους καθορίζουν την καταλληλότητά του για τη χρήση του σε διάφορες επεξεργασίες και εφαρμογές τροφίμων (Fennema 1996).

### **2.2.2 Γαλακτωματοποιητές**

Ο όρος γαλακτωματοποιητής (emulsifier) αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία για να περιγράψει οποιαδήποτε επιφανειοδραστική ουσία που μπορεί να προσροφηθεί στη διεπιφάνεια ελαίου – ύδατος και να αναστείλει την αποσταθεροποίηση του γαλακτώματος.

Ιδανικά, ένας γαλακτωματοποιητής πρέπει να προσροφάται γρήγορα στη διεπιφάνεια ελαίου-νερού κατά τη διαδικασία της ομογενοποίησης και να προκαλεί σημαντική μείωση της διεπιφανειακής τάσης έτσι, ώστε να αποτρέπει τη συσσωμάτωση των σταγονιδίων κατά την ομογενοποίηση. Επίσης ο ρόλος του γαλακτωματοποιητή είναι σημαντικός για τη σταθερότητα του γαλακτώματος σε συνθήκες αποθήκευσης, μεταφοράς και γενικά στις περιβαλλοντικές συνθήκες, μέσω δημιουργίας μίας «προστατευτικής» διεπιφανειακής μεμβράνης μεταξύ σταγονιδίων και μέσου διασποράς.

Στη βιομηχανία τροφίμων οι πιο κοινοί γαλακτωματοποιητές που χρησιμοποιούνται είναι αμφίφιλες πρωτεΐνες και φωσφολιπίδια. Τα συστατικά αυτά χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν το ιξώδες της συνεχούς φάσης των γαλακτωμάτων και ενισχύουν τη σταθερότητά τους με επιβράδυνση της κίνησης των σταγονιδίων. Για την αύξηση του ιξώδους της σταθερής φάσης των γαλακτωμάτων χρησιμοποιούνται πολυσακχαρίτες ως γαλακτωματοποιητές (Larsson 1997).

## 2.3 Ιδιότητες Γαλακτωμάτων

### 2.3.1 Κλάσμα όγκου διασπαρμένης φάσης

Η συγκέντρωση των σταγονιδίων σε ένα γαλάκτωμα παίζει σημαντικό ρόλο στην εμφάνιση, την υφή, τη γεύση, και τη σταθερότητα του γαλακτώματος όπως και στον καθορισμό του κόστους του. Για αυτό το λόγο θα πρέπει να προσδιορίζεται με ακριβή και αξιόπιστο τρόπο η συγκέντρωση των σφαιριδίων (σταγονιδίων) στα γαλακτώματα. Η συγκέντρωση σφαιριδίων συνήθως περιγράφεται με όρους του κλάσματος όγκου της φάσης διασποράς ( $\Phi$ ), η οποία είναι ίση με τον όγκο των σταγονιδίων γαλακτώματος ( $VD$ ) διαιρούμενο με το συνολικό όγκο του γαλακτώματος ( $VE$ ):

$$\Phi = \frac{VD}{VE}$$



Σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι πιο εύχρηστο να εκφράζεται η συγκέντρωση σταγονιδίων σε όρους του κλάσματος μάζας φάσης διασποράς ( $\Phi_m$ ), η οποία είναι ίση με τη μάζα των σταγονιδίων γαλακτώματος (MD) διαιρούμενο με τη συνολική μάζα του γαλακτώματος (ME):

$$\Phi_m = \frac{MD}{ME}$$

Το κλάσμα μάζας και κλάσμα όγκου συνδέονται μεταξύ τους μέσω των ακόλουθων εξισώσεων:

$$\Phi_m = \frac{\Phi \rho_2}{\Phi \rho_2 + (1 - \Phi) \rho_1}$$

$$\Phi = \frac{\Phi_m \rho_1}{\Phi_m \rho_1 + (1 - \Phi_m) \rho_2}$$

όπου  $\rho_1$  και  $\rho_2$  είναι οι πυκνότητες της συνεχούς και διεσπαρμένης φάσης αντιστοίχως. Όταν οι πυκνότητες των δύο φάσεων είναι ίσες, το κλάσμα μάζας είναι ισοδύναμο με το κλάσμα όγκου.

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

### 2.3.2 Κατανομή μεγέθους σωματιδίων

Πολλές από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των γαλακτωμάτων τροφίμων, όπως η διάρκεια ζωής, η εμφάνιση, η υφή, το άρωμα κ.α., προσδιορίζονται από το μέγεθος των σφαιριδίων που περιέχουν. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό για την επιστήμη των τροφίμων να είναι σε θέση να ελέγχει κανείς με αξιοπιστία, να προβλέπει, να μετρά, και να προσδιορίζει το μέγεθος των σταγονιδίων στα γαλακτώματα.

Αν όλα τα σταγονίδια σε ένα γαλάκτωμα είναι του ίδιου μεγέθους, τότε αυτό ονομάζεται γαλάκτωμα μονοδιασποράς. Αν υπάρχει μεγάλο εύρος από μεγέθη σταγονιδίων, τότε γίνεται λόγος για γαλάκτωμα πολυδιασποράς. Παρόλα αυτά, τα πραγματικά γαλακτώματα τροφίμων δεν περιέχουν πάντα ένα μέγεθος σταγονιδίων, και έτσι ο προσδιορισμός του μεγέθους των σταγονιδίων αυτών είναι πιο περίπλοκος από ότι για τα γαλακτώματα μονοδιασποράς. Σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι σημαντικό να υπάρχουν πληροφορίες σχετικά με την πλήρη κατανομή μεγέθους των σωματιδίων ενός γαλακτώματος, ενώ σε άλλες περιπτώσεις η γνώση του μέσου μεγέθους των σταγονιδίων και το εύρος της κατανομής αρκεί.

Στο Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων κατά τη διασπορά 1 g ελαίου σε νερό υπό τη μορφή σφαιρικών σταγονιδίων.

**Πίνακας 2.1**

Επίδραση του μεγέθους των σταγονιδίων για διασπορά ελαίου σε νερό

Ακτίνα σταγονιδίων (μm)	Πλήθος σταγονιδίων ανά 1 g ελαίου (g <sup>-1</sup> )	Επιφάνεια σταγονιδίων ανά 1 g ελαίου (m <sup>2</sup> /g)	Ποσοστό % μορίων ελαίου ανά επιφάνεια σταγονιδίων
100	$2.6 \times 10^5$	0.03	0.02
10	$2.6 \times 10^8$	0.3	0.2
1	$2.6 \times 10^{11}$	3	1.8
0,1	$2.6 \times 10^{14}$	30	18

### **2.3.3 Ιδιότητες διεπιφάνειας σταγονιδίων**

Η διεπιφάνεια των σταγονιδίων αποτελείται από μία στενή περιοχή (συνήθως πάχους μερικών νανόμετρων) που περιβάλλει κάθε σταγονίδιο γαλακτώματος, και περιέχει ένα μίγμα ελαίου, νερού και ενεργής επιφανειακής μορίων (McClements and Decker 2000).

Η διεπιφάνεια διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό πολλών από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των γαλακτωμάτων τροφίμων. Για το λόγο αυτό, οι επιστήμονες τροφίμων ενδιαφέρονται ιδιαίτερα για την αποσαφήνιση των παραγόντων που καθορίζουν τη σύνθεση, τη δομή, το πάχος, τη ρεολογία, και το φορτίο της διεπιφανειακής περιοχής. Η σύνθεση και η δομή της διεπιφανειακής περιοχής καθορίζονται από τον τύπο και τη συγκέντρωση των επιφανειακά-δραστικών ειδών που υπάρχουν στο σύστημα πριν από το σχηματισμό του γαλακτώματος, καθώς επίσης και από τις διεργασίες που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια και μετά το σχηματισμό του γαλακτώματος (π.χ. φαινόμενα προσρόφησης) (McClements and Decker 2000).

Το πάχος και η ρεολογία της διεπιφανειακής περιοχής μπορούν να επηρεάσουν τη σταθερότητα των γαλακτωμάτων κατά το βαρυτικό διαχωρισμό, τη συσσωμάτωση και τη συνένωση. Επίσης επηρεάζουν τη ρεολογία των γαλακτωμάτων και την ταχύτητα μεταφοράς μάζας εντός ή εκτός των σταγονιδίων.

### **2.3.4 Φορτίο σταγονιδίων**

Οι φυσικοχημικές και οργανοληπτικές ιδιότητες των γαλακτωμάτων πολλών τροφίμων διέπονται από το μέγεθος και το είδος του ηλεκτρικού φορτίου των σταγονιδίων.

Η προέλευση του φορτίου οφείλεται συνήθως στην προσρόφηση των μορίων ιοντικού γαλακτωματοποιητή που ιονίζεται. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες έχουν υδρόφιλες ομάδες επικεφαλής οι οποίες μπορεί να είναι ουδέτερες, θετικά φορτισμένες, ή αρνητικά φορτισμένες. Κατά συνέπεια, τα σταγονίδια του γαλακτώματος μπορεί να έχουν ένα ηλεκτρικό φορτίο που εξαρτάται από τον τύπο των επιφανειακώς δραστικών μορίων (Hunter 1986).

Το ηλεκτρικό φορτίο σταγονιδίου μπορεί να χαρακτηριστεί με διαφορετικούς τρόπους όπως, με την πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου ( $\sigma$ ), το ηλεκτρικό δυναμικό της επιφάνειας ( $\psi_0$ ) και το «ζήτα» δυναμικό ( $\zeta$ ). Η πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου είναι η ποσότητα του ηλεκτρικού φορτίου ανά μονάδα εμβαδού επιφάνειας, ενώ το δυναμικό επιφάνειας είναι η ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται, για να αυξηθεί η πυκνότητα φορτίου επιφάνειας από 0 έως  $\sigma$ . Το ζ-δυναμικό είναι το ενεργό δυναμικό επιφάνειας ενός σταγονιδίου που εναιωρείται σε ένα μέσο, το οποίο λαμβάνει υπόψη την παρουσία φορτισμένων ειδών στο μέσο που μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια της σταγόνας και να μεταβάλουν το καθαρό φορτίο της (Hunter 1986).

Το φορτίο ενός σταγονιδίου είναι σημαντικό, επειδή καθορίζει τη φύση των αλληλεπιδράσεών του με άλλα φορτισμένα είδη ή τη συμπεριφορά του υπό την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου. Όλα τα σταγονίδια σε ένα γαλάκτωμα είναι συνήθως επικαλυμμένα με τον ίδιο γαλακτωματοποιητή και έτσι έχουν το ίδιο ηλεκτρικό φορτίο. Όταν το φορτίο αυτό είναι αρκετά μεγάλο, εμποδίζεται η συσσωμάτωση των σταγονιδίων λόγω της ηλεκτροστατικής απώθησης μεταξύ τους (Hunter 1986).

### **2.3.5 Κρυστάλλωση σταγονιδίων**

Η γνώση των παραγόντων που καθορίζουν την κρυστάλλωση και την τήξη των γαλακτωματοποιημένων ουσιών, καθώς και της επίδρασης των σταγονιδίων στο μετασχηματισμό φάσης, είναι ιδιαίτερα σημαντική για την επιστήμη των τροφίμων. Στα γαλακτώματα (o/w) παρατηρείται ο μετασχηματισμός φάσης του γαλακτωματοποιημένου λίπους, ενώ στα γαλακτώματα (w/o) παρατηρείται ο μετασχηματισμός φάσης του γαλακτωματοποιημένου νερού (Walstra 1987, 2003a).

Η βιομηχανία τροφίμων ασχολείται κυρίως με την κρυστάλλωση και την τήξη των γαλακτωματοποιημένων λιπών, επειδή αυτοί οι μετασχηματισμοί συμβαίνουν σε θερμοκρασίες που συνήθως συναντώνται κατά τη διάρκεια της παραγωγής, της αποθήκευσης ή διαχείρισης των (o/w) γαλακτωμάτων, επηρεάζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο τις ιδιότητες των γαλακτωμάτων.

Η φυσική κατάσταση των σταγονιδίων σε ένα γαλάκτωμα μπορεί λοιπόν να επηρεάσει σημαντικά τις φυσικοχημικές και οργανοληπτικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένων της εμφάνισης, της ρεολογίας, της γεύσης και της σταθερότητας. Για παράδειγμα, η παραγωγή μαργαρίνης, βουτύρου, σαντιγί και παγωτού εξαρτάται από την ελεγχόμενη αποσταθεροποίηση ενός γαλακτώματος (o/w) που περιέχει εν μέρει κρυσταλλικά σταγονίδια. Η σταθερότητα μίας κρέμας, σε διάτμηση και σε θερμοκρασιακές μεταβολές (περιοδικές αυξομειώσεις), εξαρτάται από την κρυστάλλωση των σταγονιδίων λίπους γάλακτος. Τέλος, η χαρακτηριστική αίσθηση της γεύσης των τροφίμων σε πολλές περιπτώσεις συνίσταται στην αίσθηση που προκαλεί η τήξη των κρυστάλλων αυτών στο στόμα (Walstra 1987, 2003a).

Να αναφερθεί σε αυτό το σημείο πως το ποσοστό του συνολικού λίπους σε ένα δείγμα που στερεοποιείται σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι γνωστό ως **περιεκτικότητα σε στερεό λίπος (SFC - Solid Fat Content)**. Το SFC κυμαίνεται από 100 % σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου το λίπος είναι στερεό μέχρι 0 % σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου το λίπος είναι πλήρως υγρό.

### 2.3.6 Αλληλεπιδράσεις σταγονιδίων

Πολλές από τις φυσικοχημικές και οργανοληπτικές ιδιότητες των γαλακτωμάτων τροφίμων επηρεάζονται έντονα από τις ελκτικές και απωστικές αλληλεπιδράσεις που ενεργούν μεταξύ των σταγονιδίων. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σταγονιδίων του γαλακτώματος μπορεί να οδηγήσουν σε μεγάλες αλλαγές στη σταθερότητα, τη ρεολογία, την εμφάνιση και τη γεύση των γαλακτωμάτων τροφίμων, και έτσι είναι σημαντικό να κατανοηθεί η φυσικοχημική τους προέλευση και να μελετηθούν οι ιδιότητές τους.

Υπάρχουν πολύ διαφορετικά είδη των κολλοειδών αλληλεπιδράσεων που μπορούν να εμφανιστούν στα γαλακτώματα τροφίμων όπως αλληλεπιδράσεις τύπου van der Waals, ηλεκτροστατικές, στερεοχημικές, υδρόφοβες κ.α. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές διαφέρουν ως προς τη φύση τους (ελκτικές ή απωστικές), την ισχύ τους (ισχυρές ή ασθενείς) και το εύρος τους (μεγάλο ή μικρό).

### 2.3.7 Οπτική Εμφάνιση Γαλακτωμάτων

Η οπτική εμφάνιση των γαλακτωμάτων εξαρτάται από δύο παραμέτρους:

1. Το είδος των συστατικών, δηλαδή το χρώμα και τη διαφορά που παρουσιάζουν στις τιμές του δείκτη διάθλασης
2. Το μέγεθος των διεσπαρμένων σταγονιδίων.

Ένα γαλάκτωμα είναι αδιαφανές και συνήθως αποκτά το χρώμα της συνεχούς φάσης, όταν το μέγεθος των σταγονιδίων είναι μεταξύ 0,5-5  $\mu\text{m}$  και υπάρχει σημαντική διαφορά στο δείκτη διάθλασης της συνεχούς και ασυνεχούς φάσης. Ένα γαλάκτωμα είναι διαφανές, είτε όταν το μέγεθος των σταγονιδίων είναι της τάξης των  $\text{nm}$  και μάλιστα μικρότερο από το μήκος κύματος του ορατού φωτός (400-700  $\text{nm}$ ), είτε όταν το γαλάκτωμα έχει ρυθμιστεί έτσι, ώστε οι δύο φάσεις να έχουν τον ιδανικό δείκτη διάθλασης.

Θεωρητικά, αν επιτευχθεί η ανάμιξη μίας λιπαρής φάσης με μία υδατική η οποία έχει τον ίδιο δείκτη διάθλασης, αυτό θα οδηγήσει σε παρασκευή διαφανούς γαλακτώματος.

### 2.3.8 Ιξώδες

Το ιξώδες ενός γαλακτώματος εξαρτάται κυρίως από τους εξής παράγοντες:

1. Το ιξώδες της συνεχούς φάσης: Κατά κύριο λόγο το ιξώδες ενός γαλακτώματος είναι όμοιο με εκείνο της συνεχούς φάσης.
2. Την αναλογία συνεχούς και ασυνεχούς φάσης: Η αύξηση της συγκέντρωσης της ασυνεχούς φάσης σε σχέση με τη συνεχή προκαλεί αύξηση του ιξώδους. Ακόμη η αύξηση του όγκου της ασυνεχούς φάσης προκαλεί αύξηση του φαινομένου ιξώδους. Το φαινόμενο αυτό προκαλείται από τη συγκέντρωση μεγάλου αριθμού σωματιδίων στο γαλάκτωμα.

3. Το μέγεθος σταγονιδίων. Μείωση του μεγέθους των σταγονιδίων προκαλεί μικρή αύξηση του ιξώδους του γαλακτώματος.

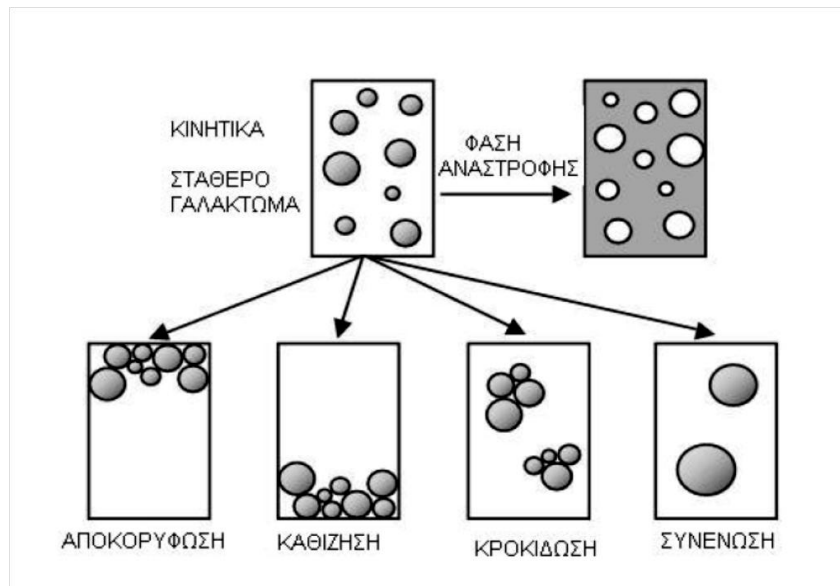
4. Τον τύπο και τη συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή.

## 2.4 Σταθερότητα γαλακτωμάτων

Ο όρος «σταθερότητα» για τα γαλακτώματα αναφέρεται στην ικανότητα που έχουν αυτά να αντιστέκονται στις αλλαγές των ιδιοτήτων τους με την πάροδο του χρόνου: πιο σταθερά γαλακτώματα, πιο αργά αλλάζουν τις ιδιότητές τους. Ένα γαλάκτωμα μπορεί να καταστεί ασταθές λόγω διαφόρων τύπων φυσικών και χημικών αιτιών. Στη φυσική αστάθεια συμβαίνει μεταβολή της κατανομής του χώρου ή της οργάνωσης της δομής των μορίων, ενώ στη χημική αστάθεια αντίστοιχα μετατροπή της χημικής δομής των μορίων. Παραδείγματα φυσικής αστάθειας είναι η κρεμοποίηση, η κροκίδωση, η συνένωση, ενώ η οξείδωση και η υδρόλυση είναι κοινά παραδείγματα χημικής αστάθειας.

Κατά την εξέταση της σταθερότητας ενός γαλακτώματος είναι σημαντικό να αναφερθεί η διάκριση μεταξύ της θερμοδυναμικής σταθερότητας και της κινητικής σταθερότητας. Η θερμοδυναμική γενικά δίνει πληροφορία για το αν μία διεργασία είναι δυνατόν να συμβεί, ενώ η κινητική περιγράφει το ρυθμό με τον οποίο αυτή συμβαίνει, δηλαδή το ρυθμό με τον οποίο θα προχωρήσει ο διαχωρισμός και την εξάρτηση της σταθερότητας με το χρόνο.

Όλα τα γαλακτώματα των τροφίμων είναι θερμοδυναμικά ασταθή και έτσι αν αυτά αφεθούν για αρκετό χρονικό διάστημα καταρρέουν. Για αυτό το λόγο και ειδικότερα για τα γαλακτώματα τροφίμων η κινητική σταθερότητα κυρίως είναι υπεύθυνη για τις διαφορετικές φυσικοχημικές και οργανοληπτικές τους ιδιότητες. (Walstra 1996a).



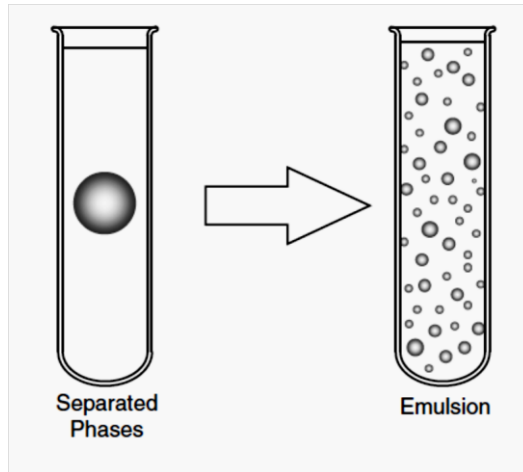
**Εικόνα 2.2 :** Φυσικοί μηχανισμοί αποσταθεροποίησης γαλακτωμάτων

### 2.4.1 Θερμοδυναμική σταθερότητα

Η θερμοδυναμική αστάθεια ενός γαλακτώματος προσδιορίζεται εύκολα, αν αναδευτεί ένα καθαρό έλαιο και καθαρό νερό, και στη συνέχεια, παρατηρηθεί η μεταβολή στην εμφάνιση του συστήματος με το χρόνο. Το οπτικώς αδιαφανές γαλάκτωμα, που σχηματίζεται αρχικά, καταρρέει με την πάροδο του χρόνου έως ότου ένα στρώμα ελαίου να εμφανιστεί πάνω από ένα στρώμα νερού.

Η εξήγηση της θερμοδυναμικής αστάθειας μπορεί να γίνει σαφέστερη συγκρίνοντας την ελεύθερη ενέργεια ενός συστήματος που αποτελείται από ένα έλαιο και μία υδατική φάση πριν και μετά τη γαλακτωματοποίηση. Γίνεται παραδοχή ότι αρχικά υπάρχουν πλήρως διαχωρισμένες οι φάσεις (έστω μία μεγάλη σταγόνα ελαίου μέσα στην υδατική φάση) και τελικά δημιουργείται το σύστημα του γαλακτώματος, που είναι η διασπορά της σταγόνας ελαίου σε σταγονίδια μέσα στην υδατική φάση:





**Εικόνα 2.3** : Ο σχηματισμός ενός γαλακτώματος είναι θερμοδυναμικά δυσμενής εξαιτίας της αύξησης της επιφάνειας επαφής των δύο φάσεων.

Στην αρχική κατάσταση η συνολική ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs είναι:

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

ενώ αντίστοιχα στην τελική:

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

Όπου:

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

$T$  : η απόλυτη θερμοκρασία

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

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

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

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

$$\Delta G_I = \gamma \Delta A$$

Οπότε:

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

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

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

Όπου

k : η σταθερά Boltzmann

n : ο αριθμός σταγονιδίων στο γαλάκτωμα

$\varphi$  : το κλάσμα όγκου στη διεσπαρμένη φάση

Στα περισσότερα γαλακτώματα τροφίμων η μεταβολή της εντροπίας διαμόρφωσης των σταγονιδίων είναι πολύ μικρή σε σύγκριση με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας διεπαφής και θεωρείται αμελητέα. Η συνολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για το σχηματισμό ενός γαλακτώματος και ειδικότερα ενός γαλακτώματος τροφίμων δίνεται τελικά από τη σχέση:

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

Έτσι κατά κύριο λόγο ο σχηματισμός ενός γαλακτώματος είναι μία θερμοδυναμικά ασταθής κατάσταση λόγω της αύξησης της διεπιφάνειας επαφής μετά τη γαλακτωματοποίηση.

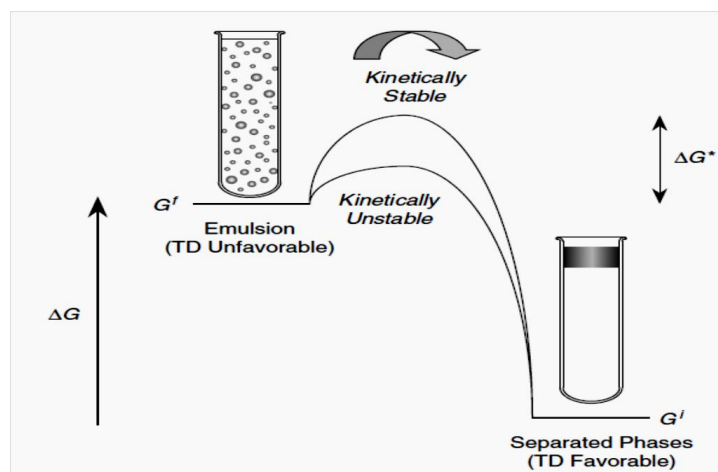
Θα πρέπει να σημειωθεί όμως πως σε κάποιες περιπτώσεις που η επιφανειακή τάση  $\gamma$  είναι σχετικά μικρή, τότε ο όρος της εντροπίας διαμόρφωσης των σταγονιδίων είναι συγκριτικά μεγαλύτερος από τον όρο της ελεύθερης ενέργειας διεπαφής και οδηγεί στο σχηματισμό γαλακτωμάτων θερμοδυναμικά σταθερών (μικρογαλακτώματα).

### 2.4.2 Κινητική σταθερότητα

Γενικά, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (θερμοδυναμική σταθερότητα) σχετίζεται άμεσα με το σχηματισμό του γαλακτώματος και καθορίζει εάν ένα γαλάκτωμα είναι θερμοδυναμικά σταθερό ή μη. Δεν δίνει όμως καμία πληροφορία σχετικά με το ρυθμό με τον οποίο μεταβάλλονται οι ιδιότητες του γαλακτώματος με το χρόνο και το είδος αυτών των μεταβολών.

Η έννοια της κινητικής σταθερότητας αναφέρεται ακριβώς σε αυτόν το ρυθμό και αισθητοποιείται με σύγκριση της μακροπρόθεσμης σταθερότητας δύο γαλακτωμάτων με την ίδια σύνθεση αλλά με διαφορετικό μέγεθος σταγονιδίων. Ένα γαλάκτωμα που περιέχει μικρότερα σταγονίδια συνήθως έχει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής (μεγαλύτερη κινητική σταθερότητα) από το αντίστοιχο γαλάκτωμα που περιέχει μεγαλύτερα σταγονίδια, παρότι τα μικρά σταγονίδια λόγω μεγαλύτερης διεπιφάνειας επαφής εμφανίζουν υψηλή θερμοδυναμική αστάθεια. (Friberg, 1997)

Πληροφορίες σχετικά με τη σταθερότητα του γαλακτώματος ως προς το χρόνο είναι ιδιαίτερα σημαντικές, ειδικά για τους επιστήμονες τροφίμων, ώστε να δημιουργούν προϊόντα που να διατηρούν τις επιθυμητές ιδιότητές τους για μεγάλα χρονικά διαστήματα. **Για αυτό πολλές φορές στην τεχνολογία τροφίμων η κινητική σταθερότητα είναι σημαντικότερη της θερμοδυναμικής σταθερότητας ενός γαλακτώματος.**



**Εικόνα 2.4 :** Τα γαλακτώματα είναι θερμοδυναμικά ασταθή συστήματα, όμως μπορούν να υπάρξουν σε μία μετασταθή κατάσταση που μπορούν να είναι κινητικά σταθερά.

Ένα γαλάκτωμα που είναι κινητικά σταθερό πρέπει να έχει ενέργεια  $\Delta G^*$  σημαντικά υψηλότερη από τη θερμική ενέργεια του συστήματος ( $kT$ ). Στην πραγματικότητα τα γαλακτώματα έχουν πλήθος διαφορετικών μετασταθών καταστάσεων (με διαφορετική ενέργεια ενεργοποίησης η καθεμία). Έτσι ένα γαλάκτωμα μπορεί να μεταφερθεί από τη μία μετασταθή κατάσταση στην επόμενη, μέχρι τελικά να καταλήξει στη θερμοδυναμικά σταθερή του κατάσταση. Τέτοιου είδους αλλαγές μπορούν να επιφέρουν σημαντικές μεταβολές στην ποιότητα των τροφίμων που συμμετέχει το γαλάκτωμα. (Friberg, 1997)

Η ερμηνεία της κινητικής σταθερότητας των γαλακτωμάτων στηρίζεται στη δυναμική φύση των σταγονιδίων. Τα σταγονίδια του γαλακτώματος βρίσκονται συνεχώς σε κίνηση μέσα στο γαλάκτωμα και συγκρούονται περιοδικά μεταξύ τους εξαιτίας της βαρύτητας και των εφαρμοζόμενων εξωτερικών δυνάμεων. Το κατά πόσον τα σταγονίδια απομακρύνονται μεταξύ τους, παραμένουν ως έχουν ή συνενώνονται μετά από μία σύγκρουσή τους εξαρτάται από τη φύση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους. Η κινητική σταθερότητα λοιπόν των γαλακτωμάτων ερμηνεύεται τελικά από τη δυναμική των σταγονιδίων και τη φύση των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων.

Είναι γνωστό πως αν αναδευτεί καθαρό έλαιο με νερό, τότε σχηματίζεται προσωρινής φύσης γαλάκτωμα που σύντομα διαχωρίζεται στα συστατικά του. Αυτό

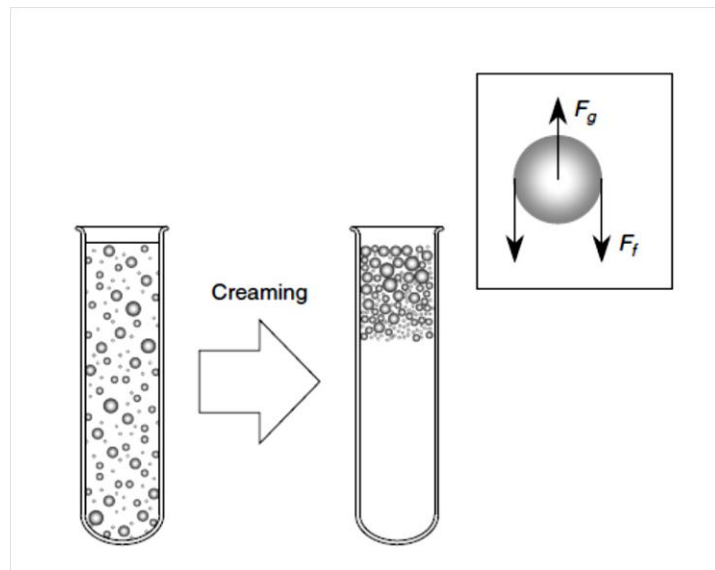
οφείλεται στη χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης μεταξύ της γαλακτωποιημένης κατάστασης και της μη γαλακτωποιημένης κατάστασης. Για να δημιουργηθεί ένα γαλάκτωμα το οποίο να είναι σταθερό για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα, είναι απαραίτητη η χρήση ενός γαλακτωματοποιητή που επεμβαίνει δημιουργώντας μία υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης και αποτρέποντας την αστάθεια. Ο γαλακτωματοποιητής προσροφάται στην επιφάνεια των σταγονιδίων που έχουν ήδη σχηματιστεί και δημιουργείται μία «προστατευτική μεμβράνη» που τα αποτρέπει από τη συνένωση. Επίσης ως πρόσθετα, εκτός από τους γαλακτωματοποιητές, αναφέρονται και οι τροποποιητές υφής, με αποτελέσματα ανάλογα με αυτά των γαλακτωματοποιητών. Οι τροποποιητές υφής παρεμβαίνουν αυξάνοντας το ιξώδες της συνεχούς φάσης ή σχηματίζοντας μία πηκτή (gel) έτσι, ώστε τα σταγονίδια να έχουν χαμηλότερη συχνότητα συγκρούσεων μεταξύ τους και επομένως μικρότερη τάση για συνένωση.

## **2.5 Μηχανισμοί αποσταθεροποίησης**

### **2.5.1 Κρεμοποίηση - Καθίζηση**

Σε γενικές γραμμές, τα σταγονίδια σε ένα γαλάκτωμα έχουν διαφορετική πυκνότητα από εκείνη του υγρού που τα περιβάλλει (Dickinson and Stainsby, 1982; Hunter, 1989; Dickinson, 1992; Walstra, 1996a,b; Robins and Hibberd, 1998; Robins,2000).

Αποτέλεσμα αυτής της διαφοροποίησης είναι η εμφάνιση του μηχανισμού κρεμοποίησης (πυκνότητα σφαιριδίων μικρότερη από την πυκνότητα του υγρού) και καθίζησης (πυκνότητα σφαιριδίων μεγαλύτερη από την πυκνότητα του υγρού).



**Εικόνα 2.5:** Τα γαλακτώματα είναι εύκολο να οδηγήσουν σε κρεμοποίηση λόγω της διαφοράς πυκνότητας της διεσπαρμένης και της συνεχούς φάσης.

Οι πυκνότητες των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων ελαίων στα γαλακτώματα τροφίμων είναι χαμηλότερες από την πυκνότητα του καθαρού νερού. Έτσι τα γαλακτώματα ελαίου σε νερό (o/w) έχουν την τάση κατά το διαχωρισμό τους να σχηματίζουν μία κρεμώδη φάση στο άνω τμήμα του γαλακτώματος, ενώ αντίθετα τα γαλακτώματα νερού σε έλαιο (w/o) να διαχωρίζονται με μηχανισμό καθίζησης.

Κατά την κρεμοποίηση τα λιποσφαιρίδια του γαλακτώματος έχουν μικρότερη πυκνότητα από αυτή της υδατικής φάσης, και έτσι έχουν την τάση να κινούνται ανοδικά, χωρίς να παρατηρείται κάποια μεταβολή στο μέγεθός τους. Στα γαλακτώματα ελαίου σε νερό παρατηρείται αρχικά μία μεταβολή της συγκέντρωσης του ελαίου σε σχέση με την απόσταση από τον πυθμένα του δοχείου, χωρίς να γίνεται αυτό οπτικά αντιληπτό. Με την πάροδο του χρόνου διακρίνονται δύο ξεχωριστές στοιβάδες, μία υδατική και μία εμπλουτισμένη με σταγονίδια ελαίου.

Ο βαρυτικός διαχωρισμός έχει συνήθως αρνητικές συνέπειες στην ποιότητα των γαλακτωμάτων των τροφίμων. Ο καταναλωτής περιμένει να δει ένα προϊόν που είναι μακροσκοπικά ομοιογενές και ως εκ τούτου ο διαχωρισμός ενός γαλακτώματος σε μία οπτικώς θολή φάση σταγονιδίων και σε μία διαφανή φάση με μικρή συγκέντρωση σταγονιδίων είναι ανεπιθύμητη. Επίσης τα χαρακτηριστικά της υφής του γαλακτώματος επηρεάζονται, εξαιτίας του ότι το στρώμα που είναι

πλούσιο σε σταγονίδια εμφανίζει υψηλό ιξώδες, ενώ το στρώμα που είναι φτωχό σε σταγονίδια χαμηλό ιξώδες αντίστοιχα. Επιπλέον η παρατεταμένη επαφή των σταγονιδίων στο πλούσιο σε σταγονίδια στρώμα που θα σχηματιστεί κατά το βαρυτικό διαχωρισμό οδηγεί σε φαινόμενα κροκίδωσης ή και τελικής συνένωσης των σταγονιδίων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μία φάσης καθαρού ελαίου.

### 2.5.1.1 Φυσική ερμηνεία του βαρυτικού διαχωρισμού – Νόμος του Stokes

Ο ρυθμός με τον οποίο ένα σφαιρικό σωματίδιο διαχωρίζεται και κατευθύνεται στο άνω τμήμα ενός γαλακτώματος κατά την κρεμοποίηση καθορίζεται από την ισορροπία των δυνάμεων που δρουν σε αυτό όπως φαίνονται στην Εικόνα 2.6. Όταν ένα σφαιρικό σωματίδιο έχει μικρότερη πυκνότητα από τη συνεχή φάση, τότε μία δύναμη  $F_g$  εμφανίζεται που το κατευθύνει στο άνω τμήμα (Hunter 1989, Hiemenz and Rajagopalan 1997):

$$F_g = -\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_2 - \rho_1)g$$

Όπου:

r: η ακτίνα του σταγονιδίου

g: η επιτάχυνση της βαρύτητας

$\rho$ : η πυκνότητα

Οι δείκτες 1 και 2 αναφέρονται στη συνεχή φάση και στο σταγονίδιο αντίστοιχα. Καθώς το σωματίδιο κινείται ανοδικά, η περιβάλλουσα συνεχή φάση αναπτύσσει στην επιφάνειά του μία δύναμη αντίστασης στην κίνησή του  $F_f$ :

$$F_f = 6\pi n_1 r u$$

Όπου:

u: η ταχύτητα κρεμοποίησης

$n_1$ : το ιξώδες διάτμησης (δυναμικό ιξώδες).

Το σταγονίδιο πολύ σύντομα αποκτά μία σταθερή ταχύτητα ανόδου που προκύπτει από την εξίσωση των παραπάνω εξισώσεων και αναφέρεται ως νόμος του Stokes και αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική ταχύτητα κρεμοποίησης του γαλακτώματος:

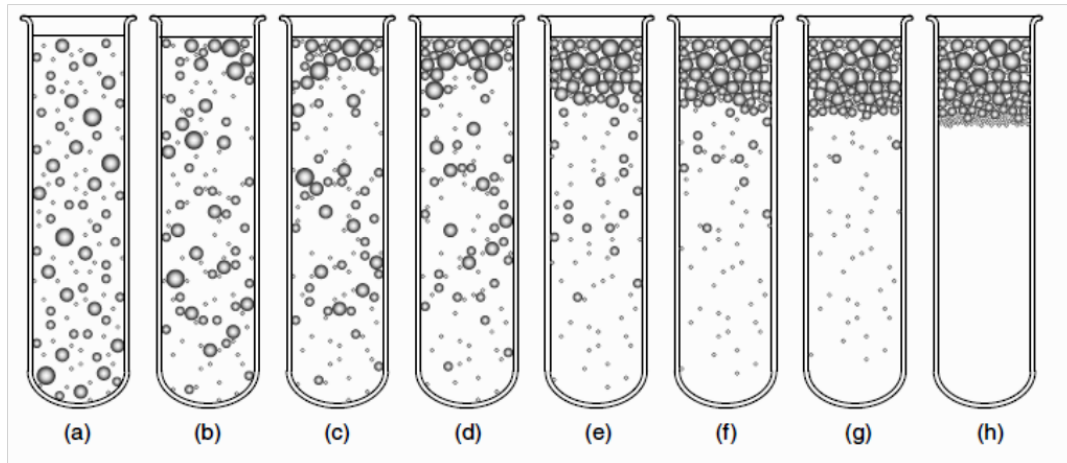
$$u_{stokes} = -\frac{2gr^2(\rho_2 - \rho_1)}{9\eta_1}$$

Αντίστοιχοι μηχανισμοί και σχέσεις υπολογισμού ισχύουν και για την περίπτωση που ο βαρυτικός μηχανισμός γίνεται μέσω καθίζησης ( $\rho_2 > \rho_1$ ). Στις περισσότερες όμως των περιπτώσεων που αφορούν γαλακτώματα τροφίμων ο διαχωρισμός γίνεται μέσω κρεμοποίησης και για αυτό θεωρείται σημαντικότερος. Στην Εικόνα 2.7 παρουσιάζονται τα στάδια της κρεμοποίησης ενός γαλακτώματος.

Αρχικά γίνεται αντιληπτή η ανοδική κίνηση των σταγονιδίων προς τα ανώτερα στρώματα, εξαιτίας της χαμηλής συγκέντρωσης σταγονιδίων. Έτσι παρατηρείται διαύγεια στα κατώτερα στρώματα. Τα σταγονίδια κινούνται ανοδικά και όταν φτάσουν στην επιφάνεια πλέον συσσωρεύονται εκεί και δημιουργούν το λεγόμενο «κρεμώδες στρώμα». Το τελικό πάχος του στρώματος αυτού εξαρτάται από τη συγκέντρωση των σταγονιδίων καθώς και από το πόσο αποτελεσματικά συσσωρεύονται. Τα σταγονίδια μπορούν να συσσωρεύονται ισχυρά ή ασθενώς ανάλογα με την πολυδιασπορά τους και τη φύση των αλληλοεπιδράσεων μεταξύ τους. Σταγονίδια που συσσωρεύονται ισχυρά οδηγούν σε πάχος στρώματος μικρό, ενώ σταγονίδια με ασθενή συσσώρευση δημιουργούν πάχος στρώματος εμφανώς μεγαλύτερο (Hiemenz and Rajagopalan 1997).

Οι παράγοντες που καθορίζουν το είδος της συσσώρευσης των σταγονιδίων στο «κρεμώδες στρώμα» είναι σε μεγάλο βαθμό εκείνοι που προσδιορίζουν και τη δομή συσσωματωμάτων κατά την κροκίδωση. Στην περίπτωση που το «κρεμώδες στρώμα» δεν καθορίζεται στη δομή του και από συσσωματώματα, μπορεί με ελαφριά ανάδευση να διαλυθεί και το γαλάκτωμα να αποκτήσει πάλι μέρος των αρχικών του ιδιοτήτων, παρόλα αυτά δεν αποφεύγεται μία εκ νέου κρεμοποίηση.





**Εικόνα 2.6 :** Τα στάδια κρεμοποίησης ενός γαλακτώματος. Στο ανώτερο στρώμα συσσωρεύονται σταγονίδια της διεσπαρμένης φάσης με τα μεγαλύτερα να κυριαρχούν κοντά στην επιφάνεια.

### 2.5.1.2 Παράγοντες απόκλισης από το νόμο του Stokes

Ο νόμος του Stokes μπορεί να οδηγήσει στον υπολογισμό της ταχύτητας κρεμοποίησης ενός γαλακτώματος, θεωρώντας όπως ήδη αναφέρθηκε την ανάπτυξη δυνάμεων που δρουν στην επιφάνεια του σταγονιδίου.

Στην πράξη όμως ο υπολογισμός αυτός απέχει από τους πειραματικούς υπολογισμούς για την ταχύτητα της κρεμοποίησης. Αυτό οφείλεται στην απλουστευμένη και «ιδανική» θεώρηση του μηχανισμού στη σχέση του Stokes.

Ορισμένοι από τους παράγοντες που δημιουργούν τις αποκλίσεις αυτές και ειδικότερα στα γαλακτώματα τροφίμων είναι :

#### Ρευστότητα του σταγονιδίου

Η εξίσωση Stokes προϋποθέτει πως δεν υπάρχει ολίσθηση του σταγονιδίου κατά την κίνησή του εντός της συνεχούς φάσης, κάτι όμως που είναι αληθές μόνο για στερεά σώματα. Έτσι η δύναμη που αντιστέκεται στην κίνηση του σωματιδίου είναι μειωμένη και άρα η ταχύτητα κρεμοποίησης είναι μεγαλύτερη από ότι αρχικά έχει υποτεθεί μέσω της σχέσης Stokes):

$$u = u_{stokes} \frac{3(n_2 + n_1)}{3n_2 + 2n_1}$$

Αυτή η σχέση καταλήγει να είναι όμοια με τη σχέση Stokes, όταν το ιξώδες των σταγονιδίων είναι πολύ μεγαλύτερο από εκείνο της συνεχούς φάσης ( $n_2 \gg n_1$ ). Αντίστοιχα, όταν το ιξώδες των σταγονιδίων είναι σημαντικά μικρότερο από το ιξώδες της συνεχούς φάσης ( $n_2 \ll n_1$ ), τότε προκύπτει ότι η ταχύτητα κρεμοποίησης είναι 1.5 φορές μεγαλύτερη από την προβλεπόμενη μέσω της σχέσης Stokes (Dickinson and Stainsby 1982).

#### Μη αραιωμένα συστήματα

Η ταχύτητα κρεμοποίησης των σταγονιδίων σε συμπυκνωμένα γαλακτώματα είναι μικρότερη από ότι σε αραιά γαλακτώματα λόγω των αλληλοεπιδράσεων μεταξύ των σταγονιδίων. Καθώς ένα σταγονίδιο γαλακτώματος κινείται προς το άνω τμήμα, αντίστοιχα ένας ίσος όγκος συνεχούς φάσης πρέπει να κινηθεί προς τα κάτω ως αντιστάθμισμα της κίνησης αυτής. Έτσι υπάρχει μία διαρκής κίνηση συνεχούς φάσης προς τα κάτω η οποία αντιστέκεται στην ανοδική κίνηση των σταγονιδίων και ως εκ τούτου μειώνει τελικά την ταχύτητα σχηματισμού του «κρεμώδους στρώματος».

Για αρκετά αραιά γαλακτώματα (< 2% σταγονίδια) η ταχύτητα κρεμοποίησης των σταγονιδίων έχει υπολογιστεί μαθηματικά από την υδροδυναμική μελέτη (Hunter 1989):

$$u = u_{stokes} (1 - 6.55\Phi)$$

Μία ημιεμπειρική σχέση που έχει υπολογιστεί για να περιγράψει τη μείωση της ταχύτητας κρεμοποίησης στην περίπτωση των συμπυκνωμένων γαλακτωμάτων είναι (Hunter 1989):

$$u = u_{stokes} (1 - 6.55\Phi)$$

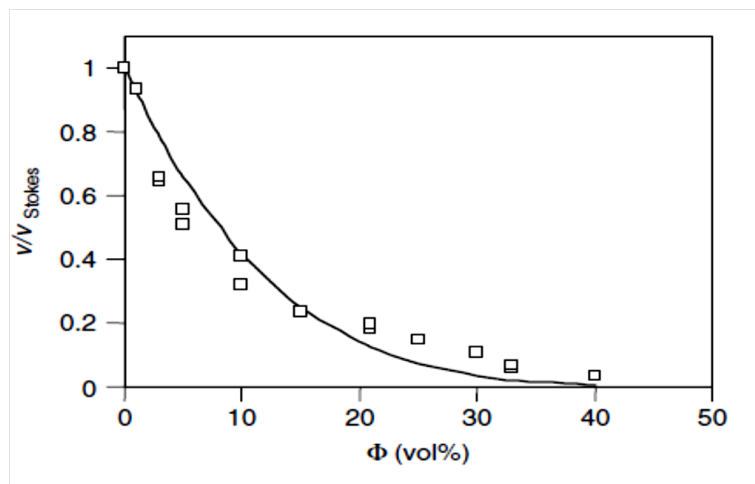
Μία ημιεμπειρική σχέση που έχει υπολογιστεί για να περιγράψει την μείωση της ταχύτητας κρεμοποίησης στην περίπτωση των συμπυκνωμένων γαλακτωμάτων είναι (Hunter, 1989):

$$u = u_{stokes} \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_c}\right)^{k\Phi_c}$$

Όπου:

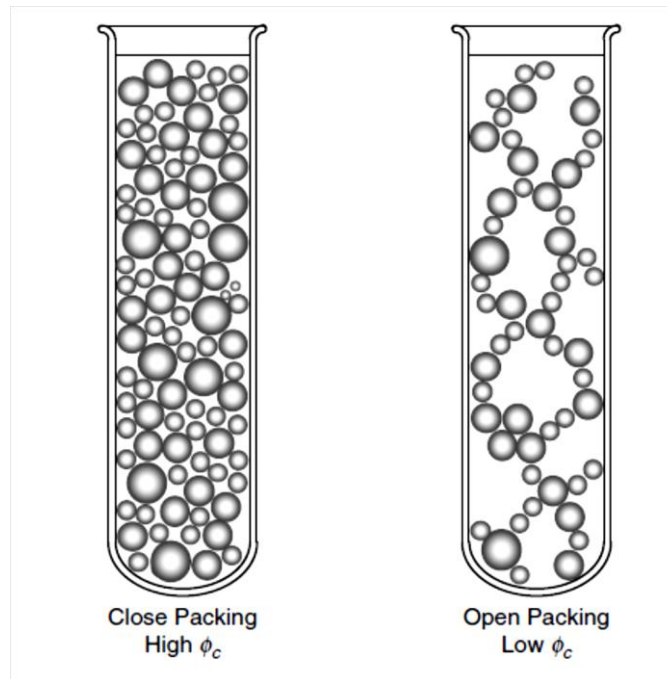
$K, \Phi_c$ : παράμετροι που εξαρτώνται από τη φύση του γαλακτώματος

Η παραπάνω εξίσωση προβλέπει ότι η ταχύτητα κρεμοποίησης μειώνεται καθώς αυξάνει η συγκέντρωση των σταγονιδίων (Εικόνα 2.7).



**Εικόνα 2.7:** Εξάρτηση του λόγου  $u/u_{stokes}$  ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου  $\Phi$

Γενικά η τιμή της  $\Phi_c$  εξαρτάται από τη συσσώρευση των σταγονιδίων μέσα στο γαλάκτωμα που είναι συνάρτηση της πολυδιασποράς και των αλληλεπιδράσεων των σταγονιδίων ως προς τη δημιουργία κολλοειδών συσσωματωμάτων. Τα πολυδιεσπαρμένα σταγονίδια καταλαμβάνουν το διαθέσιμο χώρο πιο αποτελεσματικά από ότι τα μονοδιεσπαρμένα, εξαιτίας του ότι τα μικρότερα σταγονίδια μπορούν να καλύψουν τα κενά μεταξύ των μεγαλύτερων, έτσι η τιμή  $\Phi_c$  τείνει να είναι μεγαλύτερη σε πολυδιεσπαρμένα γαλακτώματα από ότι στα μονοδιεσπαρμένα. Όταν τα σταγονόδια έλκονται μεταξύ τους, μπορούν να σχηματίσουν σε χαμηλές συγκεντρώσεις μία κατανομή πηκτής (gel) εντός του γαλακτώματος, η οποία περιορίζει σημαντικά την κίνηση των σταγονιδίων σε χαμηλές τιμές  $\phi$  (Das and Ghosh 1990).



**Εικόνα 2.8:** Η κρεμοποίηση μπορεί να περιοριστεί όταν το κλάσμα όγκου  $\Phi$  υπερβαίνει μία κρίσιμη τιμή  $\Phi_c$

#### Πολυδιασπορά

Τα γαλακτώματα δεν περιέχουν συνήθως ένα μόνο μέγεθος σταγονιδίων. Τα μεγαλύτερα από αυτά τα σταγονίδια έχουν την τάση να κινούνται ταχύτερα ανοδικά προς τα πάνω από ότι τα μικρότερου μεγέθους. Έτσι δημιουργείται μία κατανομή ταχυτήτων κρεμοποίησης εντός του γαλακτώματος (Pinfield et al. 1997).

Η διαφοροποίηση στην ταχύτητα κρεμοποίησης των μεγαλύτερων σταγονιδίων που ταχύτερα οδεύουν προς την επιφάνεια δημιουργεί συσσώρευση των μεγαλύτερων σταγονιδίων στο ανώτερο στρώμα της κρεμώδους φάσης που δημιουργείται. Έτσι κατά την κατακόρυφη διεύθυνση δημιουργείται ένα προφίλ μεγέθους των σωματιδίων με τα μεγαλύτερα να κινούνται προς το άνω τμήμα ταχύτερα. Αν τα μεγαλύτερα σταγονίδια, καθώς οδεύουν προς τα πάνω, συγκρούονται και συσσωματώνονται με μικρότερα, το συσσωμάτωμα αποκτά επιπλέον μεγαλύτερη ταχύτητα κρεμοποίησης από ότι το σωματίδιο από μόνο του. Σε πολλές περιπτώσεις εξαιτίας αυτών των φαινομένων είναι σκόπιμο να εκτιμάται μία μέση τιμή ταχύτητας κρεμοποίησης. (Walstra, 2003a).

### Κροκίδωση σταγονιδίων

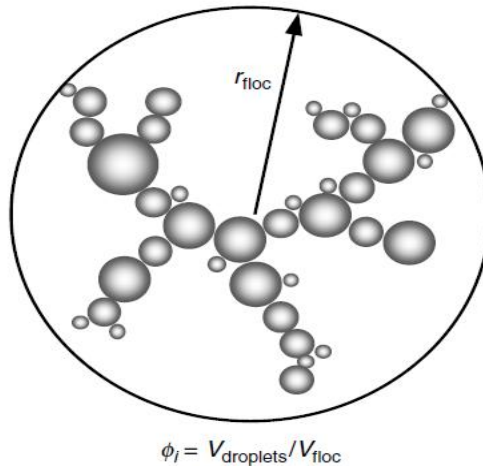
Σε γαλακτώματα τροφίμων είναι σύνηθες τα σταγονίδια να συνενώνονται δημιουργώντας κροκίδες. Το μέγεθος και η δομή των κροκίδων παίζει σημαντικό ρόλο στο ρυθμό με τον οποίο μπορεί να γίνει η κρεμοποίηση σε ένα γαλάκτωμα .

Σε χαμηλές και ενδιάμεσες συγκεντρώσεις σταγονιδίων όπου οι σχηματιζόμενες κροκίδες δεν αλληλεπιδρούν σημαντικά μεταξύ τους, η κροκίδωση τείνει να αυξάνει το ρυθμό της κρεμοποίησης, επειδή οι κροκίδες έχουν μεγαλύτερο ενεργό μέγεθος από ότι τα μεμονωμένα σταγονίδια. Σε πυκνά γαλακτώματα η κροκίδωση επιβραδύνει την κρεμοποίηση, αφού οι εκταταμένοι σχηματισμοί κροκίδων εμποδίζουν μεμονωμένα σταγονίδια να κινηθούν (Bremer 1992, Bremer et al. 1993, Walstra 1996b, Pinfield et al. 1997, Chanamai and McClements 2000b).

Η συγκέντρωση των σταγονιδίων στην οποία εμποδίζεται ο μηχανισμός της κρεμοποίησης εξαρτάται πρωτίστως από την εσωτερική δομή των συσσωματωμάτων. Δίκτυο κροκίδων μπορεί να σχηματισθεί σε χαμηλά κλάσματα όγκου διεσπαρμένης φάσης, όταν σταγονίδια σε κάθε σχηματιζόμενη κροκίδα είναι περισσότερο «ανοιχτά τακτοποιημένα» (openly packed) και έτσι παρεμποδίζεται η κρεμοποίηση και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Τέτοιας μορφής κροκίδες αναμένεται να σχηματισθούν σε περιπτώσεις που υπάρχουν ισχυρές ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των σταγονιδίων. Μαθηματικά μοντέλα μπορούν να αναπτυχθούν, ώστε να προβλέπουν το ρυθμό κρεμοποίησης σε περιπτώσεις κροκιδωμένων γαλακτωμάτων, αν υποθεθεί ότι οι κροκίδες είναι σφαιρικές και δεν καταστρέφονται κατά το μηχανισμό της κρεμοποίησης. Ο νόμος τους Stokes μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της ταχύτητας των κροκίδων σε αραιό γαλάκτωμα (θεωρώντας τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κροκίδων αμελητέες) αντικαθιστώντας τα χαρακτηριστικά των μεμονωμένων σταγονιδίων ( $r$ ,  $\rho_2$ ) με τα αντίστοιχα των κροκίδων ( $r_{floc}$ ,  $\rho_{floc}$ ):

$$u_{floc} = - \frac{2gr_{floc}^2(\rho_{floc} - \rho_1)}{9n_1}$$

Η ακτίνα  $r_{floc}$  και η πυκνότητα  $\rho_{floc}$  εξαρτώνται από το πλήθος των σταγονιδίων σε κάθε κροκίδα ( $n$ ) και την εσωτερική συσσωμάτωση των σταγονιδίων εντός της κροκίδας (Εικόνα 2.10) .



**Εικόνα 2.10** : Μία κροκίδα μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μεγάλο σφαιρικό σωματίδιο ακτίνας  $r_{floc}$  στο εσωτερικό του οποίου υπάρχουν συνενώσεις σταγονιδίων.

Αν υποθεθεί πως οι κροκίδες είναι σφαιρικές και η εσωτερική συσσωμάτωση εκφράζεται ως  $\Phi_i = \frac{V_{droplets}}{V_{floc}}$  όπου  $V_{droplets} = n \frac{4}{3} \pi r_{droplet}^3$  και  $V_{floc} = \frac{4}{3} \pi r_{floc}^3$  . Με συνδυασμό των δύο τελευταίων μπορεί τελικά να εκφραστεί η  $r_{floc}$  :

$$r_{floc} = r \sqrt[3]{\frac{n}{\Phi_i}}$$

Αυτή η εξίσωση δείχνει ότι το μέγεθος της κροκίδας αυξάνεται καθώς ο αριθμός των σταγονιδίων εντός της αυξάνει ή όσο στο εσωτερικό της η συνένωση γίνεται λιγότερο πυκνή.

## 2.5.2 Κροκίδωση

Η κροκίδωση είναι ένα μηχανισμός αστάθειας των γαλακτωμάτων κατά τον οποίο δύο ή περισσότερα λιποσφαιρίδια ενώνονται για να σχηματίσουν ένα συνολικό στο οποίο τα λιποσφαιρίδια διατηρούν την ακεραιότητα του ατόμου τους. Τα σφαιρίδια της κροκίδωσης (κροκίδες) μπορεί να είναι είτε ωφέλιμα είτε επιζήμια για την ποιότητα του γαλακτώματος. Η κροκίδωση επιταχύνει το ρυθμό του βαρυτικού διαχωρισμού σε αραιά γαλακτώματα, το οποίο είναι συνήθως ανεπιθύμητο, λόγω του ότι μειώνεται η διάρκεια ζωής του γαλακτώματος. Προκαλεί επίσης μία έντονη αύξηση του ιξώδους του γαλακτώματος και μπορεί ακόμα να οδηγήσει στο σχηματισμό πηκτής. Σε άλλα προϊόντα, ένα ελεγχόμενο ποσοστό κροκίδωσης μπορεί να είναι χρήσιμο, διότι οδηγεί στη δημιουργία μίας πιο επιθυμητής δομής.

Η συσσωμάτωση είναι επίσης μία αντιστρεπτή διαδικασία, όπου θα μπορούσε με μηχανική φύσης ανάδευση οι σχηματιζόμενες κροκίδες να καταρρεύσουν και η δομή του γαλακτώματος να επανέλθει. Μέσα στα πλέγματα των συσσωματωμάτων τα λιποσφαιρίδια συνδέονται χαλαρά με ελκτικές δυνάμεις, ακολουθώντας την κίνηση Brown, με αποτέλεσμα να συγκρούονται συχνά, κάτι που οδηγεί τελικά στην επιπλέον συσσωμάτωσή τους. Σε αυτή την αλληλεπίδραση των λιποσφαιριδίων, κυριότερο ρόλο παίζουν οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις, οι δυνάμεις Van der Waals και οι πολυμερικές δυνάμεις που οφείλονται στα προσροφημένα μόρια των γαλακτωματοποιητών (Robins, Hibberd 1998).

### Συνένωση-Συγχώνευση

Η συγχώνευση περιλαμβάνει τη διάσπαση του διεπιφανειακού υμενίου και τη συνένωση στη συνέχεια δύο ή περισσότερων λιποσφαιριδίων προς λιποσφαιρίδια μεγαλύτερου μεγέθους. Είναι μία μη αντιστρεπτή διαδικασία η οποία οδηγεί τελικά σε ολική κατάρρευση του γαλακτώματος και διαχωρισμό των δύο φάσεων, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μακροσκοπικά η δημιουργία μίας ελαιώδους στοιβάδας στο πάνω μέρος του γαλακτώματος. Το φαινόμενο της

συγγώνευσης εμφανίζεται κυρίως σε γαλακτώματα με λιποσφαιρίδια που έχουν παραμείνει συσσωματωμένα για μεγάλο χρονικό διάστημα (Robins, Hibberd 1998).



# Κεφάλαιο 3

## Ανάλυση συστατικών γαλακτωμάτων

### 3.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2, τα κύρια συστατικά των γαλακτωμάτων είναι:

1. **Τα λιπαρά**, που περιλαμβάνουν γενικά τα λίπη και τα έλαια
2. **Οι γαλακτωματοποιητές**, εκ των οποίων οι κυριότεροι για τη βιομηχανία των τροφίμων είναι τα επιφανειοδραστικά συστατικά.

### 3.2 Λίπη – Έλαια

Τα λίπη και έλαια είναι ουσίες αδιάλυτες στο νερό ζωικής ή φυτικής προέλευσης, αποτελούμενες κυρίως από εστέρες της τριυδροξυλικής αλκοόλης, γλυκερίνης με τα λιπαρά οξέα. Οι εστέρες είναι γνωστοί ως τριγλυκερίδια (Κυρτσάκης 1997).

Δεν υπάρχει σαφής διαχωρισμός μεταξύ των όρων λίπος και έλαιο. Όμως ο όρος λίπος χρησιμοποιείται για τα τριγλυκερίδια εκείνα τα οποία είναι στερεά ή ημιστερεά στη θερμοκρασία δωματίου, ενώ ο όρος έλαιο χρησιμοποιείται για τα τριγλυκερίδια τα οποία βρίσκονται σε υγρή κατάσταση κάτω από τις ίδιες συνθήκες.

Η ευαισθησία της ορολογίας αυτής γίνεται φανερή από το γεγονός ότι μία λιπαρή ύλη που συναντάται σε μορφή λίπους σε μία θερμή κλιματική περιοχή, είναι δυνατό να εμφανίζεται ως έλαιο σε περιβάλλον με τροπικές θερμοκρασίες. Εκτός από τους όρους λίπη και έλαια υπάρχει και ο όρος λιπίδια. Ο όρος αυτός περιλαμβάνει μία ευρύτερη ομάδα λιπαρών ουσιών που βρίσκονται στη φύση. Εδώ ανήκουν εκτός από τα τριγλυκερίδια τα μονο- και δι-γλυκερίδια, τα φωσφατίδια, οι

κερεβροζίνες, οι στερόλες, οι τερπενικές ενώσεις, οι λιπαρές αλκοόλες, τα λιπαρά οξέα, οι λιποδιαλυτές βιταμίνες και ορισμένες άλλες ενώσεις (Μπόσκος 1997).

### **3.2.1 Συστατικά λιπαρών**

#### **3.2.1.1 Τριγλυκερίδια**

Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα λίπη και έλαια είναι μίγματα τριγλυκεριδίων. Το μόριο της γλυκερίνης αποτελείται από τρία άτομα άνθρακα, πέντε άτομα υδρογόνου και τρεις υδροξυλομάδες. Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχουν τέσσερις δεσμοί ή σημεία σύνδεσης σε κάθε ένα από τα άτομα άνθρακα. Όταν τρία λιπαρά οξέα συνδέονται με ένα μόριο γλυκερίνης, τότε προκύπτει ένα μόριο τριγλυκεριδίου. Σε ένα τριγλυκερίδιο, οι τρεις υδροξυλομάδες είναι δυνατό να είναι εστεροποιημένες με το ίδιο λιπαρό οξύ, οπότε πρόκειται για απλά τριγλυκερίδια, ή με διάφορα λιπαρά οξέα, οπότε πρόκειται για μικτά τριγλυκερίδια. Στη φύση σχεδόν όλα τα γλυκερίδια περιέχουν μίγμα λιπαρών οξέων εστεροποιημένων με τη γλυκερίνη, δηλαδή είναι μικτά τριγλυκερίδια.

Στα μικτά τριγλυκερίδια ο τρόπος σύνδεσης των λιπαρών οξέων στις θέσεις 1,2,3 ή α, β, α' της γλυκερίνης οδηγεί στο σχηματισμό ισομερών θέσης.

Έλαια και λίπη από διάφορες πηγές διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, σε ότι αφορά τη σχετική θέση των κορεσμένων και ακόρεστων λιπαρών οξέων στα μόρια των τριγλυκεριδίων τους. Στα φυτικά λιπαρά σώματα, τα κορεσμένα λιπαρά οξέα παρουσιάζουν μία προτίμηση προς την 1 (α) θέση σε σχέση προς τη 2 (β) θέση, ενώ στα ζωικά λιπαρά σώματα μπορεί να παρουσιασθεί το αντίθετο.

Σε ότι αφορά την ονομασία των γλυκεριδίων, αυτή δεν είναι ακόμη ομοιόμορφη, αλλά ισχύουν ορισμένοι γενικοί κανόνες, όπως:

- Το όνομα των με μικρότερο μήκος αλυσίδων λιπαρών οξέων προηγείται του ονόματος των λιπαρών οξέων με μεγαλύτερο μήκος αλυσίδας, π.χ. παλμιτοδιστεατίνη.
- Όταν κορεσμένα και ακόρεστα λιπαρά οξέα έχουν το ίδιο μήκος αλυσίδας, προηγείται το κορεσμένο λιπαρό οξύ, π.χ. παλμιτοστεατοελαΐνη.

- Όταν τα ακόρεστα οξέα έχουν το ίδιο μήκος αλυσίδας, αλλά διαφορετικό βαθμό ακορεστότητας, προηγείται το πιο κορεσμένο οξύ.

Τα τριγλυκερίδια, τα οποία προέρχονται από σπόρους τροπικών φυτών συνήθως δεν έχουν μεγάλη αναλογία κορεσμένων έναντι ακόρεστων λιπαρών οξέων. Για αυτό είναι στερεά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αλλά έχουν στενό θερμοκρασιακό εύρος τήξης, λόγω των μειωμένων ισομερών θέσης που περιέχουν. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί το βούτυρο κακάο. Γενικά, τα φυτικά έλαια περιέχουν σε μεγάλες αναλογίες ακόρεστα λιπαρά οξέα. Παρόλα αυτά, τα φυτικά τριγλυκερίδια μπορεί να είναι υψηλού κορεσμού, όπως το έλαιο της καρύδας. Τα ζωικά τριγλυκερίδια κυριαρχούνται από τα C16 και C18 κορεσμένα λιπαρά οξέα, περιλαμβάνοντας σημαντικά ποσοστά πλήρως κορεσμένων λιπαρών οξέων, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο τις στερεές ουσίες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα ρευστά τριγλυκερίδια, όπως επίσης τα μονογλυκερίδια και τα διγλυκερίδια έχουν την ιδιότητα να κρυσταλλώνονται σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές. Πιστεύεται ότι αυτός ο πολυμορφισμός υπάρχει σε κάθε γλυκερίδιο με έμφαση στις μορφές α, β και β'. Από τις μορφές αυτές σταθερότερη είναι η β, ενώ οι ασταθείς α και β' μεταβάλλονται σε σταθερή μορφή β με την πάροδο του χρόνου. Με ταχεία ψύξη ρευστών γλυκεριδίων λαμβάνεται η ασταθής μορφή α, ενώ με βραδεία ψύξη λαμβάνεται η σταθερή μορφή β. Οι διάφορες κρυσταλλικές μορφές έχουν διαφορετικά σημεία τήξης, από τα οποία η β μορφή έχει το υψηλότερο και η α μορφή το χαμηλότερο.

### **3.2.1.2 Μονο- και δι- γλυκερίδια**

Κατά την εστεροποίηση γλυκερίνης με λιπαρά οξέα, εκτός από τα τριγλυκερίδια, σχηματίζονται ακόμη μονο- και διγλυκερίδια, με ποικίλλουσα χημική σύσταση. Έτσι κατά την εστεροποίηση γλυκερίνης και στεατικού οξέος εκτός από την τριστεαρίνη σχηματίζονται δύο ισομερείς μονοστεαρίνες (μονογλυκερίδια) και δύο ισομερείς διστεαρίνες (διγλυκερίδια). Όταν κατά την εστεροποίηση χρησιμοποιηθούν διάφορα κορεσμένα και ακόρεστα λιπαρά οξέα, θα

σχηματιστούν, μονο-, δι- και τριγλυκερίδια, που μπορεί να είναι κορεσμένα και ακόρεστα.

Τα μονογλυκερίδια είναι επιφανειακά ενεργές ενώσεις, γιατί περιέχουν στο μόριό τους και υδατοδιαλυτά πολικά, και λιποδιαλυτά μη πολικά τμήματα. Για το λόγο αυτό τα μονογλυκερίδια των ανώτερων λιπαρών οξέων χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων ως γαλακτωματοποιητές, και μάλιστα ιδιαίτερα κατάλληλοι για σχηματισμό γαλακτωμάτων τύπου υδατικής φάσης διεσπαρμένης σε συνεχή λιπαρή φάση.

Τα μονογλυκερίδια, προστιθέμενα σε μικρή αναλογία στα λιπαρά σώματα, επιταχύνουν την κρυστάλλωσή τους με λεπτοκρυσταλλική δομή. Τα μονογλυκερίδια και τα διγλυκερίδια παρασκευάζονται βιομηχανικά με ελεγχόμενη εστεροποίηση λιπαρών οξέων με γλυκερίνη ή με μετεστεροποίηση λιπαρών σωμάτων με γλυκερίνη, με την παρουσία ενός βασικού καταλύτη. Τα προϊόντα της αντίδρασης λιπαρών οξέων ή λιπαρών σωμάτων με περίσσεια γλυκερίνης είναι ένα μίγμα, μονο-, δι- και τριγλυκεριδίων μαζί με την περίσσεια της γλυκερίνης και για το ακατέργαστο προϊόν της αντίδρασης χρησιμοποιείται ο όρος μονογλυκερίδιο. Τα μονογλυκερίδια του εμπορίου περιέχουν 50-60% μονογλυκερίδια, 30-45% διγλυκερίδια και μικρό ποσοστό τριγλυκεριδίων (Ako, Min 2002).

### **3.2.1.3 Λιπαρά οξέα**

Τα λιπαρά οξέα είναι απαραίτητα για το μεταβολισμό των τροφών στους ζώντες οργανισμούς. Είναι πλούσιες πηγές ενέργειας και άνθρακα και είναι πολύ καλά σχεδιασμένες αποθηκευτικές μονάδες ενέργειας. Ωστόσο, η σπουδαιότητα των λιπαρών οξέων στην ανθρώπινη διατροφή και τη φυσιολογία υπερβαίνει την ιδιότητά τους ως πηγή θερμιδικής αξίας.

Τα λιπαρά οξέα διακρίνονται ανάλογα με το μήκος της αλυσίδας, τον αριθμό και τη θέση των διπλών δεσμών και τη θέση των λιπαρών οξέων μέσα στο μόριο της γλυκερίνης. Η ποικιλότητα αυτών των χαρακτηριστικών ευθύνεται για τις φυσικοχημικές διαφορές των εδωδιμων λιπών και ελαίων. Αυτά αποτελούνται από ένα καρβοξύλιο (COOH) και μία αλειφατική ανθρακική αλυσίδα διαφόρου μεγέθους. Ο γενικός τύπος είναι R-COOH, όπου R η αλειφατική ομάδα. Η δομή ενός

λιπαρού οξέος χαρακτηρίζεται από τα άτομα άνθρακα που το αποτελούν και τον αριθμό των διπλών δεσμών που περιέχει. Τα λιπαρά οξέα περιέχουν ανθρακικές αλυσίδες με 4 έως 24 άτομα άνθρακα και με έως τρεις διπλούς δεσμούς (O'Brien 2003).

Η δομή των λιπαρών οξέων και το γεγονός ότι είναι υδρόφοβα τα καθιστά απαραίτητα στη διατήρηση της ημιδιαπερατής μεμβράνης των κυττάρων. Οι δομές τους μπορούν να τροποποιηθούν είτε εργαστηριακά είτε στη βιομηχανία με αλλαγή του βαθμού κορεσμού και με αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας, με σκοπό την παραγωγή μίας ποικιλίας συστατικών με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Οι εστερικές ενώσεις των γλυκεριδίων επιτρέπουν στα λιπαρά οξέα να ανταλλάσσουν θέσεις στο μόριό τους εύκολα, και έτσι τα κύτταρα είναι ικανά να χειρίζονται τις φυσικές ιδιότητες των μεμβρανών τους. Ακόμη, προσφέρονται ως πρόδρομοι που θα ενεργοποιήσουν εκείνα τα μόρια που είναι ικανά να φέρουν δραστικά βιολογικά αποτελέσματα.

Τόσο τα κορεσμένα, όσο και τα ακόρεστα λιπαρά οξέα δομούν το μεγαλύτερο μέρος των λιπαρών οξέων των λιπών και ελαίων. Η αναλογία σε κορεσμένα και ακόρεστα απεικονίζει τις ιδιότητες τήξης του λίπους, από το οποίο προέρχεται, με ορισμένες πάντα εξαιρέσεις. Το σημείο τήξης ενός λιπαρού οξέος ποικίλλει σύμφωνα με ορισμένους κανόνες: αυξάνεται με αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας, του βαθμού κορεσμού και της αλλαγής του ισομερούς cis σε trans μορφή. Παρόλα αυτά, ο πρώτος κανόνας δεν εφαρμόζεται πάντα, δεδομένου ότι το κορεσμένο λιπαρό οξύ με 12 άτομα άνθρακα τήκεται στους 44,2°C, το αντίστοιχο με 13 άτομα άνθρακα στους 41,4°C και το αντίστοιχο με 14 άτομα άνθρακα στους 54,4°C. Η διαφορά στα σημεία τήξης σχετίζεται με τη συμπεριφορά της εκάστοτε αλειφατικής αλυσίδας κατά την κρυστάλλωση- όσο πιο συμπαγής και ομοιόμορφη είναι, τόσο μεγαλύτερο θα είναι και το σημείο τήξης (Stauffer 1996).

#### Κορεσμένα λιπαρά οξέα

Κορεσμένα λιπαρά οξέα καλούνται εκείνα που στο μόριό τους περιέχουν μόνο απλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων του άνθρακα ή που περιέχουν το μέγιστο δυνατό αριθμό ατόμων υδρογόνου ανά άτομο άνθρακα. Τα κορεσμένα λιπαρά οξέα

που μετέχουν στη δομή των λιπαρών σωμάτων είναι κατά κανόνα ευθείας αλυσίδας, ενώ τα διακλαδισμένης αλυσίδας σπάνια συναντώνται σε εδώδιμα έλαια και λίπη.

Από πλευράς μεγέθους μορίου απαντώνται οξέα με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα από 4 έως 24. Λιπαρά οξέα με 4-10 άτομα άνθρακα απαντώνται στη λιπαρή ουσία του γάλακτος, μαζί με οξέα με μεγαλύτερο μήκος αλυσίδας. Λιπαρά οξέα με περισσότερα από 24 άτομα άνθρακα σπάνια συναντώνται σε τριγλυκερίδια τροφίμων. Στις περιπτώσεις που λιπαρά οξέα με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα απαντώνται σε ζωικά λιπαρά σώματα (C1-C23), σε ιχθυέλαια (C13-C19) ή σε φυτικά λιπαρά σώματα (C9-C23), η αναλογία τους δεν υπερβαίνει το 1-2% της ολικής λιπαρής ουσίας. Από πλευράς συχνότητας ανεύρεσης, τα επικρατέστερα κορεσμένα λιπαρά οξέα είναι το δαφνικό (C12), το μυριστικό (C14), το παλμιτικό (C16) και το στεατικό (C18).

Κορεσμένα λιπαρά οξέα με λιγότερα από 10 άτομα άνθρακα είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ εκείνα με μεγαλύτερη αλυσίδα είναι στερεά. Όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος της αλυσίδας του λιπαρού οξέος, τόσο χαμηλότερο είναι το σημείο τήξης του (με εξαίρεση το οξικό οξύ).

Η διαλυτότητα των κορεσμένων λιπαρών οξέων αυξάνει με αύξηση του υδρόφοβου χαρακτήρα του διαλύτη και με τη θερμοκρασία. Ακόμα η διαλυτική ικανότητα των υδρόφοβων διαλυτών αυξάνει με αύξηση του μήκους της λιπαρής αλυσίδας, ενώ ελαττώνεται σε υδροφοβικούς διαλύτες (Hui 1996).

#### Ακόρεστα λιπαρά οξέα

Ακόρεστα λιπαρά οξέα ονομάζονται εκείνα που περιέχουν στο μόριό τους διπλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων του άνθρακα. Τα ευθείας αλυσίδας ακόρεστα λιπαρά οξέα διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τον αριθμό των ατόμων άνθρακα και τα χαρακτηριστικά των διπλών δεσμών. Οι διπλοί δεσμοί μπορεί να διαφέρουν ως προς: α) τον αριθμό, β) τη θέση στο μόριο, γ) τη γεωμετρική διαμόρφωση του μορίου και δ) τη συζυγία. Η συζυγία είναι μία ειδική περίπτωση διάταξης, στην οποία δύο διπλοί δεσμοί χωρίζονται από ένα μόνο δεσμό άνθρακα-άνθρακα. Τα διάφορα ακόρεστα λιπαρά οξέα έχουν στο μόριό τους από ένα ως έξι διπλούς

δεσμούς. Αυτά που περιέχουν πολλούς διπλούς δεσμούς, έχουν συνήθως μία μεθυλενική ομάδα που παρεμβάλλεται μεταξύ δύο διαδοχικών διπλών δεσμών, οι οποίοι για το λόγο αυτό είναι συζυγείς.

Η αρίθμηση των ατόμων του άνθρακα και των διπλών δεσμών των λιπαρών οξέων γίνεται, είτε αρχίζοντας από το άτομο άνθρακα του καρβοξυλίου (σύμφωνα με την ονοματολογία της Γενεύης), είτε από τη μεθυλική ομάδα στο άκρο του μορίου τους.

Στα λιπαρά σώματα τα ακόρεστα λιπαρά οξέα, τα οποία απαντώνται πιο συχνά, βρίσκονται υπό τη μορφή *cis*. Αυτό σημαίνει ότι οι αλυσίδες των ατόμων άνθρακα στις δύο πλευρές του διπλού δεσμού τείνουν η μία προς την άλλη και ότι τα άτομα υδρογόνου του διπλού δεσμού είναι από την ίδια πλευρά.

Στην απεικόνιση *trans*, τα άτομα υδρογόνου στο διπλό δεσμό βρίσκονται απέναντι το ένα από το άλλο. Συνεπώς η αλυσίδα είναι ευθεία (με μία μικρή συστροφή στο σημείο του διπλού δεσμού), π.χ. το ελαϊδικό οξύ. Τα *cis* ισομερή είναι αυτά που κυρίως επικρατούν σε όλα τα εδώδιμα λίπη και έλαια, παρόλο που μικρές ποσότητες *trans* ισομερών υπάρχουν σε λίπη που προέρχονται από μηρυκαστικά. Στη συνέχεια παρατίθεται ένα πίνακας με μερικά ακόρεστα λιπαρά οξέα.

Το ευρύτερα διαδεδομένο ακόρεστο λιπαρό οξύ είναι το ελαϊκό οξύ που στη συνήθη θερμοκρασία είναι υγρό, απαντάται σε όλα τα λιπαρά σώματα των τροφίμων και είναι το κύριο συστατικό των φυτικών ελαίων.

Αρκετά συχνά συναντάται και το λινελαϊκό οξύ που απαντάται σε μεγάλες αναλογίες σε πολλά λίπη και έλαια. Το λινελαϊκό οξύ, μαζί με το λινολενικό οξύ και το αραχιδονικό, ανήκει στα ουσιώδη λιπαρά οξέα, απαραίτητα τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τα ζώα. Συνοψίζοντας, το σημείο τήξης των λιπαρών οξέων ποικίλλει ακολουθώντας τους παρακάτω απλούς κανόνες:

Το σημείο τήξης αυξάνεται:

- Με την αύξηση του μέγεθους της αλυσίδας.
- Με την αύξηση του βαθμού κορεσμού.
- Με την μετατροπή ενός *cis* ισομερές σε *trans*.

### Trans λιπαρά οξέα

Με τον όρο trans λιπαρά εννοούνται όλα τα ακόρεστα λιπαρά οξέα που περιέχουν άνθρακες, οι οποίοι ενώνονται με διπλούς δεσμούς σε trans απεικόνιση. Τα trans λιπαρά οξέα μπορεί να βρεθούν στη διατροφή είναι σε έντονα αποσμημένα έλαια και παλαιότερα σε μερικώς υδρογονωμένα έλαια.

Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα των φυτικών ελαίων βρίσκονται συνήθως σε cis απεικόνιση. Όταν ένα έλαιο υδρογονώνεται μερικώς, σχηματίζονται ορισμένα trans λιπαρά. Επίσης κάποιοι διπλοί δεσμοί μετακινούνται κατά μήκος της αλυσίδας των ανθράκων του λιπαρού οξέος, οπότε σχηματίζεται μία οικογένεια cis και trans ισομερών. Η υδρογόνωση δεν εφαρμόζεται πλέον για εδώδιμα λιπαρά. Τα trans λιπαρά οξέα, όπως και τα κορεσμένα λιπαρά οξέα, αυξάνουν τα επίπεδα της LDL (κακής χοληστερόλης) στο αίμα, οπότε αυξάνεται ο κίνδυνος καρδιακών παθήσεων (Stauffer 1996).

#### **3.2.1.4 Ακυλογλυκερόλες**

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

#### **3.2.1.5 Στερόλες και εστέρες των στερολών**

Οι στερόλες αποτελούν μία ενδιαφέρουσα ομάδα ενώσεων, που από πλευράς δομής βρίσκονται πολύ κοντά προς ορισμένες βιταμίνες, ορμόνες και άλλες δραστικές ύλες σπουδαιότατης σημασίας για τον οργανισμό του ανθρώπου. Οι στερόλες θεωρούνται παράγωγα του κυκλοπεντανουπερυδροφαινανθρενίου ή στερανίου. Οι στερόλες είναι πολύ διαδεδομένες στη φύση και διακρίνονται σε φυτοστερόλες, ζωοστερόλες και μυκοστερόλες. Κύριος εκπρόσωπος των ζωοστερολών είναι η χοληστερόλη και των φυτοστερολών η σιτοστερόλη.



Οι στερόλες αποτελούν ένα πολύ μικρό ποσοστό στη σύσταση των ελαίων και λιπών (0,1-0,3%), αλλά έχουν μεγάλη σημασία για τη διάκριση των λιπαρών σωμάτων φυτικής και ζωικής προέλευσης, γιατί τα ζωικά λιπαρά σώματα περιέχουν ζωοστερόλες, ενώ τα φυτικά φυτοστερόλες και σε πολύ μικρό ποσοστό ζωοστερόλες. Στενή χημική σχέση προς τις στερόλες παρουσιάζουν τα χολικά οξέα και οι ορμόνες. Από αυτά, οι μεν ορμόνες σχηματίζονται από τους ενδοκρινείς αδένες του οργανισμού και καθεμία έχει ειδικό προορισμό για τη λειτουργία των διαφόρων οργάνων, τα δε χολικά οξέα σχηματίζουν μοριακές ενώσεις με τα λιπαρά οξέα των γλυκεριδίων, τις χολεϊνικές ενώσεις, που ως υδατοδιαλυτές απορροφώνται εύκολα από τον εντερικό σωλήνα.

Η χοληστερόλη, η πιο σημαντική στερόλη, αποτελεί σημαντικό δομικό συστατικό των κυτταρικών μεμβρανών και είναι επίσης ο πρόδρομος των χολικών οξέων και των στεροειδών ορμονών. Η χοληστερόλη και ο μεταβολισμός της είναι εξαιρετικής σημασίας για την ανθρώπινη υγεία. Ανωμαλίες στη βιοσύνθεση ή το μεταβολισμό της χοληστερόλης και του χολικού οξέος συνδέονται με καρδιαγγειακές ασθένειες και το σχηματισμό χολόλιθων.

Οι στερόλες μπορούν να εστεροποιηθούν με διάφορα λιπαρά οξέα, όπως π.χ. η χοληστερόλη με το παλμιτικό οξύ, οπότε σχηματίζεται ο εστέρας της χοληστερόλης (Hui 1996).

### **3.2.1.6 Κηροί**

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

τα λιπαρά οξέα ή τα παράγωγα των αλκοολών κατέχουν σύνθετες δομές. Οι σύνθετοι κηροί σχηματίζονται από διόλες ή από αλκοολικά οξέα (Hui 1996).

### **3.2.1.7 Φωσφολιπίδια (Φωσφατίδια)**

Τα φωσφατίδια είναι σύνθετα λιπίδια που περιέχουν φωσφόρο και είναι δομημένα με βάση τη γλυκερίνη ή τη σφιγγοσίνη. Αυτά που περιέχουν γλυκερίνη είναι τα φωσφογλυκερίδια.

Τα φωσφογλυκερίδια μπορούν να θεωρηθούν ως εστέρες του φωσφορικού οξέος, το οποίο βρίσκεται ενωμένο με μονο- ή διγλυκερίδια και με μία αμινοαλκοόλη ή την κυκλική αλκοόλη ινοσιτόλη. Μπορούν επίσης να θεωρηθούν ως εστέρες του γλυκερινοφωσφορικού οξέος με λιπαρά οξέα και αμινοαλκοόλη ή ινοσιτόλη. Ανάλογα με την ουσία που είναι εστεροποιημένη με το φωσφατιδικό οξύ, υπάρχουν τα επόμενα φωσφογλυκερίδια:

- Λεκιθίνη, αν περιέχει χολίνη.
- Κεφαλίνη, αν περιέχει κολαμίνη.
- Φωσφατιδυλοϊνοσιτόλη, αν περιέχει ινοσιτόλη.

Μερικά φωσφογλυκερίδια περιέχουν άζωτο, ενώ άλλα δεν περιέχουν καθόλου. Το περιεχόμενο σε φωσφολιπίδια είναι παρόμοιο τόσο στους φυτικούς όσο και στους ζωικούς ιστούς. Στη λέκιθο του αυγού, το 23% των συνολικών λιπιδίων είναι φωσφολιπίδια και τα υπόλοιπα είναι πολικά λιπίδια. Αντίθετα στους λιπώδεις ιστούς και στους ελαιούχους σπόρους, το περιεχόμενο σε λιπίδια είναι μεταξύ 1-3% των συνολικών λιπιδίων (Hui 1996).

Τα φωσφολιπίδια εξάγονται κυρίως με τη βοήθεια πολικών διαλυτών, μαζί με άλλα λιπίδια, και λαμβάνονται στο ακατέργαστο έλαιο. Εντούτοις, στις πρώτες ύλες τα φωσφολιπίδια είναι πρώτιστα συνδεδεμένα με τις πρωτεΐνες (π.χ. στις μεμβράνες) ή μπορεί να δεσμεύονται σε άλλα τμήματα των ιστών. Παραδείγματος χάρη, τα φωσφολιπίδια αλληλεπιδρούν με τη χλωροφύλλη, οπότε μπορούν να διαμορφώσουν συγκροτήματα μεταξύ του ιόντος μαγνησίου του μορίου της χλωροφύλλης και της ομάδας φωσφόρου των φωσφολιπιδίων. Στους φυτικούς, αλλά και στους ζωικούς ιστούς, τα φωσφολιπίδια είναι άμεσα συνδεδεμένα στις μεμβράνες. Τα φωσφολιπίδια είναι πολύ σημαντικοί γαλακτωματοποιητές στους

ζώντες ιστούς, όπου συνδέονται με τις λιποπρωτεΐνες και βοηθούν στη μεταφορά μη πολικών λιπιδίων στο αίμα και άλλα μεσοκυττάρια υγρά.

Τα φωσφολιπίδια, τα οποία προέρχονται από ζωικές πηγές, κυρίως φωσφολιπίδια λέκιθου αυγών, είναι πολύ ακριβά και κατά συνέπεια χρησιμοποιούνται μόνο για φαρμακευτικούς λόγους ή για βιοχημική έρευνα. Τα φωσφολιπίδια από φυτικές πηγές λαμβάνονται σε βιομηχανική κλίμακα σχεδόν αποκλειστικά ως ένα υποπροϊόν εξευγενισμού ακατέργαστου ελαίου. Φυσικά, η παραγωγή της υψηλής ποιότητας λεκιθίνης σόγιας είναι πολύ χαμηλότερη από την απαιτούμενη, επομένως είναι μερικές φορές απαραίτητο να αναμιχθεί με άλλες πρώτες ύλες. Το καταλληλότερο υποκατάστατο λεκιθίνης παράγεται από φωσφορυλίωση ενός μίγματος μονογλυκεριδίων και διγλυκεριδίων. Είναι ακόμη καλύτερο να χρησιμοποιηθούν διγλυκερίδια, τα οποία προέρχονται με αφαίρεση μονογλυκεριδίων και εξουδετέρωση του φωσφορυλιωμένου προϊόντος με αμμωνία (Hui 1996).

#### **3.2.1.8 Γλυκερογλυκολιπίδια**

Τα γλυκερογλυκολιπίδια ή γλυκολιπίδια περιέχουν μία ομάδα λιπιδίων και είναι συνδεδεμένα με σάκχαρα, πιο συχνά με D-γαλακτόζη, αραβινόζη και φρουκτόζη. Συχνά επίσης περιέχουν μία ομάδα φωσφόρου. Απλό γλυκολιπίδιο είναι π.χ. η ψυχολίνη. Τα γλυκερογλυκολιπίδια περιέχουν γλυκερίνη, όπως η γαλακτοζιδάση, η οποία ανιχνεύτηκε στους φυτικούς ιστούς. Γλυκολιπίδια μπορούν επίσης να περιέχουν συνδεδεμένα φαινολικά οξέα, τα οποία είναι ενεργά ως αντιοξειδωτικά (Hui 1996).

#### **3.2.1.9 Λιποχρωστικές**

Πολλές χρωστικές κίτρινου και κόκκινου χρώματος, που βρίσκονται στο φυτικό και ζωικό κόσμο, ονομάζονται λιποχρωστικές εξ αιτίας της διαλυτότητάς τους στα λιπαρά σώματα και τους διαλύτες τους. Απαντώνται σε ελεύθερη ή εστεροποιημένη μορφή, συνοδεύοντας τα λιπαρά σώματα, όπως επίσης ενωμένες με μία πρωτεΐνη υπό μορφή χρωμοπρωτεϊνών.

Η κυριότερη ομάδα των λιποχρωστικών είναι τα καροτινοειδή και οι χλωροφύλλες.

Καροτινοειδή: Από χημική πλευρά τα καροτινοειδή μπορούν να θεωρηθούν παράγωγα του ισοπρενίου. Οφείλουν το χρώμα τους στην πολυακόρεστη δομή τους με ύπαρξη συζυγιακών διπλών δεσμών. Κυριότερα εξ αυτών είναι το λυκοπένιο, το καροτένιο, η ξανθοφύλλη, η κροκετίνη.

Χλωροφύλλη: Αποτελεί την πράσινη χρωστική των φυτών με την οποία γίνεται η φωτοσύνθεση. Το πράσινο χρώμα του ελαιόλαδου οφείλεται στη χλωροφύλλη (Hui 1996).

### **3.2.2 Φυσικές ιδιότητες λιπαρών**

#### **3.2.2.1 Πυκνότητα**

Για τα λιπαρά οξέα, τα οποία είναι στερεά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η πυκνότητα προσδιορίζεται κυρίως πάνω από το σημείο τήξης, συνήθως στους 40 με 50°C. Η σχετική πυκνότητα ενός σύνθετου λιπιδίου αυξάνει με την αύξηση του μοριακού βάρους του λιπαρού οξέος, καθώς και με την ύπαρξη μεγαλύτερων ποσοστών ακόρεστων οξέων ή υδροξυοξέων. Επίσης αυξάνεται με την οξείδωση του λιπιδίου. Η πυκνότητα προσδιορίζεται με σύγκριση του βάρους ενός ελαίου με εκείνο του νερού, αναφερόμενοι στον ίδιο πάντα όγκο. Η πυκνότητα των φυτικών ελαίων είναι συνήθως 0,910-0,920 g/mL στους 25°C. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, το ειδικό βάρος του λίπους ή ελαίου μειώνεται. Αφού τα λίπη και έλαια είναι πιο ελαφριά (ειδικό βάρος < 1,000), όταν τα μίγματα νερού και λίπους/ελαίου διαχωρίζονται, το λίπος/έλαιο μένει στην κορυφή, πάνω από το νερό (Akoḥ, Min 2002).

#### **3.2.2.2 Κρυστάλλωση**

##### Γενικές αρχές

Η κρυστάλλωση μπορεί να θεωρηθεί ως υποσύνολο της στερεοποίησης. Τα στερεά ταξινομούνται σε κρυσταλλικά, ημικρυσταλλικά και άμορφα. Η διαδικασία

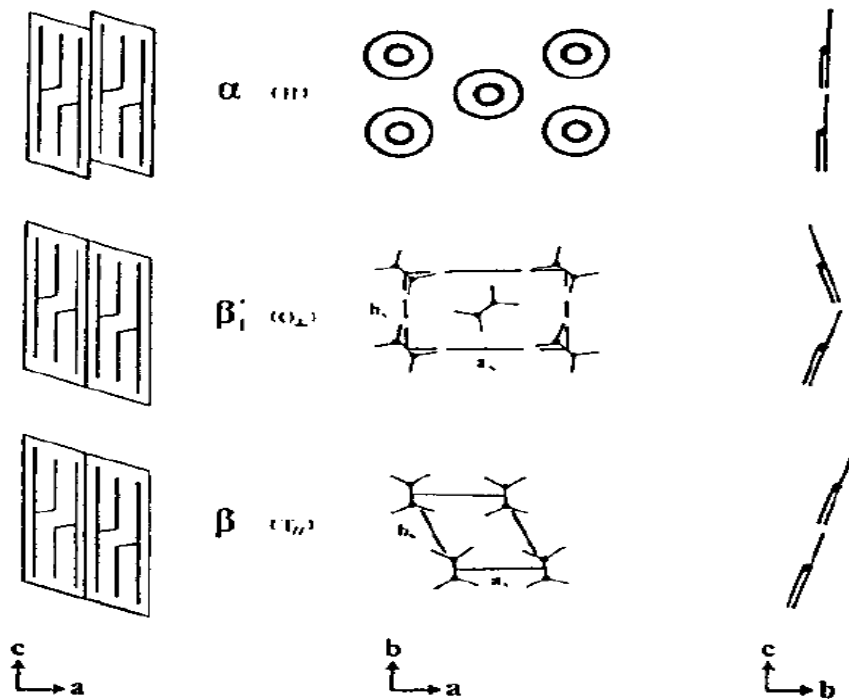
της κρυστάλλωσης που ξεκινά από το διάλυμα απαιτεί υπέρκορο διάλυμα, ενώ αυτή που ξεκινά από ένα τηγμένο υλικό απαιτεί υπέρψυξη. Αυτά τα φαινόμενα οδηγούν σε σχηματισμό πυρήνων και ανάπτυξη κρυστάλλων.

Από τη στιγμή που σχηματίζονται οι κρύσταλλοι έχουν διαφορετικά σχήματα, τα οποία καλούνται μορφές. Οι κρύσταλλοι που είναι σταθεροί τροποποιούν τη μορφή τους, ενώ οι μετασταθείς μορφές υφίστανται αλλαγές φάσης. Παρόλα αυτά, και οι δύο οδηγούν σε μία πολυμορφική συμπεριφορά πολύ διαδεδομένη στα λιπίδια. Στη συνέχεια, οι περισσότεροι κρύσταλλοι «ωριμάζουν» και εξαφανίζονται, με αποτέλεσμα την αλλαγή στο βαθμό του υπερκορεσμού. Ο υπερκορεσμός εξελίσσεται καθώς συνεχίζεται η ανάπτυξη των κρυστάλλων και η υγρή φάση καταλήγει να είναι λιγότερο υπέρκορη. Η μείωση του υπερκορεσμού οδηγεί στην απαίτηση της σταθερότητας των μεγάλων κρυστάλλων, αφού οι κρύσταλλοι κάτω από ένα κρίσιμο μέγεθος θα επιστρέψουν στη μορφή διαλύματος ή τήγματος (Hui 2005).

#### Κρυσταλλική δομή των λιπιδίων

Η δομή των κρυστάλλων των λιπιδίων έχει ισχυρή επίδραση στα φυσικά χαρακτηριστικά των λιπιδίων, όπως για παράδειγμα στη συνεκτικότητα και το σημείο τήξης. Η δομή των κρυστάλλων εξαρτάται από:

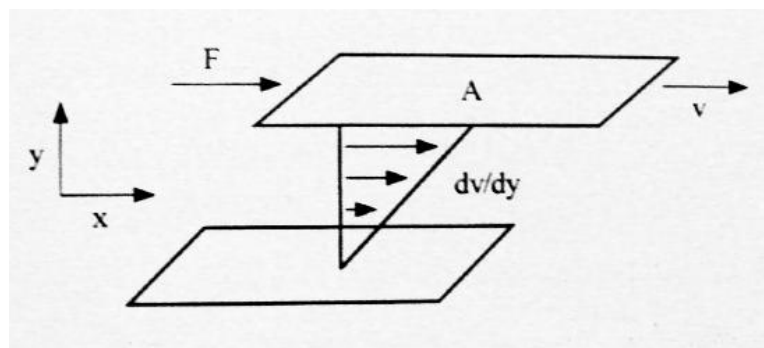
- το είδος του λιπιδίου,
- την κατανομή των λιπαρών οξέων στα μόρια των λιπιδίων,
- το είδος των λιπαρών οξέων μέσα στο μόριο του λιπιδίου,
- την καθαρότητα του λιπιδίου
- τις συνθήκες κρυστάλλωσης, όπως θερμοκρασία, ρυθμός ψύξης, διαλύτης κ.α.



**Εικόνα 3.1** Σχηματική παρουσίαση των μορφών των τριγλυκεριδίων σε ένα κρύσταλλο λιπιδίων.

### 3.2.2.3 Ρεολογία λιπαρών

Η ροή είναι μία σημαντική παράμετρος για την παραγωγή πολλών λιπαρών τροφίμων και το σχεδιασμό της διαδικασίας και του απαιτούμενου εξοπλισμού. Τα λιπίδια ταξινομούνται σε Νευτωνικά και μη - Νευτωνικά ρευστά. Τα ρευστά της πρώτης κατηγορίας εμφανίζουν τέλεια ιξώδη συμπεριφορά. (Akoḥ, Min 2002)



**Εικόνα 3.2** Σχηματική απεικόνιση της ιξώδους συμπεριφοράς.

Στο Σχήμα φαίνεται ότι, όταν ασκείται δύναμη σε απόσταση  $dy$  κάτω από την επιφάνεια και η άνω επιφάνεια κινείται με ταχύτητα  $v+dv$ , η απόκριση ενός ιξώδους ρευστού μεταξύ των δύο επιφανειών είναι της μορφής:

$$\tau = -\mu \cdot dv/dy = \mu \cdot \gamma ,$$

δηλαδή η διατμητική τάση,  $\tau$ , είναι ανάλογη της κλίσης της ταχύτητας διάτμησης,  $\gamma$ . Ο συντελεστής αναλογίας,  $\mu$ , είναι το ιξώδες του ρευστού και δεν εξαρτάται από την κλίση της ταχύτητας διάτμησης.

Παρότι στη βιομηχανία τροφίμων ο όρος ιξώδες χρησιμοποιείται ευρέως για να περιγράψει τη συμπεριφορά των ρευστών τροφίμων στη ροή, τα περισσότερα τρόφιμα δεν παρουσιάζουν τη συμπεριφορά που περιγράφεται από τη γραμμική σχέση της παραπάνω εξίσωσης, και α τρόφιμα αυτά ονομάζονται μη - Νευτωνικά. Τα μη - Νευτωνικά ρευστά μπορεί να παρουσιάσουν συμπεριφορά πλαστικού Bingham, κατά την οποία η ιξώδης συμπεριφορά παρουσιάζεται άνω μίας ελάχιστης διατμητικής τάσης που καλείται τάση απόκρισης:

$$\tau = \mu ( - dv/dy ) + \tau_0 = \mu \cdot \gamma + \tau_0 .$$

Άλλα τρόφιμα παρουσιάζουν ψευδοπλαστική ή πηγνυόμενη συμπεριφορά,

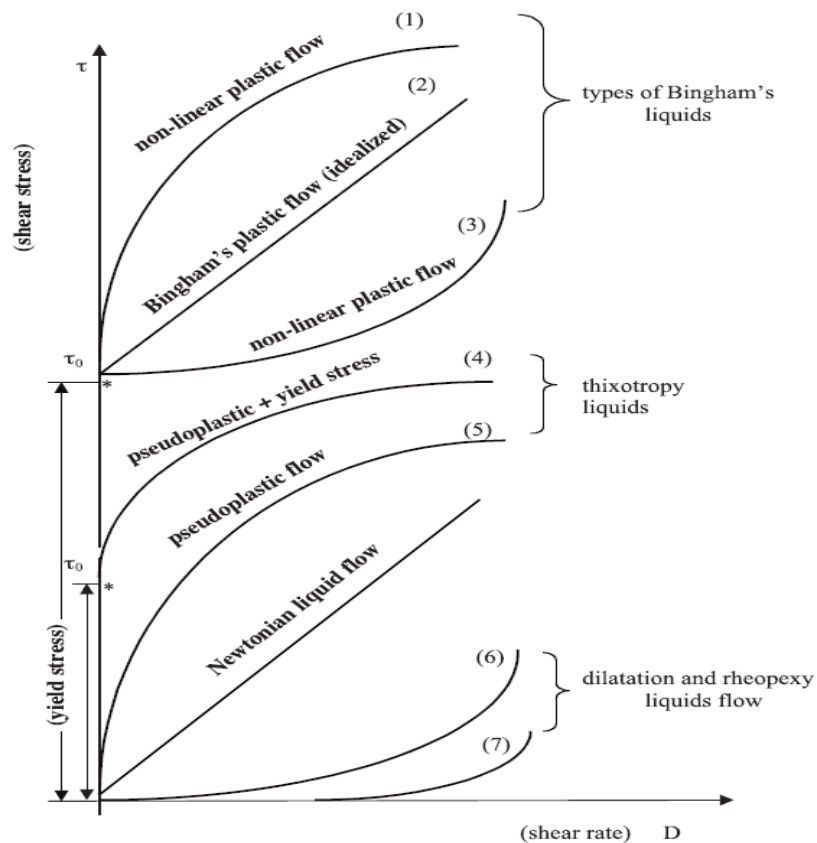
$$\tau = K ( - dv/dy )'' = K \cdot \gamma'' .$$

Για  $\eta < 1$  τα τρόφιμα παρουσιάζουν ψευδοπλαστική συμπεριφορά και για  $\eta > 1$  πηγνυόμενη. Τέλος, μικτού τύπου συμπεριφορά παρουσιάζουν ορισμένα τρόφιμα που ακολουθούν τον εκθετικό νόμο άνω μίας ελάχιστης διατμητικής τάσης απόκρισης, το, σύμφωνα με τη γενική σχέση:

$$\tau = K ( - dv/dy )'' + \tau_0 = K \cdot \gamma'' + \tau_0 .$$

Τα ρευστά αυτά για  $\eta < 1$  ονομάζονται και πλαστικά Cason,, ενώ για  $\eta > 1$  μικτού τύπου πηγνυόμενα (Sone 1971).

Γενικά, τα κορεσμένα λιπαρά οξέα λαμβάνουν υψηλότερες τιμές ιξώδους από τα ακόρεστα. Η αναλογία των στερεών σε ένα λίπος παίζει σπουδαίο ρόλο στον καθορισμό των ρεολογικών χαρακτηριστικών του προϊόντος. Τα λίπη μπορούν να διατηρήσουν τη στερεή τους φυσική κατάσταση με ποσοστό στερεών έως και 10% (Muller, 1973).



**Εικόνα 3.3** Συσχέτιση της διατμητικής τάσης και της κλίσης της ταχύτητας διάτμησης για διάφορα ρεολογικά χαρακτηριστικά λιπιδίων

### 3.2.2.4 Πολικότητα

Η πολικότητα ενός λιπιδίου έχει επιπτώσεις στην αστάθεια, τη διαλυτότητα, και τη μη συγκεκριμένη σύνδεση του λιπιδίου με άλλες πολικές ενώσεις. Τα λιπίδια είναι συχνά λειτουργικά, ταξινομημένα ως ουδέτερα ή πολικά βάσει της κινητικότητάς τους στη χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας που χρησιμοποιεί ένα ουδέτερο ή πολικό σύστημα διαλυτών. Τα ουδέτερα λιπίδια όπως οι εστέρες κηρών, οι στερυλεστέρες και τα τριγλυκερίδια είναι χημικά ουδέτερα, ενώ άλλα ουδέτερα λιπίδια, όπως τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και οι μονοακυλογλυκερόλες, είναι ελαφρώς πολικά, λόγω της παρουσίας των υδροξυ- ή καρβοξυλομάδων ( O'Brien 2003).

### 3.2.2.5 Σημείο τήξης

Το φυσικά μίγματα λιπιδίων δεν έχουν καθορισμένα σημεία τήξης, επειδή είναι μίγματα από διάφορες ενώσεις. Το σημείο τήξης ή η περιοχή τήξης ποικίλλει



από μία σχετικά στενή ισοθερμοκρασιακή περιοχή με άμεση τήξη τους, όπως στα λιπαρά σώματα που χρησιμοποιούνται στη ζαχαροπλαστική, μέχρι μία ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή, με σταδιακή τήξη τους, όπως στα μαγειρικά λίπη. Όταν θερμαίνονται, μαλακώνουν λόγω της τήξης των διαφορετικών συστατικών, πριν καταστούν πλήρως υγρά.

Μερικά λίπη έχουν διπλό σημείο τήξης, όπου τήκονται και μετά σταθεροποιούνται, πριν να τακούν πάλι. Επομένως, εμπειρικές μέθοδοι έχουν υιοθετηθεί, για να χαρακτηρίσουν την τήξη των μιγμάτων όπως των τριγλυκεριδίων. Συνήθως οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν το σημείο πτώσης πρώτης σταγόνας, δηλαδή τη θερμοκρασία στην οποία η πρώτη σταγόνα του υγρού μίγματος, που βρίσκεται σε ένα ανοιχτό τριχοειδές αγγείο, πέφτει και το σημείο ολίσθησης, δηλαδή τη θερμοκρασία στην οποία ένα στερεό μίγμα το οποίο βρίσκεται μέσα σε ένα ανοιχτό τριχοειδές αγγείο, το οποίο τοποθετείται σε ένα λουτρό ύδατος αρχίζει να κινείται προς τα πάνω. Αυτές οι μέθοδοι είναι γενικά αναπαραγωγίσιμες για ομοιογενή μίγματα, αλλά μπορούν να δώσουν αρκετά διαφορετικά αποτελέσματα για ουσίες που σχηματίζονται από έναν αριθμό πηγών λιπιδίων.

Τα καθαρά λιπίδια έχουν ακριβή και αναπαραγωγίσιμα σημεία τήξης. Η παρουσία διπλού δεσμού οδηγεί σε αύξηση του σημείου τήξης. Τα λιπαρά οξέα με διπλό δεσμό σε *cis* διαμόρφωση έχουν χαμηλότερο σημείο τήξης από ότι το ισομερές σε *trans* διαμόρφωση, Η θέση του διπλού δεσμού επίσης επηρεάζει το σημείο τήξης.

Τα σημεία τήξης μειώνονται, καθώς ο διπλός δεσμός κινείται προς το κέντρο της ανθρακικής αλυσίδας. Η επίδραση είναι πολύ πιο ισχυρή για το διπλό δεσμό σε *cis* απεικόνιση παρά σε *trans*. Στα μονοακόρεστα οξέα, όπου ο διπλός δεσμός υπάρχει κοντά στο άκρο του μορίου, οι ομάδες ακυλίου συμπεριφέρονται όπως οι κορεσμένες αλυσίδες με ένα αποτελεσματικό μήκος αλυσίδων ίδιο με το μήκος του μακρύτερου των δύο τμημάτων αλυσίδων που χωρίζονται από το διπλό δεσμό. Επιπρόσθετη ακορεστότητα μειώνει επιπλέον το σημείο τήξης. Για τα κορεσμένα λιπαρά οξέα, οι υδροξυλομάδες αυξάνουν το σημείο τήξης, ενώ οι μεθυλομάδες το μειώνουν (O'Brien 2004).

### **3.2.2.6 Δείκτης διάθλασης**

Ο δείκτης διάθλασης καθορίζεται εύκολα και χρησιμοποιείται συχνά ως ένα κριτήριο της καθαρότητας. Βασίζεται στην αναλογία της ταχύτητας κύματος του φωτός στον αέρα, συγκρινόμενη με την ταχύτητά του σε μία λιπαρή ουσία (Sikorski 2003).

Ο δείκτης διάθλασης αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας, όταν μετράται σε μία θερμοκρασία επάνω από 40°C. Κάτω από 40°C, οι ενδομοριακές δυνάμεις μπορούν να προκαλέσουν μία μη τυχαία ρύθμιση των μορίων, και κατά συνέπεια να επηρεάσουν το δείκτη διάθλασης. Ο δείκτης διάθλασης των ακόρεστων λιπαρών οξέων αυξάνει με το βαθμό της ακορεστότητας. Μία ένωση θεωρείται οπτικά ενεργή, εάν το γραμμικά πολωμένο μονοχρωματικό φως περιστρέφεται, όταν περνά η ένωση μέσα από αυτό.

Τα περισσότερα μίγματα τριγλυκεριδίων παρουσιάζουν μικρή οπτική ενεργότητα. Δείγματα, τα οποία περιέχουν στερόλες εμφανίζουν κάποια οπτική ενεργότητα, λόγω της παρουσίας αυτών των οπτικά ενεργών ενώσεων. Τα τριγλυκερίδια με λιπαρά οξέα τα οποία διαφέρουν πολύ στο μήκος των αλυσίδων παρουσιάζουν μικρή, αλλά μετρήσιμη οπτική περιστροφή (Hui 1996).

### **3.2.2.7 Πλαστικότητα**

Η πλαστικότητα σχετίζεται με την ικανότητα ενός προϊόντος να μορφοποιείται/σχηματοποιείται ύστερα από κατάλληλη επεξεργασία (Krog,2004). Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στο σημείο τήξης, ένα μαγειρικό λίπος (shortening) κυρίως χρησιμοποιείται στην αρτοποιία, και είναι λίπος ή έλαιο (το οποίο δεν περιέχει νερό) το οποίο φαίνεται στερεό σε θερμοκρασία δωματίου, αποτελείται τόσο από στερεά λίπη όσο και από υγρά έλαια. Στους 21°C, ένα τυπικό μαγειρικό λίπος, το οποίο φαίνεται στερεό, περιέχει 15-20% στερεά και 80-85% υγρά. Ύστερα από σωστή επιλογή των ελαίων, σωστή επεξεργασία και κατάλληλες συνθήκες αποθήκευσης, αυτό το μικρό ποσοστό στερεών μπορεί να κρατήσει όλη την ποσότητα των υγρών σε μία μήτρα μικρών, αλλά πολύ σταθερών κρυστάλλων. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, όλο και περισσότερα έλαια στερεοποιούνται και το μαγειρικό λίπος γίνεται σταδιακά πιο στερεό. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνει,

όλο και περισσότερα στερεά λίπη ή λιπαρά οξέα τήκονται και το μαγειρικό λίπος γίνεται προοδευτικά πιο μαλακό, μέχρι να μην έχει πλαστικότητα, και τελικά τήκεται εντελώς (Akoh, Min 2003).

### **3.2.2.8 Διαλυτότητα**

Τα λίπη και έλαια είναι σχεδόν εντελώς αδιάλυτα στο νερό. Όταν συνυπάρχουν με άλλες ουσίες, όπως γάλα, π.χ. σε μίγματα κέικ, είναι απαραίτητη η χρήση γαλακτωματοποιητών ή ειδικών συσκευών, των ομογενοποιητών.

Αυτά τα λίπη και έλαια είναι πλήρως αναμίξιμα σε ορισμένους οργανικούς διαλύτες, όπως υδρογονάνθρακες, αιθέρες και εστέρες. Αυτό συμβαίνει όντως, σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο τήξης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η διαλυτότητα αυξάνει.

Η διαλυτότητα των λιπαρών οξέων είναι μεγαλύτερη από αυτή των αντίστοιχων γλυκεριδίων. Είναι διαλυτά σε όλους τους πολικούς και μη πολικούς οργανικούς διαλύτες. Τα κατώτερα μέλη είναι επίσης διαλυτά στο νερό. Με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας, τα οξέα γίνονται σχεδόν αδιάλυτα στο νερό. Τα ακόρεστα οξέα είναι πολύ πιο διαλυτά στους οργανικούς διαλύτες από ότι τα αντίστοιχα κορεσμένα οξέα και τα υψηλά ακόρεστα οξέα θεωρούνται πιο διαλυτά από τα λιγότερο ακόρεστα (Akoh, Min 2003).

### **3.2.2.9 Αναλογία στερεής-υγρής φάσης**

Η αναλογία στερεής-υγρής φάσης σε ένα προϊόν σε μία δεδομένη θερμοκρασία έχει ιδιαίτερη σημασία, γιατί καθορίζει τη συμπεριφορά του προϊόντος σε αυτή τη θερμοκρασία. Αυτή η αναλογία δεν μπορεί να προσδιοριστεί από το σημείο τήξης ή από κάποια άλλη από τις φυσικές ιδιότητες που αναφέρθηκαν. Εκτίμηση των στερεών και των υγρών σε ένα λίπος σε διάφορες θερμοκρασίες πάνω από το εύρος τήξης γίνεται με τις μεθόδους:

- Θερμιδομετρία και συγκεκριμένα με τη μέθοδο της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry-DSC))
- Διλατομετρία και συγκεκριμένα το δείκτη για τη μέτρηση στερεών

λίπους (Solid Fat Index-SFI)) και

- Φασματομετρία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).

Για τη μέτρηση του SFI χρησιμοποιούνται και οι τρεις θερμοκρασίες, οι οποίες παρέχουν ενδείξεις για τα παρακάτω:

- 0,0°C: ένδειξη της ικανότητας επάλειψης του προϊόντος κατά την τοποθέτησή του στην ψύξη
- 1,1°C: ένδειξη αντίστασης του προϊόντος στο διαχωρισμό της στερεής από την υγρή φάση
- 3,3°C: πληροφορίες για τη χαρακτηριστική αίσθηση που αφήνει το προϊόν στο στόμα.

Οι προσδιορισμοί των SFC/SFI σε διάφορες θερμοκρασίες, οι οποίες καλύπτουν το εύρος πάνω από το οποίο ένα λίπος περνά από τη στερεή στην υγρή φάση μπορούν να χρησιμοποιηθούν και να σχηματιστεί μία καμπύλη, η οποία να φανερώνει τις αλλαγές αυτές. Από την καμπύλη αυτή εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Εύρος πλαστικότητας: Τα λίπη και τα έλαια διαθέτουν τη βέλτιστη συνεκτικότητα όσον αφορά τη χρήση τους στην ανάμιξη και την επεξεργασία σε ένα εύρος ποσοστού στερεών λίπους από 15 - 25%, που αναγνωρίζεται ευρέως ως εύρος πλαστικότητας,
- Σημείο τήξης: Είναι η θερμοκρασία στην οποία η καμπύλη των στερεών γραμμή συναντά τη γραμμή των υγρών, που είναι δηλαδή η χαμηλότερη θερμοκρασία όπου το ποσοστό των στερεών λίπους είναι 0%.
- Επίπεδες καμπύλες στερεών Οι επίπεδες καμπύλες στερεών χαρακτηρίζονται από μεγάλο εύρος πλαστικότητας, διότι τα στερεά παραμένουν μέσα στο εύρος πλαστικότητας για αυξημένο θερμοκρασιακό εύρος.
- Απότομες καμπύλες στερεών - Απότομες ιδιότητες τήξης συνοδεύονται συνήθως από υψηλή οξειδωτική σταθερότητα και

χαρακτηρίζονται από απότομη κλίση καμπύλης. Τα τηγανητά, το γέμισμα μπισκότων και άλλα μη γαλακτοκομικά προϊόντα είναι παραδείγματα προϊόντων που ευνοούνται από τις απότομες καμπύλες στερεών. Σε αυτά τα προϊόντα απαραίτητο είναι το απότομο προφίλ τήξης με πολύ καλή σταθερότητα αρωματικών και γευστικών χαρακτηριστικών και όχι η ικανότητα επεξεργασίας ή επάλειψης.

Η μέθοδος SFI, παρόλο που είναι πολύ σημαντική για το χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς της τήξης και της κρυσταλλικής δομής ενός προϊόντος, είναι μία χρονοβόρα, μη αυτοματοποιημένη και δαπανηρή μέθοδος, οπότε τείνει να αντικατασταθεί από την NMR στις βιομηχανίες τόσο στην Ευρώπη, όσο και στην Ασία.

#### **3.2.2.10 Συνεκτικότητα**

Με τον όρο συνεκτικότητα ενός λίπους ή μαγειρικού λίπους εννοείται ο συνδυασμός εκείνων των δράσεων, οι οποίες δίνουν την εντύπωση της αντίστασης. Ο παράγοντας που επηρεάζει άμεσα τη συνεκτικότητα ενός λίπους είναι το ποσοστό του υλικού στη στερεή φάση. Είναι γνωστό ότι το λίπος καθίσταται πιο συμπαγές, όταν το ποσοστό των στερεών αυξάνεται. Το μέγεθος των κρυστάλλων επηρεάζει επίσης τη συνεκτικότητα. Όσο πιο μικροί είναι οι κρύσταλλοι, τόσο πιο συμπαγές είναι το λίπος. Η διατήρηση του πυρήνα του κρυστάλλου φαίνεται να σχετίζεται άμεσα με τη συνεκτικότητα. Καθώς ένα λιπίδιο εκτίθεται σε θερμοκρασιακές διακυμάνσεις, ένα μέρος του υφίσταται τήξη και στερεοποιείται πάλι. Η ιδιότητα ορισμένων λιπιδίων να διατηρούν την πρωταρχική τους κρυσταλλική δομή, ανεξάρτητα των θερμοκρασιακών αλλαγών, οφείλεται πιθανότατα στην ικανότητα να απομακρύνουν τους κρυσταλλικούς πυρήνες που λειτουργούν ως σημεία εκκίνησης της ανάπτυξης των νέων κρυστάλλων, όταν το λίπος ψυχθεί (Hui 1996).

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της συνεκτικότητας είναι οι αναλυτές υφής. Τα όργανα αυτά, εκτός των άλλων αποτελούνται και από ένα κώνο γνωστής γεωμετρίας και βάρους, ο οποίος διεισδύει στο προς μέτρηση δείγμα, και καταγράφεται το βάθος της διείσδυσης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία

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

### 3.3 Γαλακτωματοποιητές τροφίμων-επιφανειοδραστικά

Η γεύση και η υφή ενός επεξεργασμένου τροφίμου εξαρτάται από μία ποικιλία παραγόντων, ένας από τους οποίους είναι και η δομή που δημιουργείται στο τρόφιμο από τα περιεχόμενα υλικά. Τα μόρια που απαρτίζουν το τρόφιμο αλληλεπιδρούν, ώστε να σχηματίσουν συμπλέγματα μορίων που προσδίδουν δομή και επιμηκύνονται σε μεγάλο βαθμό, ανάλογα με την υφή του κάθε τροφίμου. Τα συστατικά συνδέονται μεταξύ τους κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας και η επιθυμητή δομή επιτυγχάνεται με ελεγχόμενη εφαρμογή ενεργειών όπως για παράδειγμα διαχωρισμοί φάσεων, ζυμώσεις και ενζυμικές δράσεις. Ο στόχος είναι να παραχθούν προϊόντα με προβλέψιμες ιδιότητες από υλικά, των οποίων οι ιδιότητες είναι ήδη γνωστές.

Για τη δημιουργία επιθυμητής δομής στα τρόφιμα, οι γαλακτωματοποιητές παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο. Προσδίδουν επιθυμητά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά στο τρόφιμο, ενώ επιπλέον είναι συστατικά-κλειδιά για τη δημιουργία δομής σε προϊόντα όπως παγωτά, τυριά κλπ. Για αυτόν το λόγο η κατανόηση του σχηματισμού, της δομής και των ιδιοτήτων των γαλακτωμάτων είναι απαραίτητη, προκειμένου να δημιουργηθούν σταθερές δομές στα τρόφιμα.

Ο σχηματισμός μίας δομής σε κάποιο τρόφιμο που περιέχει γαλακτώματα είναι συνάρτηση των υλικών που χρησιμοποιούνται. Θα πρέπει όμως να ληφθούν υπόψη και άλλοι σημαντικοί παράγοντες. Καταρχάς, κατά τη δημιουργία ενός τροφίμου υπάρχουν οικονομικοί περιορισμοί καθώς δεν γίνεται ή δεν συμφέρει πάντα να χρησιμοποιούνται πολύ ακριβά συστατικά. Επίσης, το προϊόν πρέπει να είναι μικροβιολογικά ασφαλές. Αυτό έχει πολύ μεγάλη σημασία, αφού μία πιθανή θέρμανση του τροφίμου μπορεί να βλάψει τη δομή και τη σταθερότητα του γαλακτώματος. Οι παράγοντες αυτοί κάνουν τη μελέτη του σχηματισμού και της παραγωγής των γαλακτωμάτων, σημείο κλειδί για τη δομή και τη συμπεριφορά των επεξεργασμένων τροφίμων.

Οι συνηθέστεροι γαλακτωματοποιητές στη βιομηχανία τροφίμων είναι γενικά: α) μικρομοριακά τασιενεργά, β) αμφιφιλικά πολυμερή και γ) επιφανειακά ενεργή σωματιδιακή ύλη. Αυτοί οι γαλακτωματοποιητές ποικίλλουν ως προς την

ικανότητά τους να σχηματίσουν και να σταθεροποιήσουν γαλακτώματα, ανάλογα με τα μοριακά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους.

Κατά την ανάδευση ελαίου με περίσσεια νερού, παρουσία ενός τέτοιου γαλακτωματοποιητή, το μη πολικό τμήμα των μορίων του θα προσανατολιστεί προς τα σταγονίδια του ελαίου, ενώ το πολικό τμήμα του θα στραφεί προς την υδατική φάση. Το αποτέλεσμα είναι τα σταγονίδια του νερού να περιβληθούν από ένα ηλεκτρικά φορτισμένο υμένιο που εμποδίζει τη συσσωμάτωσή τους. Ο μηχανισμός αυτός περιγράφει το συνηθέστερο τρόπο σταθεροποίησης του γαλακτώματος. Οι γαλακτωματοποιητές παρασκευάζονται είτε από βιολογικά υλικά (γάλα, κρέας, αυγό) ή συντίθενται από λιπαρά οξέα και παράγωγά τους.

Κάθε γαλακτωματοποιητής μπορεί να διασπείρει μία συγκεκριμένη ποσότητα εσωτερικής φάσης, δηλαδή έχει καθορισμένη **δυναμικότητα**. Όταν φτάσει στο όριο της δυναμικότητάς του, περαιτέρω προσθήκη εξωτερικής φάσης καταστρέφει το γαλάκτωμα. Η δυναμικότητα και οι άλλες σχετικές παράμετροι διαφέρουν για κάθε γαλακτωματοποιητή.

#### Επιφανειοδραστικά

Ο όρος επιφανειοδραστικά αναφέρεται σε εκείνα τα μόρια, τα οποία δομικά αποτελούνται από μία υδρόφιλη ομάδα («κεφαλή») και μία υδρόφοβη ομάδα («ουρά»). Η υδρόφιλη ομάδα έχει υψηλή συγγένεια με το νερό, ενώ η υδρόφοβη έχει υψηλή συγγένεια με το έλαιο (Myers 1988, Hasenhuettl 1997a, Lindman 2001, Faergemand and Krog 2003, Krog and Sparso 2004).

Ο κύριος ρόλος των επιφανειοδραστικών είναι η βελτίωση της σταθερότητας του γαλακτώματος, αλλά σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να θεωρηθεί ότι επεμβαίνουν και σε άλλες ιδιότητες. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα πλέον συνηθισμένα επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιούνται ως γαλακτωματοποιητές στην βιομηχανία τροφίμων. Τα επιφανειοδραστικά συμβολικά μπορούν γενικά να γραφούν ως RX, όπου X αντιστοιχεί στην υδρόφιλη ομάδα και R στην υδρόφοβη (Dickinson and McClements 1995).



### Πίνακας 3.1

Ταξινόμηση των συνηθέστερων επιφανειοδραστικών στην βιομηχανία τροφίμων

Chemical Name	Abbreviation	EU Number	U.S. FDA	ADI (mg/kg)	Solubility
<b>Ionic</b>					
Lecithin		E 322	184.1400	NL	Oil/water
Fatty acid salts	FA	E 470	172.863	NL	Oil/water
Sodium stearyl lactylate	SSL	E 481	172.846	0–20	Water
Calcium stearyl lactylate	CSL	E 482	172.844	0–20	Oil
Citric acid esters of MG	CITREM	E 472c	172.832	NL	Water
Diacetyl tartaric acid esters of MG	DATEM	E 472e	184.1101	0–50	Water
<b>Nonionic</b>					
Monoglycerides	MG	E 471	184.1505	NL	Oil
Acetic Acid esters of MG	ACETEM	E 472a	172.828	NL	Oil
Lactic acid esters of MG	LACTEM	E 472b	172.852	NL	Oil
Succinic acid esters of MG	SMG	—	172.830	—	
Polyglycerol esters of FA	PGE	E 475	172.854	0–25	Water
Propylene glycol esters of FA	PGMS	E 477	172.856	0–25	Oil
Sucrose esters of FA		E 473	172.859	0–10	Oil/Water*
Sorbitan monostearate	SMS	E 491	172.842	0–25	Water
Sorbitan tristearate	STS	E 492	—	0–15	Oil
Polyoxyethylene (20) sorbitan monostearate	Polysorbate 60	E 435	172.836	0–25	Water
Polyoxyethylene (20) sorbitan tristearate	Polysorbate 65	E 436	172.838	0–25	Water
Polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate	Polysorbate 80	E 433	172.840	0–25	Water

Τα χαρακτηριστικά ενός συγκεκριμένου επιφανειοδραστικού εξαρτώνται από τη φύση των ομάδων «κεφαλής» και «ουράς». Η υδρόφιλη ομάδα μπορεί να είναι ανιονική, κατιονική, διπολικού ιόντος και μη-ιονική. Οι περισσότερες επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων είναι κυρίως μη-ιονικές (π.χ. monoglycerides [MG], Tweens, Polysorbates, Spans, ACETEM, LACTEM), ανιονικά (π.χ. άλατα λιπαρών οξέων (fatty acid salts), στεαρυλικά γαλακτυλικά άλατα (stearyl lactylate salts, DATEM, CITREM), ή διπολικού ιόντος (π.χ. λεκιθίνη).

Κάθε τύπος επιφανειοδραστικού έχει λειτουργικές ιδιότητες που προσδιορίζονται με τη μοριακή δομή του και το φυσικοχημικό περιβάλλον στο οποίο δρά. Επιπλέον τα επιφανειοδραστικά ποικίλλουν σημαντικά ως προς το κόστος τους, τα επίπεδα χρήσης, τη συμβατότητα και την ευκολία χρήσης. Ως εκ

τούτου δεν υπάρχει ένα επιφανειοδραστικό κατάλληλο για κάθε εφαρμογή και επομένως πρέπει να γίνεται μελέτη για την επιλογή του καταλληλότερου ανάλογα το επιθυμητό προϊόν.

Τα επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα παράγονται βιομηχανικώς με χημικές διεργασίες χρησιμοποιώντας ποικιλία διαφόρων πρώτων υλών, όπως λίπη, έλαια, γλυκερόλη, οργανικά οξέα, σάκχαρα και πολυόλες. Παρόλο που μία συνηθισμένη επιφανειοδραστική ουσία φέρει το όνομα μίας και μόνο χημικής ουσίας, στην πραγματικότητα οι περισσότερες εμπορικές επιφανειοδραστικές ουσίες είναι μίγματα διαφόρων ουσιών. Αυτή η συνθετική ετερογένεια μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στις λειτουργικές ιδιότητες των επιφανειοδραστικών κατά τη χρήση τους ως συστατικά στα τρόφιμα (Hasenhuettl 1997b).

Τα επιφανειοδραστικά συστατικά στη βιομηχανία τροφίμων βρίσκονται σε ποικιλία διαφορετικών μορφών όπως υγρά, πάστες, στερεά, σκόνες και σφαιρίδια. Το επιφανειοδραστικό συνήθως εναιωρείται στη φάση στην οποία είναι περισσότερο διαλυτό πριν την ομογενοποίηση, έτσι τα υδατοδιαλυτά επιφανειοδραστικά διασπείρονται στην υδατική φάση, ενώ τα ελαιο-διαλυτά διασπείρονται στη λιπιδική φάση. Συχνά πάντως, στη βιομηχανία τροφίμων το επιφανειοδραστικό απλά αναμιγνύεται απευθείας με το έλαιο και την υδατική φάση κατά το στάδιο της ομογενοποίησης.

### **3.3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες των επιφανειοδραστικών**

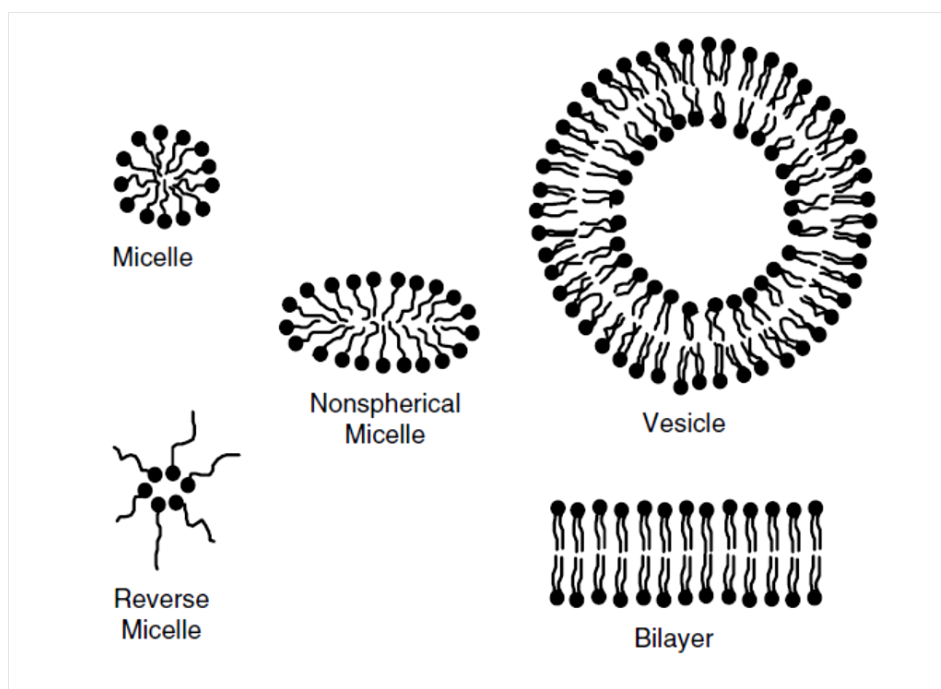
#### **3.3.1.1 Μοριακή δομή των επιφανειοδραστικών σε διάλυμα**

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, τα επιφανειοδραστικά βρίσκονται ως μονομερή στο διάλυμα. Παρόλα αυτά καθώς η συγκέντρωσή τους αυξάνεται μπορούν αυθόρμητα να συσσωματώνονται σε σταθερότερες δομές όπως μικκύλια, κυστίδια, κ.α.

Η πρωταρχική κινητήρια δύναμη για το σχηματισμό αυτών των δομών είναι αποτέλεσμα της υδρόφοβης συμπεριφοράς, η οποία συντελεί, ώστε το σύστημα να λάβει τέτοια μοριακή οργάνωση που να ελαχιστοποιεί τη δυσμενή επιφάνεια

επαφής μεταξύ της υδρόφοβης ομάδας του επιφανειοδραστικού («ουρά») και του νερού (Jonsson et al. 1998, Hartel 2001, Faergemand and Krog 2003, Larsson 2004).

Οι συγκεντρώσεις των επιφανειοδραστικών που χρησιμοποιούνται συνήθως σε γαλακτώματα τροφίμων οδηγούν στο σχηματισμό κολλοειδών. Η συνηθέστερη μορφή κολλοειδών στα γαλακτώματα τροφίμων είναι τα μικκύλια.



**Εικόνα 3.4** : Τυπικές δομές επιφανειοδραστικών που σχηματίζονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις

### 3.3.1.2 Κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου

Ένα επιφανειοδραστικό σχηματίζει μικκύλια σε υδατικά διαλύματα, όταν η συγκέντρωσή του υπερβαίνει κάποιο κρίσιμο επίπεδο, που είναι γνωστή ως κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων ή CMC (Critical Micelle Concentration). Σε τιμές συγκέντρωσης κάτω από το CMC, τα μόρια του επιφανειοδραστικού διασπείρονται κυρίως ως μονομερή, όμως όταν υπερβούν την CMC, τα επιπρόσθετα μόρια επιφανειοδραστικού σχηματίζουν μικκύλια (Hiemenz and Rajagopalan 1997).

Παρά την ιδιαίτερα δυναμική φύση της δομής τους, τα επιφανειοδραστικά μικκύλια έχουν ένα σαφώς καθορισμένο μέσο μέγεθος και σχήμα κάτω από ένα δεδομένο σύνολο περιβαλλοντικών συνθηκών. Έτσι, όταν επιφανειοδραστικό

προστίθεται σε ένα διάλυμα πάνω από τη CMC, ο αριθμός των μικκυλίων τείνει να αυξάνεται χωρίς να προκαλείται μεταβολή στο μέγεθος ή το σχήμα των μεμονωμένων μικκυλίων (αν και αυτό μπορεί να μην ισχύει σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικού).

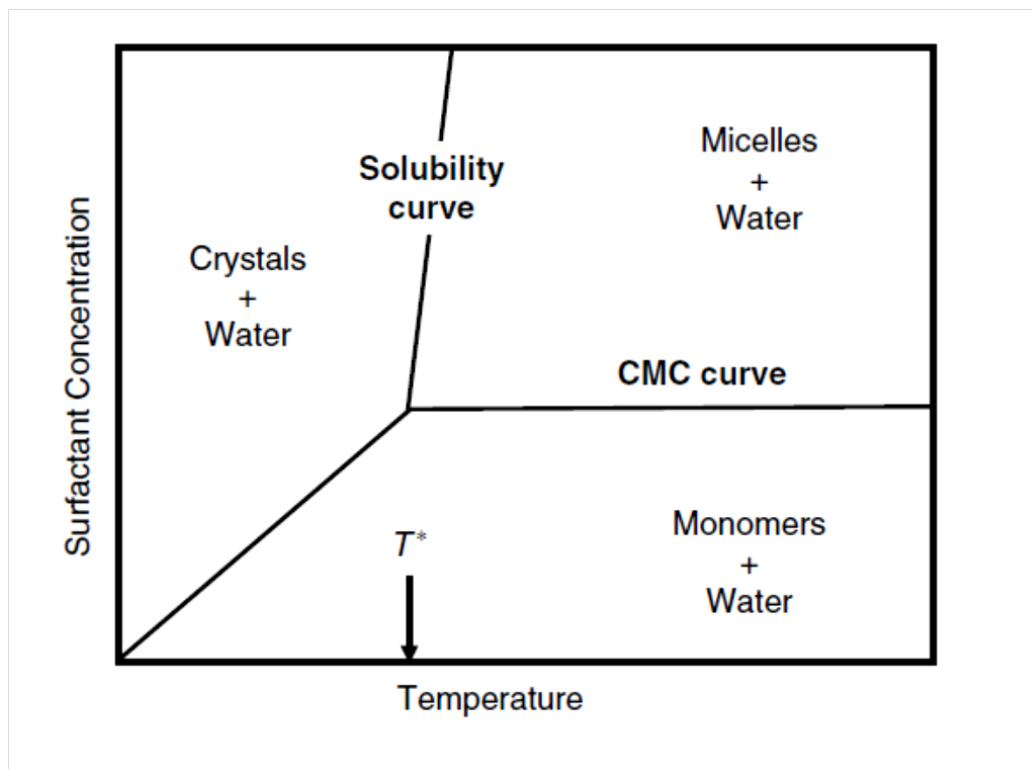
Η υπέρβαση της τιμής CMC σε ένα διάλυμα επιφανειοδραστικού οδηγεί σε απότομες αλλαγές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων όπως η επιφανειακή τάση, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η θολότητα και η ωσμωτική πίεση. Η μεταβολή αυτή ερμηνεύεται λόγω των διαφορετικών ιδιοτήτων μεταξύ των μορίων του επιφανειοδραστικού που είναι διεσπαρμένο ως μονομερές και του σχηματιζόμενου μικκυλίου. Για παράδειγμα, τα επιφανειοδραστικά μονομερή είναι αμφίφιλα και έχουν υψηλή επιφανειακή δραστηριότητα, ενώ τα μικκύλια επειδή η επιφάνειά τους καλύπτεται με υδρόφιλες ομάδες έχουν μικρή επιφανειακή δραστηριότητα.

### **3.3.1.3 Σημείο θόλωσης**

Όταν ένα διάλυμα επιφανειοδραστικού θερμαίνεται πάνω από μία ορισμένη θερμοκρασία, που είναι γνωστή ως το σημείο θόλωσης, καθίσταται θολό. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι οι υδρόφιλες ομάδες καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία αφυδατώνονται, με αποτέλεσμα να μειώνεται η άπωση μεταξύ τους. Έτσι λοιπόν, πάνω από μία θερμοκρασία που λέγεται θερμοκρασία θόλωσης, τα μικκύλια σχηματίζουν συσσωματώματα ικανού μεγέθους, ώστε να σκεδάζουν το φως, με συνέπεια το διάλυμα να γίνεται θολό. Το σημείο θόλωσης των επιφανειοδραστικών τείνει να αυξηθεί καθώς το μέγεθος των υδρόφιλων ομάδων αυξάνεται. (Israelachvili 1992, Evans and Wennerstrom 1994).

Η γνώση του σημείου θόλωσης μπορεί να είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την επιλογή ενός επιφανειοδραστικού στην παρασκευή γαλακτωμάτων τροφίμων. Αν ένα γαλάκτωμα πρόκειται να υποστεί κάποιο είδος θερμικής επεξεργασίας, τότε είναι αναγκαίο να εξασφαλίζεται ότι το σημείο θόλωσης του επιφανειοδραστικού που χρησιμοποιείται για να σταθεροποιηθεί το σύστημα είναι σημαντικά υψηλότερο από τη μέγιστη θερμοκρασία που θα αναπτυχθεί στο προϊόν. Από την άλλη πλευρά όμως η ομογενοποίηση ενός γαλακτώματος κοντά στη θερμοκρασία θόλωσης του επιφανειοδραστικού μπορεί να αποτελεί ανά

περίπτωση πλεονέκτημα, καθώς στη θερμοκρασία θόλωσης η διάσπαση των σταγονιδίων διευκολύνεται και έτσι είναι δυνατό να επιτευχθούν μικρά μεγέθη σταγονιδίων.



**Εικόνα 3.5** Απλοποιημένο διάγραμμα φάσης για ένα τυπικό επιφανειοδραστικό σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικού πολλά διαφορετικά είδη υγρών κρυσταλλικών φάσεων μπορούν να σχηματίσουν.

#### 3.3.1.4 Επιφανειακή δραστικότητα και σταθερότητα σταγονιδίων

Τα επιφανειοδραστικά μόρια προσροφώνται στη διεπιφάνεια ελαίου – νερού εξαιτίας της ικανότητάς τους να αποκτήσουν ένα προσανατολισμό στον οποίο το υδρόφιλο τμήμα («κεφαλή») να βρίσκεται στο νερό, ενώ το υδρόφοβο τμήμα («ουρά») στο έλαιο. Αυτό ελαχιστοποιεί την επιφάνεια επαφής μεταξύ των υδρόφιλων και υδρόφοβων περιοχών και ως εκ τούτου μειώνει την επιφανειακή τάση. Αυτή η μείωση της επιφανειακής τάσης είναι σημαντική κατά τη διάρκεια της ομογενοποίησης, γιατί συμβάλλει στην περαιτέρω διάσπαση των σταγονιδίων,

αφού απαιτείται λιγότερη ενέργεια για τη διάσπαση, όταν η επιφανειακή τάση μειώνεται. Όταν ένα επιφανειοδραστικό μόριο προσροφηθεί στην επιφάνεια ενός σταγονιδίου του παρέχει μία ισχυρή απωστική δύναμη τέτοια, ώστε να μην είναι εύκολη η συνένωση του με τα γειτονικά του σταγονίδια.

Από τα παραπάνω μπορεί να προσδιοριστούν τα κύρια χαρακτηριστικά που πρέπει να πληρούν τα επιφανειοδραστικά, ώστε να συμβάλουν θετικά στην σταθερότητα και το σχηματισμό του γαλακτώματος:

- Να προσροφώνται ταχέως στην επιφάνεια των σχηματιζόμενων σταγονιδίων κατά το στάδιο της ομογενοποίησης.
- Να μειώνουν την επιφανειακή τάση σημαντικά.
- Να αποτελούν μία μεσοεπιφανειακή στρώση έτσι, ώστε να εμποδίζεται η συνένωση των σταγονιδίων στο διάλυμα σε δεδομένες συνθήκες.

### **3.3.2 Ταξινόμηση επιφανειοδραστικών**

Πολλοί τρόποι έχουν προταθεί για την ταξινόμηση των επιφανειοδραστικών με σκοπό την ορθολογική επιλογή τους ανάλογα με την εφαρμογή. Οι τρόποι ταξινόμησης που έχουν αναπτυχθεί βασίζονται στη διαλυτότητα του επιφανειοδραστικού στο έλαιο ή/και στο νερό (Bancroft's rule), στο λόγο υδροφιλικών προς λιποφιλικών ομάδων του επιφανειοδραστικού (hydrophile-lipophile balance [HLB] number) και στη μοριακή τους γεωμετρία.

#### **3.3.2.1 Κανόνας Bancroft (Bancroft's rule)**

Ένας από τους πρώτους εμπειρικούς κανόνες που αναπτύχθηκαν για να περιγράψουν τον τύπο του γαλακτώματος, που θα μπορούσε να σταθεροποιηθεί από ένα συγκεκριμένο επιφανειοδραστικό, προτάθηκε από τον Bancroft. Ο κανόνας του Bancroft αναφέρει ότι η φάση στην οποία η επιφανειοδραστική ουσία είναι πιο διαλυτή θα πρέπει να αποτελεί τη συνεχή φάση ενός γαλακτώματος. Ως εκ τούτου, ένα υδατοδιαλυτό επιφανειοδραστικό θα σταθεροποιεί ο/w γαλακτώματα, ενώ ένα ελαιοδιαλυτό επιφανειοδραστικό θα σταθεροποιεί w/o γαλακτώματα (Binks 1998).

Ο κανόνας αυτός λειτουργεί σχετικά καλά για ένα μεγάλο αριθμό επιφανειοδραστικών αν και υπάρχουν κάποιες σημαντικές εξαιρέσεις. Για παράδειγμα, ορισμένα αμφίφιλα μόρια είναι διαλυτά είτε στη μία φάση είτε στην άλλη, αλλά στην πράξη δεν σχηματίζουν σταθερά γαλακτώματα.

Συνοπτικά πάντως, ο κανόνας Bancroft είναι μία χρήσιμη εμπειρική μέθοδος προσδιορισμού του τύπου του γαλακτώματος, το οποίο μία επιφανειοδραστική ουσία μπορεί να σταθεροποιήσει. Ωστόσο παρέχει ελλιπή εικόνα για τη σχέση της μοριακής δομής και της μακροπρόθεσμης σταθερότητας του γαλακτώματος.

### 3.3.2.2 Λόγος υδροφιλικών-λιποφιλικών ομάδων (HLB)

Ο λόγος HLB είναι μία ημιεμπειρική μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως για την κατάταξη των επιφανειοδραστικών ουσιών. Κάθε επιφανειοδραστική ουσία έχει έναν αριθμό HLB, σύμφωνα με τη χημική της δομή. Υψηλή τιμή HLB αντιστοιχεί σε υψηλή αναλογία των υδρόφιλων ομάδων ως προς τις λιπόφιλες, ενώ μικρή τιμή HLB το αντίστροφο.

Ο λόγος HLB ενός επιφανειοδραστικού μπορεί να υπολογιστεί γνωρίζοντας τον αριθμό και τον τύπο των υδρόφιλων και λιπόφιλων ομάδων που περιέχει, ή μπορεί να εκτιμηθεί από πειραματικές μετρήσεις του σημείου θόλωσης (Shinoda and Friberg 1986). Οι τιμές πολλών επιφανειοδραστικών ουσιών σχετικά με το λόγο HLB έχουν ταξινομηθεί σε πίνακες. Ένας ευρέως χρησιμοποιούμενος ημιεμπειρικός τρόπος για τον υπολογισμό του HLB είναι:

$$HLB = 7 + \sum \text{πλήθος υδροφιλικών ομάδων} - \sum \text{πλήθος λιποφιλικών ομάδων}$$

Με βάση την παραπάνω σχέση έχουν υπολογιστεί τιμές HLB για αρκετές επιφανειοδραστικές ουσίες τροφίμων. Αν και φαινομενικά δεν φαίνεται η παραπάνω σχέση να έχει κάποια θερμοδυναμική βάση, στην πραγματικότητα έχει αποδειχθεί ότι η διαφορά των αθροισμάτων αντιστοιχεί στη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ των ομάδων, όταν σχηματίζεται το μικκύλιο.

Ο λόγος HLB δίνει μία χρήσιμη ένδειξη για τη διαλυτότητα του επιφανειοδραστικού είτε σε έλαιο είτε/και σε νερό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί

για να προβλεφθεί ο τύπος του γαλακτώματος που είναι ικανό το επιφανειοδραστικό να σταθεροποιεί:

- Επιφανειοδραστικά με χαμηλή τιμή HLB (3-6) είναι κατά κύριο λόγο υδρόφοβα, διαλύονται εκλεκτικά σε έλαιο και σταθεροποιούν γαλακτώματα τύπου w/o σχηματίζοντας αντίστροφα μικκύλια στο έλαιο.
- Επιφανειοδραστικά με υψηλή τιμή HLB (10 -18) είναι κυρίως υδρόφιλα, διαλύονται εκλεκτικά στο νερό και σταθεροποιούν γαλακτώματα τύπου o/w σχηματίζοντας μικκύλια στο νερό.
- Επιφανειοδραστικά με ενδιάμεσες τιμές HLB (7-9) δεν έχουν καμία ιδιαίτερη προτίμηση στο νερό ή στο έλαιο και θεωρούνται καλά «μέσα διαβροχής».
- Επιφανειοδραστικά με τιμές HLB μικρότερες από 3 (πολύ υδρόφοβα) και με τιμές μεγαλύτερες από 18 (πολύ υδρόφιλα) δεν αναπτύσσουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικές ιδιότητες και δεν συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια ελαίου – νερού. Η σταθερότητα του γαλακτώματος, όταν χρησιμοποιούνται τέτοιου είδους επιφανειοδραστικές ουσίες, είναι περιορισμένη.

Εμπειρικά έχει αναφερθεί πως η μέγιστη σταθερότητα γαλακτώματος επιτυγχάνεται για γαλακτώματα o/w με τη χρήση επιφανειοδραστικών με τιμή HLB περίπου 10-12, και για w/o γαλακτώματα περίπου 3-5.

**Πίνακας 3.2**

Αριθμός HLB για ορισμένες υδροφιλικές και λιποφιλικές ομάδες

Υδροφιλική ομάδα	Αριθμός ομάδας	Λιποφιλική ομάδα	Αριθμός ομάδας
-SO <sub>4</sub> - Na <sup>+</sup>	38.7	-CH-	0.475
-COO- H <sup>+</sup>	21.2	-CH <sub>2</sub> -	0.475
Tertiary amine	9.4	-CH <sub>3</sub>	0.475
Sorbitan ester	6.8	-CH=	0.475
Glyceryl ester	5.25		
-COOH	2.1		
-OH	1.9		
-O-	1.3		
-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O)-	0.33		



### Πίνακας 3.3

Τιμές HLB για τα συνηθέστερα επιφανειοδραστικά στην βιομηχανία τροφίμων

Επιφανειοδραστικό	HLB
Sodium lauryl sulfate	40
Sodium stearoyl lactylate	22
Potassium oleate	20
Sucrose monoester	20
Sodium oleate	18
Polyoxyethylene (20) sorbitan monopalmitate	15.6
Polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate	15.0
Sucrose monolaurate	15.0
Polyoxyethylene (20) sorbitan monostearate	14.9
Decaglycerol monooleate	14
Decaglycerol monostearate	14
Ethoxylated monoglyceride	13
Decaglycerol dioleate	12
Polyoxyethylene (20) sorbitan tristearate	11
Polyoxyethylene (20) sorbitan trioleate	10.5
Hexaglycerol dioleate	9
Sorbitan monolaurate	8.6
DATEM	8
Soy lecithin	8
Decaglycerol hexaoleate	7
Triglycerol monostearate	7
Sorbitan monopalmitate	6.7
Glycerol monolaurate	5.2
Calcium stearoyl lactylate	5.1
Sucrose trimester	5
Sorbitan monostearate	4.7
Propylene glycol monolaurate	4.5
Sorbitan monooleate	4.3
Glycerol monostearate	3.8
Glycerol monooleate	3.4
Propylene glycol monostearate	3.4
Sorbitan tristearate	2.1
Sorbitan trioleate	1.8
Glycerol dioleate	1.8
ACETEM	1.5

### 3.3.3 Γαλακτωματοποιητές τροφίμων

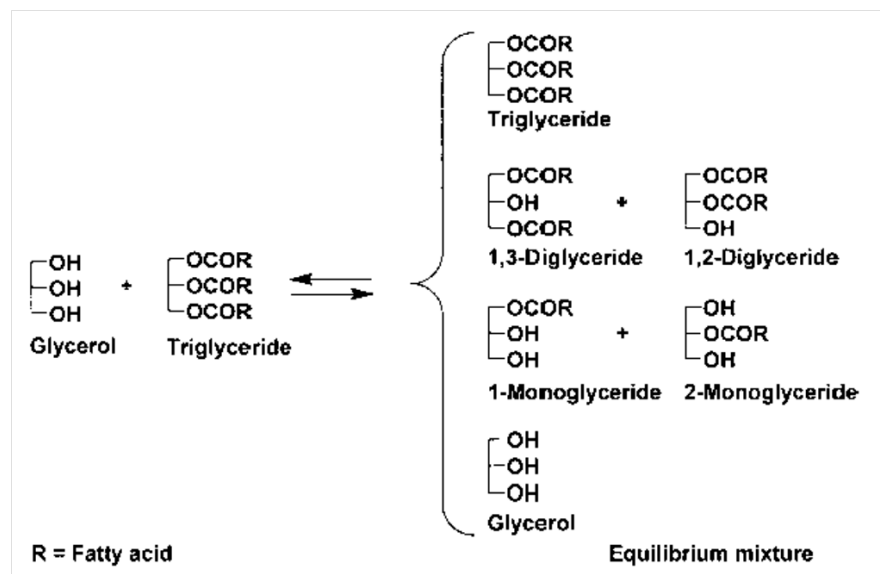
Γαλακτωματοποιητές όπως έχει αναφερθεί, ονομάζονται οι ουσίες που μειώνουν την επιφανειακή τάση μεταξύ ελαίου-νερού ή αέρα-νερού, ενισχύοντας έτσι τη γαλακτωματοποίηση και την αύξηση της σταθερότητας του γαλακτώματος. Πολλά από τα τρόφιμα είναι πολύπλοκα κολλοειδή συστήματα και η σύγχρονη

βιομηχανική παραγωγή απαιτεί ως βοηθητικά μέσα επεξεργασίας τη χρήση επιφανειακά δραστικών λιπιδίων -όπως οι γαλακτωματοποιητές- έτσι ώστε να εξασφαλίζεται ομοιόμορφη ποιότητα, βελτιωμένη υφή και μεγάλη διάρκεια ζωής.

Οι γαλακτωματοποιητές τροφίμων πάντως δεν επηρεάζουν σημαντικά τη διεργασία της γαλακτωματοποίησης, όμως δρουν στη διεπιφάνεια, επηρεάζοντας τις διεπιφανειακές ιδιότητες και τη σταθερότητα του γαλακτώματος. Επίσης οι γαλακτωματοποιητές τροφίμων δρουν και σε άλλες διεργασίες όπως η τροποποίηση της κρυστάλλωσης του λίπους, η αλληλεπίδραση με συστατικά όπως οι υδατάνθρακες, ο έλεγχος της υγρασίας ή του οξυγόνου και γενικά σε διάφορες διεργασίες όπου πάντως δεν παίζουν το ρόλο του κλασσικού γαλακτωματοποιητή.

### 3.3.3.1 Μονογλυκερίδια

Τα μονογλυκερίδια χρησιμοποιήθηκαν ως γαλακτωματοποιητές γύρω στα 1930 με εφαρμογή στην παραγωγή μαργαρίνης. Τα μονογλυκερίδια παράγονται βιομηχανικά από αντιδράσεις εστεροποίησης (glycerolysis) βρώσιμων λιπών ή ελαίων με γλυκερίνη. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε υψηλή θερμοκρασία (200-260 °C) με αλκαλική κατάλυση. Ο μηχανισμός της αντίδρασης φαίνεται στην Εικόνα 3.



Εικόνα 3.6 Σχηματική απεικόνιση της αντίδραση γλυκερόλυσης.

Ο Πίνακας 3.4. παρουσιάζει τη σύσταση της λιπαρής φάσης που παράγεται από τη γλυκερόλυση λιπαρής ουσίας σε διαφορετικές συγκεντρώσεις γλυκερόλης:

**Πίνακας 3.4**

Σύσταση των μιγμάτων που προέρχονται από γλυκερόλυση

% κ.β. ποσότητας γλυκερόλης που προστίθεται στα τριγλυκερίδια	Μίγμα ισορροπίας		
	Τριγλυκερίδια % κ.β.	Διγλυκερίδια % κ.β.	Μονογλυκερίδια % κ.β.
0	100	-	-
7	35	50	15
14	15	45	40
16	11	43	46
20	8	39	53
24	5	35	60

Η ενζυμική σύνθεση των μονογλυκεριδίων αποτελεί μέθοδο για την παραγωγή γαλακτωματοποιητών. Ωστόσο, η απομόνωση των επιθυμητών προϊόντων από το μίγμα της αντίδρασης είναι ένα πρόβλημα για παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα, και η εμπορική παραγωγή των γαλακτωματοποιητών με βιοχημικές μεθόδους δεν χρησιμοποιείται συνήθως.

### 3.3.3.2 Λεκιθίνη

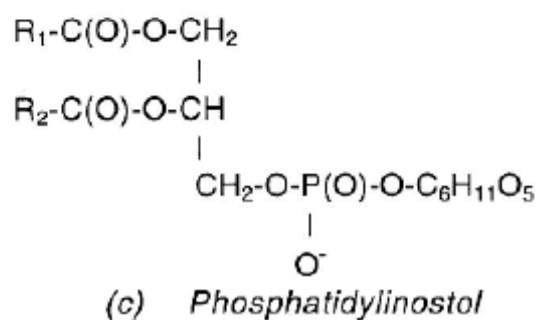
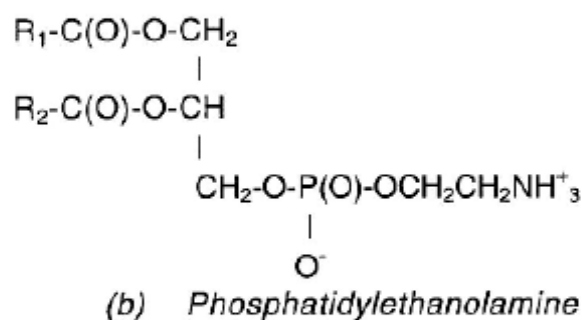
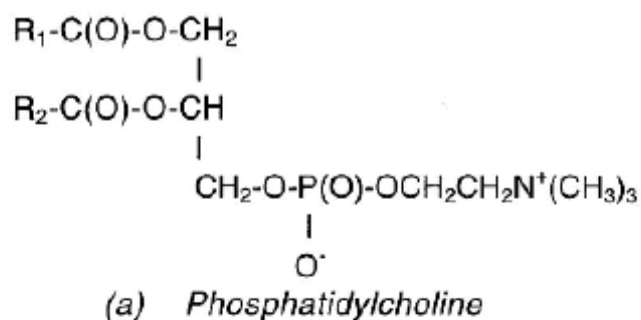
Ο όρος «λεκιθίνη» χρησιμοποιείται για να περιγράψει και την φωσφατιδυλοχολίνη, και μίγματα φωσφολιπιδίων. Η κύρια πηγή της λεκιθίνης είναι η σόγια. Το ακατέργαστο σογιέλαιο περιέχει από 1 μέχρι και 30% φωσφολιπίδια. Άλλες όχι τόσο σημαντικές πηγές λεκιθίνης είναι το καλαμπόκι, ο βαμβακόσπορος, η ελαιοκράμβη και τα αυγά.

Η λεκιθίνη αποκτάται με υδατική εξαγωγή από το έλαιο της ελαιοκράμβης: κατά την ενυδάτωση των φωσφολιπιδίων λαμβάνει χώρα διαχωρισμός φάσης, οπότε οι δύο φάσεις διαχωρίζονται μεταξύ τους με φυγοκέντρηση. Το ακατέργαστο προϊόν, μετά από την απομάκρυνση του νερού περιέχει περίπου 35% τριγλυκερίδια και ένα μικρότερο ποσοστό μη φωσφολιπιδικών υλικών. Το τελικό προϊόν εξάγεται

κατόπιν κατεργασίας με ακετόνη. Έτσι, εξάγεται καθαρή λεκιθίνη χωρίς έλαιο.

Τα εμπορικά παρασκευάσματα λεκιθίνης μπορούν να επεξεργαστούν ή να τροποποιηθούν χημικά, ώστε να παραχθεί ένα προϊόν με διαφορετικά λειτουργικά χαρακτηριστικά. Η περετέρω χημική τροποποίηση της λεκιθίνης έχει σκοπό την παραγωγή τελικού προϊόντος με βελτιωμένες γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες σχετικά με τη μη τροποποιημένη λεκιθίνη.

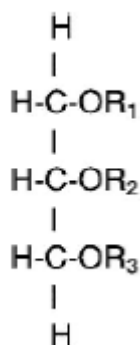
Ένα από τα κυριότερα κριτήρια αξιολόγησης της λεκιθίνης είναι το ποσοστό του μη διαλυτού στην ακετόνη υλικού. Η λεκιθίνη επίσης αξιολογείται βάσει του ποσοστού των ελεύθερων οξέων και του ποσοστού των μορίων νερού που εμπεριέχονται στη δομή της (Friberg, Larsson, Sjoblom 2004).



**Εικόνα 3.7** Τα κύρια φωσφολιπίδια που περιέχονται στην εμπορική λεκιθίνη, όπου τα R1 και R2 είναι λιπαρά οξέα.

### 3.3.3.3 Υδροξυ - καρβοξυλικά και εστέρες λιπαρών οξέων

Προκειμένου να παραχθεί ένας γαλακτωματοποιητής με περισσότερο υδροφιλικό χαρακτήρα σε σχέση με τα μονογλυκερίδια, εστεροποιούνται μικρά οργανικά οξέα σε μονογλυκερίδια. Μερικά από αυτά τα οξέα που χρησιμοποιούνται είναι το οξικό, το κιτρικό, το φουμαρικό, το ηλεκτρικό και το τρυγικό. Τα μονογλυκερίδια συντίθενται από ανυδρίτη ηλεκτρικού και μονογλυκερίδια εξ απόσταξης. Χρησιμοποιούνται από την αρτοβιομηχανία. Οι εστέρες οξικού οξέος των μονο- και διγλυκεριδίων συντίθενται από λιπαρά οξέα μαζί με οξικό ανυδρίτη ή με μετεστεροποίηση. Το προϊόν είναι λιποδιαλυτό και αδιάλυτο στο νερό. Η λειτουργικότητά του στα τρόφιμα περιλαμβάνει έλεγχο της κρυσταλλοποίησης των λιπαρών και βελτίωση των αφρωδών ιδιοτήτων των τροφίμων με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά. Χρησιμοποιούνται συχνά σε μαγειρικά λίπη και σε μίγματα για κέικ (Branen, Davidson, Salminen, 2002).



**Εικόνα 3.8** Εστέρες οργανικού οξέος μονογλυκεριδίων όπου τουλάχιστον ένα R είναι μικρή αλυσίδα οργανικού οξέος π.χ. οξικό οξύ.

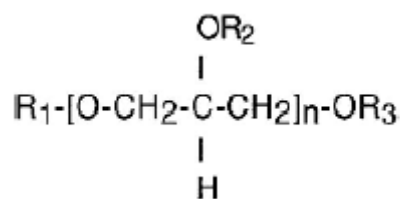
### 3.3.3.4 Γαλακτυλιωμένοι εστέρες λιπαρών οξέων

Οι πολυμερικοί εστέρες γαλακτικού οξέος μονογλυκεριδίων είναι γνωστοί

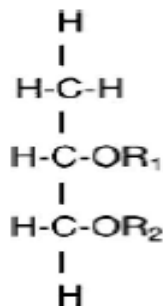
ως στεαρολυ-2-γαλακτυλιωμένο νάτριο ή ασβέστιο. Τυπικά υπάρχουν δύο ομάδες γαλακτικών οξέων για κάθε μόριο γαλακτωματοποιητή. Για να παραχθεί ο γαλακτωματοποιητής, θερμαίνεται ένα μίγμα λιπαρών οξέων, πολυγαλακτικού οξέος, και ανθρακικού νατρίου ή ασβεστίου περίπου στους 200°C για περίπου 1h, υπό ανάδευση, σε αδρανή ατμόσφαιρα. Το άλας ασβεστίου διαχέεται λιγότερο στο νερό από ότι το στεαρολυ-2-γαλακτυλιωμένο ασβέστιο (Branen, Davidson, Salminen, 2002).

### 3.3.3.5 Πολυγλυκερικοί εστέρες λιπαρών οξέων

Οι πολυγλυκερικοί εστέρες λιπαρών οξέων χρησιμοποιούνται, επίσης, στα προϊόντα τροφίμων, κυρίως στα ψημένα προϊόντα. Αποτελούνται από διάφορους μικτούς εστέρες που συντίθενται από την αντίδραση της πολυμερισμένης γλυκερόλης με τα εδώδιμα λιπαρά. Οι πολυγλυκερόλες ποικίλλουν ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού της γλυκερόλης. Η πηγή των λιπαρών οξέων καθώς και ο βαθμός πολυμερισμού ποικίλλει, παρέχοντας μία μεγάλη ποικιλία γαλακτωματοποιητών, από υδροφιλικούς μέχρι πολύ λιποφιλικούς (Branen, Davidson, Salminen, 2002).



**Εικόνα 3.9** Πολυγλυκερικοί εστέρες λιπαρών οξέων όπου τα  $R_1$ ,  $R_2$  και  $R_3$  είναι λιπαρά οξέα ή υδρογόνο και όπου η μέση τιμή του  $n$  είναι μεγαλύτερη του 1.



**Εικόνα 3.10** Εστέρες προπυλενογλυκόλης λιπαρών οξέων όπου τα  $R_1$  και  $R_2$  είναι λιπαρά οξέα ή υδρογόνο και όπου τουλάχιστον ένα από τα  $R$  είναι λιπαρό οξύ.

### 3.3.3.6 Εστέρες λιπαρών οξέων πολυαιθυλενικής ή προπυλενικής γλυκερόλης

Τα λιπαρά οξέα μπορούν να εστεροποιηθούν άμεσα προς αιθέρες πολυαιθυλενικής γλυκόλης ή με ενζυματική διεργασία, η οποία επιτρέπει μεγαλύτερο έλεγχο στην αντίδραση.

### 3.3.3.7 Αιθοξυλιωμένα παράγωγα μονογλυκεριδίων

Τα αιθοξυλιωμένα μονο- και δι-γλυκερίδια παράγονται από την αντίδραση αρκετών moles αιθυλενικού οξειδίου και μονο- και διγλυκεριδίων κάτω από συνθήκες πίεσης. Η Αιθοξυλίωση των μονογλυκεριδίων έχει ως αποτέλεσμα ένα προϊόν που είναι αρκετά πιο υδροφιλικό σε σχέση με τα μονογλυκερίδια ( Branen, Davidson, Salminen 2002).

### 3.3.3.8 Εστέρες σορβιτόλης με λιπαρά οξέα

Οι πολυαιθοξυλιωμένοι εστέρες σορβιτόλης παράγονται μέσω της προσθήκης αιθυλενικού οξειδίου, με πολυμερισμό, στους σορβικούς εστέρες λιπαρών οξέων. Αυτοί οι μη ιονικοί υδροφιλικόι γαλακτωματοποιητές είναι πολύ αποτελεσματικοί κατά του μπαγιατέματος, παράγοντες και έτσι, χρησιμοποιούνται σε μεγάλο αριθμό προϊόντων αρτοποιίας και είναι γνωστοί ως πολυσορβικά (20, 60, 80). Τα πολυσορβικά 20, 60 και 80 χρησιμοποιούν λαυρικό, στεατικό και ελαϊκό, ανάλογα με την αναλογία των λιπαρών οξέων (Branen, Davidson, Salminen 2002).





# Κεφάλαιο 4

## Μικρο-γαλακτώματα και νανο-γαλακτώματα

### 4.1 Μικρογαλακτώματα

Ένας απλός αλλά και σαφής ορισμός για το τι ακριβώς εννοείται λέγοντας μικρο-γαλακτώμα είναι ο εξής: «Ένα μικρογαλακτώμα είναι ένα σύστημα ύδατος, ελαίου και μίας αμφίφιλης ουσίας το οποίο είναι ενιαίο οπτικά, ιστροπικό και θερμοδυναμικά σταθερό υγρό διάλυμα». Σε μία πιο ελεύθερη προσπάθεια ορισμού, τα μικρογαλακτώματα αποτελούν «υποκατηγορία» των γαλακτωμάτων. Είναι δηλαδή διασπορές σταγονιδίων είτε ελαίου σε νερό (o/w) ή νερού σε έλαιο (w/o), με ένα εύρος μεγέθους σταγονιδίων της τάξης των 5-50 nm.

Μία τέτοια περιγραφή, όμως, στερείται ακρίβειας, δεδομένου ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των μικρογαλακτωμάτων και των απλών γαλακτωμάτων (ή μακρογαλακτωμάτων). Η σημαντικότερη είναι ότι, στα γαλακτώματα, το μέσο μέγεθος σταγόνας μεγαλώνει συνεχώς με το χρόνο και έτσι συμβαίνει διαχωρισμός των φάσεων λόγω δυνάμεων βαρύτητας. Είναι δηλαδή θερμοδυναμικά ασταθή (Langevin 1986).

Όπως και για απλά υδατικά συστήματα, ο σχηματισμός μικρογαλακτώματος εξαρτάται από τον τύπο και τη δομή του επιφανειοδραστικού. Ο κύριος ρόλος του επιφανειοδραστικού είναι να μειώσει τη διεπιφανειακή τάση των σταγονιδίων επαρκώς – δηλαδή να παρεμποδίσει τη συνένωση των ομοειδών σταγονιδίων- έτσι ώστε να λαμβάνει χώρα αυθόρμητη διασπορά σταγονιδίων νερού ή ελαίου και το σύστημα να είναι θερμοδυναμικά σταθερό. Εξαιρετικά χαμηλές τιμές επιφανειακής τάσης είναι κρίσιμης σημασίας για το σχηματισμό των μικρο-γαλακτωμάτων.

## 4.1.1 Μελέτη μικρο-γαλακτωμάτων

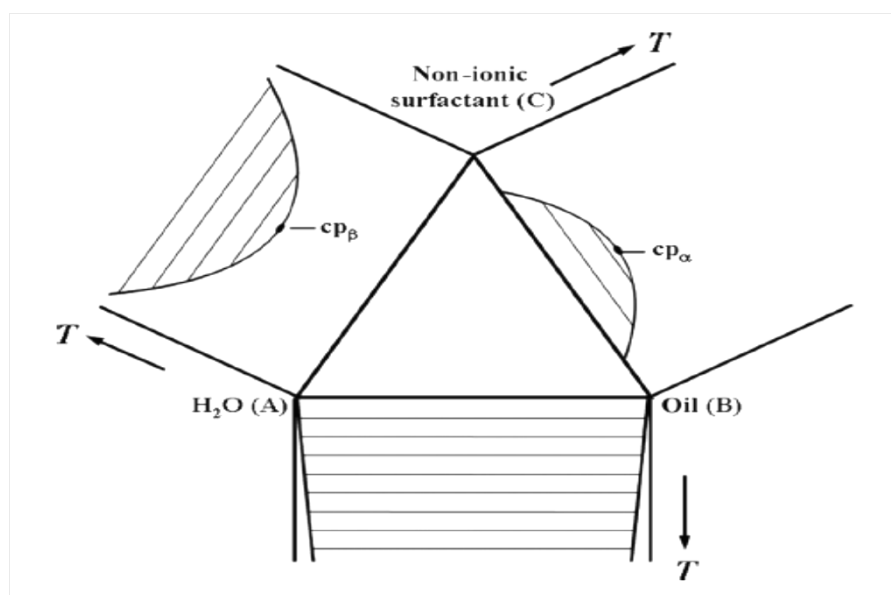
### 4.1.1.1 Διαγράμματα φάσης

Πρωταρχικός στόχος της έρευνας των συστημάτων μικρο-γαλακτωμάτων είναι να καθορισθούν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες το επιφανειοδραστικό διαλύεται με τη μέγιστη ποσότητα στο μίγμα νερού-ελαίου. Η μελέτη αυτή συνήθως αναφέρεται ως **μελέτη μετασχηματισμού φάσης μικρογαλακτωμάτων**.

Μία επιτυχής προσέγγιση για την κατανόηση της πολύπλοκης συμπεριφοράς φάσεων των μικρογαλακτωμάτων είναι η εξέταση των διαγραμμάτων φάσης των αντίστοιχων δυαδικών συστημάτων βάσης. Στην περίπτωση των τριμερών μικρογαλακτωμάτων τα τρία δυαδικά συστήματα είναι:

- νερό (A)-έλαιο (B)
- έλαιο (B)- επιφανειοδραστικό (C)
- νερό (A)- επιφανειοδραστικό (C)

Καθένα από τα συστήματα αυτά εμφανίζει μία θέση ελάχιστης αναμιξιμότητας και ένα μέγιστο κρίσιμο σημείο.



**Εικόνα 4.1:** Σχηματική απεικόνιση των δυαδικών διαγραμμάτων φάσης για τα συστήματα α) νερού (A)-ελαίου (B), β) νερού (A) – μη ιονικού επιφανειοδραστικού (C) και ελαίου (B) – μη ιονικού επιφανειοδραστικού (C).

Το απλούστερο από τα δυαδικά συστήματα είναι του νερού (A) με το έλαιο (B). Όπως φαίνεται η περιοχή ανάμιξής τους είναι πολύ περιορισμένη και πρακτικά θεωρούνται μη αναμίξιμες φάσεις.

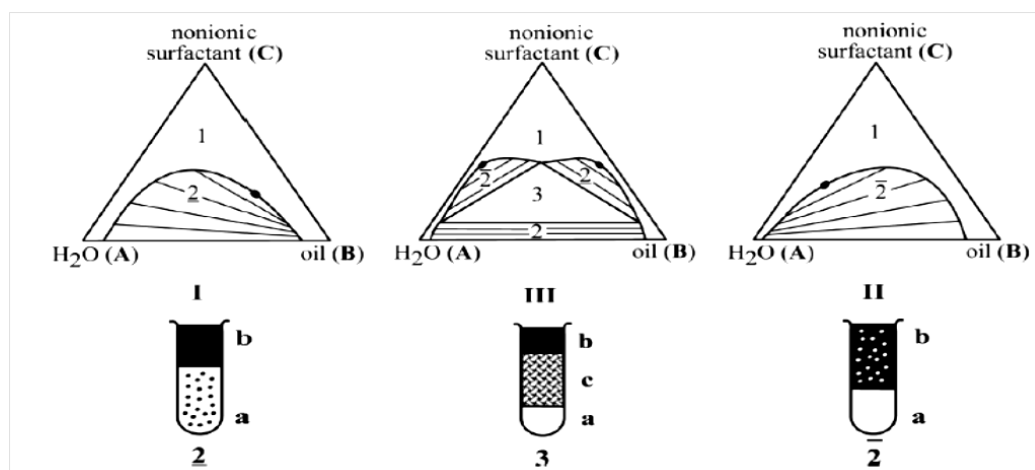
Απλό επίσης είναι και το δυαδικό διάγραμμα φάσεων του ελαίου (B) με το επιφανειοδραστικό (C). Το κρίσιμο σημείο του (CPa) είναι κοντά συνήθως στο σημείο τήξης του μίγματος και εξαρτάται από τη φύση του ελαίου και του επιφανειοδραστικού. Γενικά όσο λιγότερο είναι το έλαιο τόσο περισσότερο υδρόφοβο είναι το επιφανειοδραστικό.

Το διάγραμμα φάσεων του νερού (A) και του επιφανειοδραστικού (C) εμφανίζεται να είναι το πλέον περίπλοκο. Παρουσιάζει σε υψηλές θερμοκρασίες την ελάχιστη αναμιξιμότητα μακριά από τις θερμοκρασία τήξης του (Kahlweit, Strey, Firman, Haase, Jen, and Schom"acker 1988).

#### 4.1.1.2 Αντιστροφή φάσης

Σε χαμηλές θερμοκρασίες το επιφανειοδραστικό είναι κυρίως διαλυτό στο νερό, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες είναι κυρίως διαλυτό σε έλαιο. Έτσι, μία αύξηση της θερμοκρασίας μετατρέπει ένα επιφανειοδραστικό από υδρόφιλο σε υδρόφοβο.

Η διαφοροποίηση αυτή φαίνεται στη εικόνα 4.3 μέσω των τριγώνων φάσεων του Gibbs:



**Εικόνα 4.3:** Ισοθερμοκρασιακά διαγράμματα φάσεων τριαδικών συστημάτων για διαφορετικές θερμοκρασίες.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζεται το διάγραμμα φάσεων να χαρακτηρίζεται από ένα μεγάλο εύρος ανάμιξης. Η αρνητική κλίση των δεσμικών ευθειών υποδεικνύει ότι συνυπάρχουν σε ισορροπία μία πλούσια υδατική φάση που περιέχει μη ιοντικό-επιφανειοδραστικό με μία πλούσια σε έλαιο φάση που περιέχει και αυτή το επιφανειοδραστικό.

Αυξάνοντας τη θερμοκρασία μπορεί κανείς να παρατηρήσει τη μεταβολή στο διάγραμμα φάσεων όπου πλέον καθορίζονται τρεις περιοχές ισορροπίας δύο φάσεων και μία περιοχή τριφασικής ισορροπίας (τριγωνική περιοχή 3). Στην περιοχή αυτή συνυπάρχουν μία πλούσια φάση σε επιφανειοδραστικό (c) με μία πλούσια υδατική φάση (a) και μία πλούσια σε έλαιο φάση (b). Η συμμετρική μορφή του τριγώνου συνεπάγεται τη διαλυτοποίηση ίσης ποσότητας νερού και ελαίου.

Μία επιπλέον αύξηση της θερμοκρασία οδηγεί στο σχηματισμό ενός εκτεταμένου εύρους αναμιξιμότητας. Σε αυτή την περίπτωση η θετική κλίση των δεσμικών ευθειών συνεπάγεται της ισορροπία φάσεων μεταξύ δύο φάσεων εκ των οποίων η μία είναι πλούσια φάση ελαίου που περιέχει σημαντικό ποσοστό του επιφανειοδραστικού (b), ενώ η άλλη είναι μία πλούσια σε νερό φάση που περιέχει το υπόλοιπο της ποσότητας του επιφανειοδραστικού (a). Η κατάσταση αυτή συμβολίζεται με  $\bar{2}$ .

Ο δοκιμαστικός σωλήνας που φαίνεται κάτω από κάθε τρίγωνο φάσης Gibbs απεικονίζει τη σχετική αλλαγή του όγκου φάσης για μείγματα που περιέχουν ίσους όγκους νερού και ελαίου.

Παράθεση των ισοθερμοκρασιακών τριγώνων ισορροπίας φάσεων του Gibbs το ένα πάνω από το άλλο αποδίδει τρισδιάστατα την εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία συμπεριφορά των τριαδικών συστημάτων ισορροπίας νερού-ελαίου-μη ιοντικού επιφανειοδραστικού. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες διαλύονται κυρίως στην υδατική φάση σε χαμηλές θερμοκρασίες (2).

Αυξανοντας τη θερμοκρασία παρατηρεί κανείς ότι αυτή η πλούσια σε επιφανειοδραστική ουσία φάση διασπάται σε δύο άλλες φάσεις (a) και (c) στη

θερμοκρασία  $T_i$  του χαμηλότερου κρίσιμου σημείου  $CEP_\beta$  (Critical End Point of  $\beta$ ), δηλαδή εμφανίζεται μίγμα τριών φάσεων. Ακολούθως, η κατώτερη πλούσια σε νερό φάση ( $\alpha$ ) κινείται προς τη γωνία του νερού, ενώ η ενδιάμεση πλούσια σε επιφανειοδραστικό ενδιάμεση φάση ( $\gamma$ ), κινείται προς την κατεύθυνση της γωνίας του ελαίου στο τρισδιάστο γράφημα. Στη θερμοκρασία  $T_u$  του άνω κρίσιμου τελικού σημείου  $CEP_\alpha$  μία φάση ελαίου πλούσια σε επιφανειοδραστικό σχηματίζεται από το συνδυασμό των δύο φάσεων ( $\gamma$ ) και ( $\beta$ ) και το μίγμα των τριών φάσεων εξαφανίζεται. Κάθε σημείο σε τέτοια τρισδιάστατα διαγράμματα φάσεων καθορίζεται από τη θερμοκρασία και από δύο μεταβλητές σύνθεσης. Έχει αποδειχθεί χρήσιμο να επιλέγεται το κλάσμα μάζας του ελαίου στο μίγμα ελαίου και νερού:

$$\alpha = \frac{m_B}{m_A + m_B}$$

και το κλάσμα μάζας του επιφανειοδραστικού στο σύνολο της μάζας των τριών συστατικών

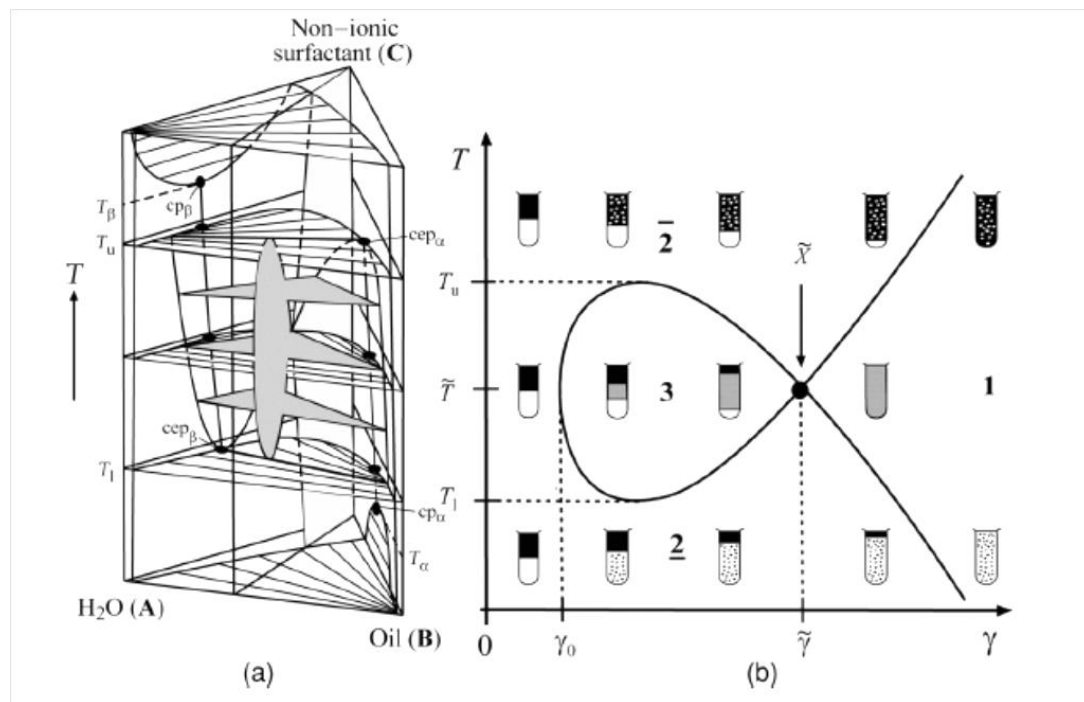
$$\gamma = \frac{m_B}{m_A + m_B}$$

Γνωρίζοντας τις πυκνότητες των συστατικών για τον υπολογισμό των αντιστοιχών όγκων θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν τα κλάσματα όγκου  $\phi$  και  $\phi_c$  αντίστοιχα.

Μία απλή και εξαιρετικά χρήσιμη διαδικασία για να ληφθούν συμπεράσματα σχετικά με το είδος των φάσεων που συμβαίνουν σε ένα τέτοιο τρισδιάστατο διάγραμμα φάσης είναι να μελετηθεί το διάγραμμα φάσης σε μία σταθερή αναλογία ελαίου/νερού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας  $T$  και του κλάσματος μάζας τασιενεργού  $\gamma$  ( $T(\gamma)$  section). Μία τέτοια τομή του τρισδιάστατου διαγράμματος αντιστοιχεί στην *Εικόνα 4.4*. Μία τέτοια μελέτη επιτρέπει να καθορισθεί η θερμοκρασία όπου συμβαίνει **αναστροφή φάσης** (*phase inversion temperature (PIT)*) και επιτυγχάνεται το ισοζύγιο υδρόφιλης-λιπόφιλης συμπεριφοράς.

Αναλυτικότερα, στην *Εικόνα 4.4 (b)* παρουσιάζονται οι τιμές  $T(\gamma)$  για μία τομή του τρισδιάστατου διαγράμματος για σταθερό κλάσμα όγκου ελαίου σε έλαιο και νερό  $\phi=0.5$ .

Όπως μπορεί να φανεί τα όρια των φάσεων σχηματίζουν μία καμπύλη που αναφέρεται ως «καμπύλη τύπου ψαριού».



**Εικόνα 4.4:** Τρισδιάστατη πρισματική απεικόνιση των τριαδικών διαγραμμάτων φάσεων σε διαφορετικές θερμοκρασίες (a) και το διάγραμμα τύπου «ψαριού» για γαλακτώματα σε διαφορετικές τιμές  $\gamma$  (b).

Παρατηρώντας το δυαδικό σύστημα νερού-ελαίου, δύο φάσεις, ήτοι μία καθαρή υδατική φάση και μία καθαρή φάση ελαίου συνυπάρχουν σε ολόκληρη την πειραματικώς προσβάσιμη περιοχή θερμοκρασιών.

Μικρές ποσότητες προστιθέμενου επιφανειοδραστικών μορίων διαλύονται μονομερώς στις δύο φάσεις. Για ένα κλάσμα μάζας  $\gamma_0$  οι δύο κυρίαρχες φάσεις και η μακροσκοπική διεπιφάνεια είναι κορεσμένες με τα επιφανειοδραστικά μόρια να εξαναγκάζονται σε μία τοπική μικροσκοπικής φύσης διεπιφάνεια νερού / ελαίου, σχηματίζοντας ένα διεπιφανειακό φιλμ στα διαλύματα.

Κοιτάζοντας αυτά τα μίγματα μικροσκοπικά, φαίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες ότι έχει σχηματιστεί ένα φιλμ το οποίο δημιουργήθηκε από τη διόγκωση μικκυλίων στο έλαιο σε μία συνεχή υδατική φάση (α). Αυτό το ο/w μικρογαλάκτωμα συνυπάρχει με περίσσεια φάσης ελαίου (β).

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η αντίστροφη κατάσταση  $\bar{2}$  εμφανίζεται. Εδώ μία υδατική φάση σε περίσσεια (α) συνυπάρχει με ένα μικρογαλάκτωμα w/o το οποίο το αμφίφιλο φιλμ σχηματίζεται από τη διόγκωση μικκυλίων σε νερό σε μία συνεχή φάση ελαίου (β).

Σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες το επιφανειοδραστικό είναι εξίσου διαλυτό και στους δύο διαλύτες, σχηματίζοντας ένα τοπικά αμφίφιλο επίπεδο φιλμ. Σε αυτή την περίπτωση δηλαδή συνυπάρχουν 3 φάσεις, του επιφανειοδραστικού, μία πλούσια σε έλαιο και μία υδατική.

Λαμβάνοντας τώρα υπόψη τη μεταβολή της συμπεριφοράς της φάσης με αύξηση του κλάσματος μάζας του επιφανειοδραστικού μπορεί κανείς να δει ότι ο όγκος των αντίστοιχων φάσεων μικρογαλακτώματος αυξάνει, μέχρις ότου οι κυρίαρχες φάσεις περίσσειας είτε ελαίου είτε νερού εξαφανίζονται οπότε και εμφανίζεται ένα μικρογαλάκτωμα μίας και μόνο φάσης.

Η βέλτιστη κατάσταση του συστήματος καλείται σημείο X όπου η τριφασική περιοχή συναντά τη μονοφασική. Καθορίζει το ελάχιστο κλάσμα μάζας επιφανειοδραστικού  $\tilde{\gamma}$  για τη διαλυτοποίηση ύδατος και ελαίου, δηλαδή την αποτελεσματικότητα της επιφανειοδραστικής ουσίας προσδιοριζόμενη στην θερμοκρασία  $\tilde{T}$  δηλαδή στο σημείο PIT.

## 4.2 Νανο-γαλακτώματα

Τα νανο-γαλακτώματα είναι διασπορές σταγονιδίων νανοκλίμακας. Ο σχηματισμός τους γίνεται με διάρρηξη η οποία προκαλείται με υψηλή διάτμηση. Σε γενικές γραμμές, η συντριπτική πλειοψηφία των σταγονιδίων έχουν ακτίνες κάτω των 100 nm. Μολονότι το μέγεθος των νανο-γαλακτωμάτων τοποθετείται στην νανο-κλίμακα, θα ήταν αδύνατο να παρασκευαστεί νανογαλάκτωμα με μέγεθος μικρότερο από το μέγεθος ενός επιφανειοδραστικού μικκυλίου, δηλαδή λίγα νανόμετρα (Mason, Wilking, Meleson, Chang and Graves 2006).

Πριν αρκετά χρόνια η επιστημονική κοινότητα είχε υιοθετήσει τον όρο «μινι-γαλακτώματα» για τα γαλακτώματα που αποτελούνται από σταγονίδια στην υπομικρομετρική κλίμακα. Σε αντίθεση με τα νανο-γαλακτώματα τα περισσότερα μινι-γαλακτώματα αποτελούνται από σταγονίδια στην κλίμακα μεγέθους από 100 nm έως 1 μm. Έτσι τα νανο-γαλακτώματα αντιστοιχούν στο κατώτερο όριο των μινι-γαλακτωμάτων (Hansen and Ugelstad 1979).

Παρόλο που μερικά συστήματα μινι-γαλακτωμάτων έχουν επεκταθεί στην περιοχή μεγέθους των νανο-γαλακτωμάτων, υπάρχουν σχετικά λίγες πληροφορίες για τις φυσικές τους ιδιότητες. Αυτό οφείλεται στη δυσκολία σύγκρισης των νανο-γαλακτωμάτων με τα μικρο-γαλακτώματα.

Τα νανο-γαλακτώματα μπορούν να χαρακτηρισθούν προσδιορίζοντας τα μοριακά συστατικά και την περιεκτικότητα αυτών των συστατικών, καθώς και το μέγεθος των σταγονιδίων μετά το σχηματισμό με διάτμηση του γαλακτώματος.

### 4.2.1 Φυσικές ιδιότητες νανο-γαλακτωμάτων

Τα νανογαλακτώματα έχουν αρκετά σημαντικές ιδιότητες που τα διακρίνουν από τα μικρο-γαλακτώματα.

Τα νανο-γαλακτώματα τις περισσότερες φορές είναι διαφανή και άχρωμα. Αυτό οφείλεται στη σκέδαση του φάσματος του ορατού φωτός μέσω του γαλακτώματος. Τα μικρο-γαλακτώματα παρουσιάζουν ισχυρή και πολλαπλή σκέδαση του φωτός μέσα από τη δομή τους, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν λευκό χρώμα. Η πολλαπλή σκέδαση συμβαίνει καθώς το φως διέρχεται στο γαλάκτωμα και διαθλάται πολλές φορές μέσα από τα σταγονίδια, δημιουργώντας



σημαντική μεταβολή του δείκτη διάθλασης μεταξύ των διεσπαρμένων σταγονιδίων και της συνεχούς φάσης. Σε αντίθεση το μέγεθος των σταγονιδίων των νανο-γαλακτωμάτων δεν επιτρέπει την πολλαπλή σκέδαση, αφού είναι αρκετά μικρότερα από τα μήκη κύματος τους ορατού φωτός.

Ο Πίνακας 4.1 παρουσιάζει κάποιες επιπλέον φυσικές ιδιότητες των νανο-γαλακτωμάτων. Τα νανο-γαλακτώματα έχουν πολύ μεγαλύτερο λόγο εμβαδού επιφάνειας προς όγκο από τα συνηθισμένα γαλακτώματα. Έτσι φαινόμενα που σχετίζονται με την παραμόρφωση των σταγονιδίων, όπως η πίεση Laplace είναι εκτεταμένα (υψηλές τιμές πίεσης) σε σχέση με τα συνηθισμένα γαλακτώματα. Ο αριθμός των μορίων της διεσπαρμένης φάσης στα νανο-γαλακτώματα είναι πολύ μικρότερος από τον αντίστοιχο των συνηθισμένων γαλακτωμάτων και εξαρτάται από το μοριακό βάρος ( $M_w$ ). Οι περισσότερες inkjet τεχνολογίες χρησιμοποιούν σταγονίδια μεγέθους picolitre ( $10^{-12}$  lt) έχοντας ακτίνες μερικά  $\mu\text{m}$ . Αντίθετα τα νανο-γαλακτώματα που η ακτίνα των σταγονιδίων είναι 10 nm καταλαμβάνουν ένα zeptolitre ( $10^{-21}$  lt) της διεσπαρμένης φάσης.

**Πίνακας 4.1<sup>1</sup>:**

Φυσικές ιδιότητες των νανο-γαλακτωμάτων

Ακτίνα $\alpha$ (nm)	Όγκος V (l)	Πίεση Laplace $\Pi_L = \frac{2\sigma}{\alpha}$ (atm)	Ρυθμός διάτμησης σε ρήξη $\dot{\gamma} = \frac{\sigma}{\alpha n_c}$ (sec <sup>-1</sup> )	Θερμική κλίμακα ενέργειας $K_B T/V$ (dyn cm <sup>-2</sup> )
10	$4 \cdot 10^{-21}$	20	$10^9$	$10^4$
100	$4 \cdot 10^{-18}$	2	$10^8$	$10^1$
1000	$4 \cdot 10^{-15}$	0.2	$10^7$	$10^{-2}$
10000	$4 \cdot 10^{-12}$	0.002	$10^6$	$10^{-5}$

<sup>1</sup> Υποθέτουμε νάνο-γαλακτώματα με επιφανειακή τάση  $\sigma = 10 \text{ dyn cm}^{-1}$  και σταθερό ιξώδες στην υγρή φάση  $n_c = 1 \text{ cp}$  σε θερμοκρασία δωματίου  $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$

## 4.2.2 Σχηματισμός νανο-γαλακτωμάτων

### Παράγοντες σχηματισμού

Για την παρασκευή ενός σταθερού γαλακτώματος με τέτοιο τρόπο, ώστε να επιτυγχάνεται το ίδιο αποτέλεσμα κάθε φορά που παρασκευάζεται, πρέπει να ελέγχεται αυστηρά ένας μεγάλος αριθμός παραγόντων.

Σε αυτούς περιλαμβάνονται:

- η επιλογή κατάλληλης σύνθεσης
- ο έλεγχος της σειράς προσθήκης των συστατικών
- η εφαρμογή διάτμησης κατά τρόπο που θραύει αποτελεσματικά τα σταγονίδια

Ειδικότερα όμως για το σχηματισμό των νανογαλακτωμάτων υπάρχουν επιπλέον παράμετροι που παίζουν σημαντικό ρόλο κατά την παρασκευή τους.

➤ Καταρχάς, τα διασπαρμένα μόρια πρέπει να είναι αισθητώς αδιάλυτα στη συνεχή φάση έτσι, ώστε η ωρίμανση Ostwald να μην συμβεί γρήγορα, παρά τις υψηλές πιέσεις Laplace. Η καταστολή της ωρίμανσης Ostwald μπορεί να γίνει και με άλλες μεθόδους, όμως ο ευκολότερος τρόπος είναι η κατάλληλη επιλογή της υγρής φάσης, ώστε τα διασπαρμένα μόρια να παραμένουν αδιάλυτα.

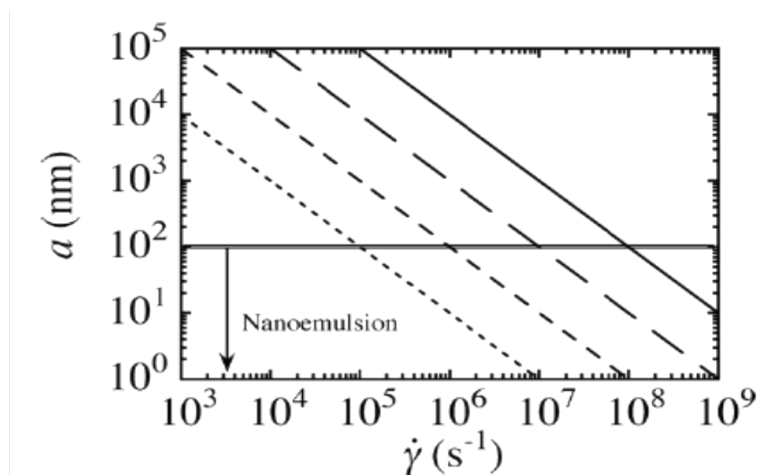
➤ Επίσης σημαντικό ρόλο παίζει η επιλογή των συστατικών, ειδικά των επιφανειοδραστικών, που δεν πρέπει να οδηγεί σε σχηματισμό λυοτροπικών υγρών κρυσταλικών φάσεων μικρογαλακτωμάτων. Τέτοιες ανεπιθύμητες φάσεις είναι γνωστό πως σχηματίζονται σε συστήματα που περιέχουν βραχείας αλυσίδας αλκάνια, αλκόολες και επιφανειοδραστικά (Plusty and Safran 2000).

➤ Σημαντική επίσης παράμετρος κατά την παρασκευή νανογαλακτωμάτων είναι η συγκέντρωση επιφανειοδραστικού στην υγρή φάση. Η περίσσεια επιφανειοδραστικού επιτρέπει την γρήγορη επικάλυψη των επιφανειών των σταγονιδίων που σχηματίζονται, αναστέλλοντας τα φαινόμενα συσσωμάτωσης που τείνουν να εκδηλωθούν μεταξύ των σταγονιδίων. Συνήθως τα επιφανειοδραστικά που δρουν με αυτό το μηχανισμό είναι μικκύλια που διασπώνται γρήγορα σε μονομερή και προσροφούν γρήγορα στην επιφάνειά τους τα νέα σταγονίδια που

σχηματίζονται. Τέλος καθοριστική απαίτηση για το σχηματισμό νανο-γαλακτωμάτων είναι η επιβολή κάποιας ακραίας μορφής διάτμησης έτσι, ώστε να επιτευχθεί η ρήξη των σταγονιδίων από την μικρο-κλίμακα ( $\mu\text{m}$ ) στην νανο-κλίμακα ( $\text{nm}$ ). Τυπικά η πίεση πρέπει να φθάσει την πίεση Laplace του επιθυμητού μεγέθους σταγονιδίων, συνήθως  $10 \sim 100 \text{ atm}$ .

Δεδομένου ότι η επιφανειοδραστική ουσία θα πρέπει επίσης να είναι παρούσα στη συνεχή φάση, στην πράξη η συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού κυμαίνεται από μερικές δεκάδες έως και εκατοντάδες  $\text{mM}$ . Όμως πολλά τασιενεργά επιφανειοδραστικά σχηματίζουν μικκύλια σε τέτοιες υψηλές συγκεντρώσεις, συνήθως σε αυτές τις περιπτώσεις η συνεχής φάση περιέχει επιφανειοδραστικά μικκύλια ως δεξαμενή για τη συνεχή επικάλυψη των διεπαφών σταγονιδίων.

Στην Εικόνα 4.5 εμφανίζεται γραφικά η ακτίνα που επιτυγχάνεται για διαφόρους ρυθμούς διάτμησης και διαφορετικές τιμές ιξώδους. Συγκριτικά γίνεται εμφανές πως τυπικά είναι ευκολότερο να σχηματισθούν νανο-γαλακτώματα νερού σε έλαιο από ότι να σχηματισθούν γαλακτώματα ελαίου σε νερό. Προφανώς, σε κοινές εφαρμογές, το ιξώδες του ελαίου δεν μπορεί να γίνει αυθαίρετα μεγάλο, διαφορετικά η ιξώδης ροπή του κινητήρα του αναμείκτη θα γίνει πάρα πολύ μεγάλη για τον κινητήρα έτσι, ώστε να διατηρηθεί η κανονική του ταχύτητα.



**Εικόνα 4.5 :** Υπολογισμός της ακτίνας των σταγονιδίων ( $a$ ) ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης  $\dot{\gamma}$  με βάση τη μέθοδο Taylor για περιπτώσεις ιξώδους  $n_c = 1 \text{ cP}$  (παχιά γραμμή, νερό),  $n_c = 10 \text{ cP}$  (διακεκομμένες με μεγάλα τμήματα),  $n_c = 1 \text{ P}$  (διακεκομμένες με ενδιάμεσου μήκους τμήματα),  $n_c = 10 \text{ P}$  (διακεκομμένες με μικρά τμήματα).

### Τεχνικές σχηματισμού

Αν και ορισμένες συσκευές ανάμιξης κατορθώνουν να επιτύχουν υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, αυτό συμβαίνει τοπικά κοντά στα «άκρα κοπής» (blade edges) και η ικανότητα μεταφοράς όλων των σταγονιδίων σε αυτή την περιοχή είναι σχετικά χαμηλή. Λόγω λοιπόν των εγγενών δυσκολιών για την κατάτμηση και διασπορά των σταγονιδίων για την παρασκευή νανο-γαλακτωμάτων χρησιμοποιούνται άλλες μέθοδοι.

Μία αποτελεσματική μέθοδος για την παρασκευή νανο-γαλακτωμάτων είναι η εφαρμογή υπερήχων σε μικρο-γαλακτώματα που έχουν προετοιμαστεί. Η προετοιμασία των μικρο-γαλακτωμάτων έχει γίνει με κοινές τεχνικές ανάμιξης έτσι, ώστε να είναι καθορισμένη η σύνθεση του γαλακτώματος. Με τη **μέθοδο των υπερήχων**, μία δονούμενη στερεή επιφάνεια αναδύει το μικρο-γαλάκτωμα που έχει προετοιμαστεί σε συχνότητες 20 KHz ή και μεγαλύτερες, με υψηλή ισχύ προκαλώντας φαινόμενα έντονης διάτμησης στα σταγονίδια. Δεδομένου ότι το εκπεμπόμενο πεδίο ήχου είναι τυπικά ανομοιογενές, στα περισσότερα συστήματα, είναι αναγκαίο να επανακυκλοφορεί το γαλάκτωμα διαμέσου της περιοχής της υψηλής ισχύος, έτσι ώστε όλα τα σταγονίδια να υποστούν τον υψηλότερο ρυθμό διάτμησης. Επομένως ομοιόμορφες κατανομές μεγέθους των σταγονιδίων μπορούν να επιτευχθούν σε αραιές συγκεντρώσεις αν το γαλάκτωμα επανακυκλοφορεί πολλές φορές μέσα από την περιοχή υψηλής διάτμησης.

Μία δεύτερη σημαντική μέθοδος για την παρασκευή ομοιόμορφων νανο-γαλακτωμάτων είναι αυτή που χρησιμοποιεί **συσκευές μικρο-ρευστοποίησης (microfluidic)** υψηλής πίεσης για τη ρήξη των σταγονιδίων του συμπυκνωμένου γαλακτώματος. Ρεύματα από προαναμεμειγμένο γαλάκτωμα ρέουν ταχύτατα μέσω διαύλων ανοξείδωτου χάλυβα, που έχουν κατασκευαστεί με την τεχνική της λιθογραφίας και της μικρομηχανικής, δημιουργώντας μία ισχυρή εκτατική ροή. Το μέγεθος των σταγονιδίων στο προαναμεμειγμένο γαλάκτωμα πρέπει να είναι μικρότερο από 10 μm, ενώ οι διαστάσεις των διαύλων είναι περίπου 100 μm. Αέρας υψηλής πίεσης (τυπικά κοντά στα 100 psi), εφαρμόζεται μηχανικά μέσω εμβόλου με παλμικό τρόπο λειτουργίας, αναπτύσσοντας υγρό υψηλής πίεσης που μπορεί να φτάνει έως και τα 30000 psi. Το προαναμεμειγμένο γαλάκτωμα μικροκλίμακας

οδηγείται μέσω των διαύλων στην περιοχή των υψηλών πιέσεων όπου αναπτύσσονται υψηλοί ρυθμοί διάτμησης, με ογκομετρική ροή της τάξης 3 mL/sec. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι οι πολύ υψηλές τιμές ρυθμού διάτμησης.

Έχει αναφερθεί πως η μέθοδος μικρο-ρευστοποίησης είναι δυνατόν να θερμάνει το παραγόμενο γαλάκτωμα πάνω από τη θερμοκρασία δωματίου. Θέρμανση του νερού εξαιτίας των υψηλών ρυθμών διάτμησης δεν είναι εύκολο να επιτευχθεί εξαιτίας της υψηλής θερμοχωρητικότητας, έτσι η θέρμανση αυτή παρέχει ένα πολύ απτό παράδειγμα του πόσο έντονες συνθήκες διάτμησης αναπτύσσονται κατά τη δημιουργία νανο-γαλακτωμάτων. Εάν αυτή η θέρμανση δεν είναι εν τέλει επιθυμητή, μπορεί το παραγόμενο νανο-γαλάκτωμα που αφήνει την περιοχή υψηλής διάτμησης να ψύχεται μέσω εναλλάκτη θερμότητας χωρίς να επηρεάζεται τελικά το μέγεθος και η σταθερότητα των σταγονιδίων. Επιπλέον ο ογκομετρικός ρυθμός παραγωγής των νανο-γαλακτωμάτων με αυτή τη μέθοδο μπορεί να είναι αρκετά υψηλός φτάνοντας αρκετά λίτρα ανά ώρα. Ανάλογα με την ακτίνα των σταγονιδίων μετά την ρήξη στο τελικό προϊόν ο ρυθμός παραγωγής σταγονιδίων μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ  $10^{14}$  –  $10^{18}$  σταγονίδια/s.

Επίσης, έχουν αναφερθεί και άλλες μέθοδοι για την παρασκευή νανο-γαλακτωμάτων όπως αυτή της υδροδυναμικής εκτόξευσης.



# Κεφάλαιο 5

## Πειραματική Επεξεργασία

### 5.1 Σκοπός

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζονται:

- Ο προσδιορισμός των αναλογιών, των τριαδικών μιγμάτων αποτελούμενων από έλαιο-γαλακτωματοποιητή-νερό, στις οποίες είναι δυνατός ο σχηματισμός w/o μικρο-γαλακτώματος
- Ο έλεγχος της αποσταθεροποίησης των w/o γαλακτωμάτων με συγκεκριμένες αναλογίες ελαίου, γαλακτωματοποιητή και νερού καθώς και οι φυσικοχημικές ιδιότητές τους.

Για την πραγματοποίηση της έρευνας μελετήθηκαν οι ιδιότητες 3 φυτικών ελαίων σε τριαδικά μίγματα. Τα έλαια που εξετάστηκαν ήταν: το πυρηνέλαιο, το βαμβακέλαιο και το ηλιέλαιο. Οι γαλακτωματοποιητές που εξετάστηκαν ήταν οι: Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80, Span 20 και Span 80. Προκειμένου να εκτελεστεί καλύτερα η προαναφερθείσα ανάλυση, τα πειράματα χωρίστηκαν σε **2 μέρη**:

- Α. Κατασκευή διαγραμμάτων φάσης** Πειράματα προσθήκης νερού σε καθορισμένες αναλογίες ελαίου-γαλακτωματοποιητή, μέχρι σχηματισμού μικρο-γαλακτώματος.
- Β. Πειράματα παρασκευής γαλακτωμάτων** προκαθορισμένων αναλογιών ελαίου-γαλακτωματοποιητή-νερού και προσδιορισμός των ιδιοτήτων τους.

Όλα τα παραπάνω μίγματα αναλύθηκαν ως προς το χρώμα, τη θολότητα, το ιξώδες, το δείκτη πολυδιασποράς (PDI), τη μέση διάμετρο σταγονιδίων (MDD) και το δείκτη

σταθερότητας γαλακτώματος (ESI). Οι τιμές των ιδιοτήτων που μετρήθηκαν παρέχουν πληροφορίες για τις φυσικές ιδιότητες καθώς και για την αντοχή των γαλακτωμάτων στο χρόνο.

## **5.2 Υλικά**

### ***Πρώτες ύλες και αντιδραστήρια***

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων ήταν:

- Πυρηνέλαιο (Μινέρβα Α.Ε.)
- Βαμβακέλαιο (Μινέρβα Α.Ε.)
- Ηλιέλαιο (Μινέρβα Α.Ε.)
- Οι γαλακτωποιητές από την Across Organics (New Jersey, USA):
  - Tween 20 (μονολαυρική πολυοξυαιθυλενο-σορβιτάνη)
  - Tween 40 (μονοπαλμιτική πολυοξυ-αιθυλενο-σορβιτάνη)
  - Tween 60 (μονοστεατική πολυοξυ-αιθυλενο-σορβιτάνη)
  - Tween 80 (μονοελαϊκή πολυοξυ-αιθυλενο-σορβιτάνη)
  - Span 20 (μονολαυρική σορβιτάνη)
  - Span 80 (μονοελαϊκή σορβιτάνη)
- Απιονισμένο νερό

### ***Συσκευές - Σκεύη***

1. Υδατόλουτρο, (Kotterman Labortechnik, type 3047 West Germany)
2. Ομογενοποιητής υψηλής ταχύτητας (CAT Unidrive 1000 Homogenizer, CAT Scientific, Ca., USA)
3. Ιξωδόμετρο (Brookfield DV-II Pro Viscometer, Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, MA)
4. Χρωματόμετρο Minolta CR 200, με διάμετρο οπής 8mm (Minolta Company,



- Chuo -Ku)
5. Θολοσίμετρο (HACH 2100N, Loveland, Co, USA)
  6. Αναλυτής σκέδασης φωτός, (Zetasizer nano-zs 2000, Malvern Instruments Ltd, UK)
  7. Ποτήρια ζέσεως
  8. Δοκιμαστικοί σωλήνες 20mL.

### **5.3. Επεξεργασία δειγμάτων – Αναλύσεις – Σχεδιασμός Πειραμάτων**

#### **5.3.1 Μέρος Α΄**

##### **Προετοιμασία δειγμάτων**

Τα w/o γαλακτώματα προτού αναλυθούν παρασκευάστηκαν με την εξής διαδικασία:

1. Ζύγιση σε ποτήρια ζέσεως κατάλληλων ποσοτήτων ελαίου, για καθένα από τα 3 έλαια, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση
2. Πρόσθεση σε κάθε ένα από τα παρασκευασθέντα δείγματα ελαίου ποσότητας του εκάστοτε γαλακτωματοποιητή σε προκαθορισμένες αναλογίες 2~8% κ.β, μέχρι δημιουργίας μίγματος τελικού όγκου 70mL.
3. Θέρμανση υπό έντονη ανάδευση (12000 rpm) σε θερμοκρασία 40°C. Ταυτόχρονη στάγδην προσθήκη νερού, μέχρι τελικής θόλωσης του δείγματος.

### Πίνακας Π.5.1

#### Προετοιμασία δειγμάτων Μέρους Α'

	Χαρακτηριστικά	Παρατηρήσεις
Ανάδευση	9000 rpm	Με συστηματικές παύσεις 5 min ανά 2 δείγματα για αποφυγή υπερθέρμανσης
Υδατόλουτρο	40 °C	Απιονισμένου νερού
Χρόνος αρχικής ομογενοποίησης	10 min	Μετά το πέρας των 10 min στάγδην προσθήκη νερού μέχρις τελικής θόλωσης του δείγματος
Θερμοκρασία διατήρησης	20 °C	-

### 5.3.2 Μέρος Β'

#### 5.3.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Τα w/o γαλακτώματα προτού αναλυθούν παρασκευάστηκαν με την εξής διαδικασία:

1. Ζύγιση σε ποτήρια ζέσεως κατάλληλων ποσοτήτων ελαίου, για καθένα από τα 3 έλαια, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση
2. Προσθήκη σε κάθε ένα από τα παρασκευασθέντα δείγματα ελαίου ποσότητας του εκάστοτε γαλακτωματοποιητή σε προκαθορισμένες αναλογίες 2%, 4% και 6% κ.β.
3. Θέρμανση υπό έντονη ανάδευση (12000 rpm) σε θερμοκρασία 40°C
4. Μετά από 10min, ταυτόχρονη στάγδην προσθήκη κατάλληλων (1% ή 2%) ποσοτήτων νερού, μέχρις δημιουργίας γαλακτώματος τελικού όγκου 80mL.

**Πίνακας Π.5.3**

Σχεδιασμός παρασκευής δειγμάτων μέρους Β'

		Περιεκτικότητα % κ.β σε γαλακτωματοποιητή		
		2 %	4 %	6 %
		<b>Δ1</b>	<b>Δ2</b>	<b>Δ3</b>
<b>1 % Νερό</b>	<i>Γαλακτωματοποιητής</i>	1,6	3,2	4,8
	<i>Έλαιο</i>	77,6	76	74,4
	<i>Νερό</i>	0,8	0,8	0,8
	Συνολικά	80	80	80
		<b>Δ4</b>	<b>Δ5</b>	<b>Δ6</b>
<b>2 % Νερό</b>	<i>Γαλακτωματοποιητής</i>	1,6	3,2	4,8
	<i>Έλαιο</i>	76,8	75,2	73,6
	<i>Νερό</i>	1,6	1,6	1,6
	Συνολικά	80	80	80

**Πίνακας 5.4**

Χαρακτηριστικά προετοιμασίας δειγμάτων (φάση Β)

Χαρακτηριστικά		Παρατηρήσεις
Ανάδευση	12000 rpm	Με συστηματικές παύσεις 5 min ανά 2 δείγματα για αποφυγή υπερθέρμανσης
Υδατόλουτρο	40 °C	Απιονισμένου νερού
Χρόνος αρχικής ομογενοποίησης	10 min	Μετά το πέρας των 10 min στάγδην προσθήκη νερού
Χρόνος τελικής φάσης ομογενοποίησης	10 min	-
Θερμοκρασία διατήρησης	25 °C	-

### 5.3.2.2 Αναλύσεις

#### 5.3.2.2.1 Μέτρηση ιξώδους

Το ιξώδες των γαλακτωμάτων μετρείται με το ιξωδόμετρο Brookfield. Συγκεκριμένα σε θερμοκρασία δωματίου προστίθενται 60 mL από το γαλάκτωμα προς μέτρηση σε ειδικό δοχείο. Στη συνέχεια επιλέγεται το στέλεχος S61 και λαμβάνεται η μέτρηση. Τα συγκεκριμένα γαλακτώματα είναι νευτωνικά ρευστά επομένως η τιμή που προκύπτει από το όργανο αρκεί για τον προσδιορισμού των ρεολογικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων.

- Εξοπλισμός
  1. Ιξωδόμετρο Brookfield με χρήση στελέχους S61
  2. Ογκομετρικός σωλήνας για τοποθέτηση δείγματος.
  
- Διαδικασία
  1. Τίθεται σε λειτουργία το Ιξωδόμετρο και γίνεται αυτόματη βαθμονόμηση (calibration) του οργάνου.
  2. Επιλογή από την οθόνη του οργάνου της ρύθμισης για το στέλεχος S61, όπως επίσης και για τον αριθμό των στροφών ανά min (rpm)
  3. Τοποθέτηση του στελέχους
  4. Μεταφορά κατάλληλης ποσότητας γαλακτώματος σε ογκομετρικό κύλινδρο
  5. Εμβάπτιση του στελέχους στο γαλάκτωμα και λήψη μέτρησης σε cP



**Εικόνα 5.1** Ιξωδόμετρο Brookfield

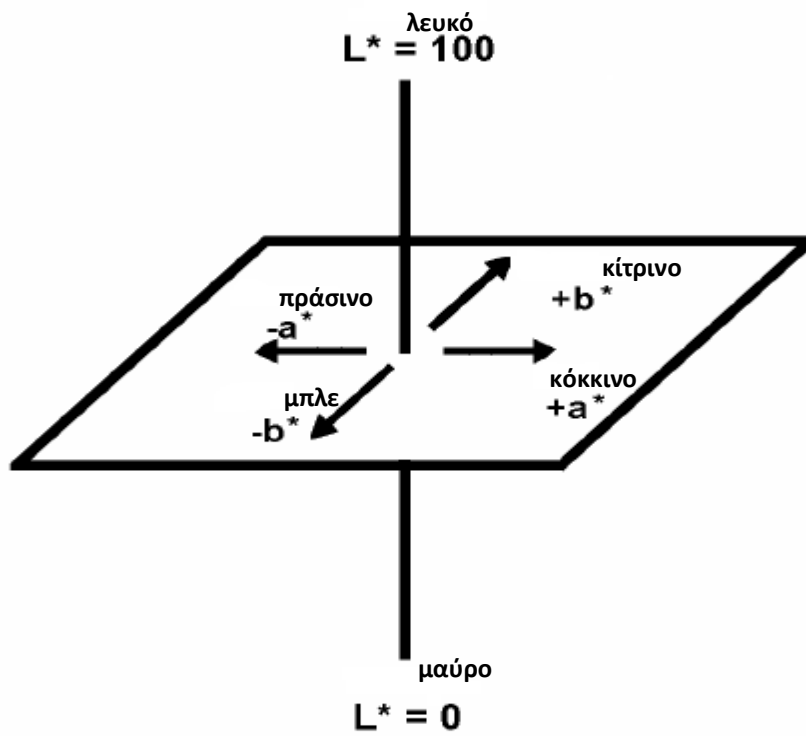
#### 5.3.2.2.2 Μέτρηση χρώματος

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή μετρείται το χρώμα των λιπαρών υλών με το χρωματόμετρο Minolta CR 200.

- Αρχικά βαθμονομείται το όργανο με τη βοήθεια μίας λευκής πλάκας στην οποία γίνεται μία μέτρηση με σκοπό το μηδενισμό του οργάνου.
- Το δείγμα, το οποίο βρίσκεται σε ρευστή μορφή εισέρχεται σε ένα ειδικό τρυβλίο και καλύπτεται με διαφανές κάλυμμα.
- Πραγματοποιείται η μέτρηση.
- Οι μετρήσεις λαμβάνονται από το καταγραφικό. Για κάθε δείγμα εμφανίζονται τρεις παράμετροι: το L το οποίο αντιπροσωπεύει τη φωτεινότητα του δείγματος, το a το οποίο αντιπροσωπεύει το κόκκινο και πράσινο χρώμα και το b το οποίο αντιπροσωπεύει το κίτρινο και μπλε χρώμα.

Το L\* εκφράζει τη φωτεινότητα του χρώματος. Οι τιμές των a\*, b\* είναι οι ορθογώνιες συντεταγμένες του χρώματος. Αν ένα δείγμα έχει μηδενική τιμή για τα a\*, b\*, πρέπει να βρίσκεται πάνω στον άξονα μαύρου-λευκού. Οι τιμές a\* και b\* είναι οι ορθογώνιες συντεταγμένες του χρώματος (συχνά ονομάζονται χρωματικότητα) πάνω στο επίπεδο διατομής του χρώματος, κάθετα στον άξονα μαύρου-λευκού. Η θετική τιμή για το a\* υποδεικνύει κόκκινο χρώμα, ενώ η αρνητική τιμή πράσινο χρώμα. Η θετική τιμή για το b\* υποδεικνύει κίτρινο χρώμα,

ενώ η αρνητική τιμή μπλε χρώμα.



Εικόνα 5.2 Ανάλυση χρωματικών παραμέτρων συστήματος CIELAB



Εικόνα 5.3 Χρωματόμετρο

### 5.3.2.2.3 Μέτρηση θολότητας

Η θολότητα των μικρογαλακτωμάτων με βασικό συστατικό τα τρία έλαια προσδιορίστηκε με θολοσίμετρο (HACH 2100N, Loveland, Co, USA) στους 25°C ως μέτρο της αναλογίας και του μεγέθους των σταγονιδίων της διεσπαρμένης φάσης.

- Εξοπλισμός
  1. Θολοσίμετρο (HACH 2100N, Loveland, Co, USA)
  2. Ειδικές γυάλινες κυψελίδες για τοποθέτηση των δειγμάτων.
- Διαδικασία
  1. Άνοιγμα του οργάνου (αυτόματο calibration)
  2. Τοποθέτηση δείγματος στην ειδική κυψελίδα μέχρι το ύψος της χαραγής
  3. Τοποθέτηση της κυψελίδας στην ειδική υποδοχή του οργάνου και λήψη μέτρησης.



**Εικόνα 5.4** Θολοσίμετρο

#### 5.3.2.2.4 Μέτρηση Μέσης Διαμέτρου (Mean Diameter) σταγονιδίων και Δείκτη πολυδιασποράς PDI (Polydispersity Index)

Το μέγεθος των σταγονιδίων και η κατανομή του μεγέθους τους προσδιορίστηκαν με Δυναμική Σκέδασης Φωτός - Dynamic Light Scattering DLS (Zetasizer nano-zs 2000, Malvern Instruments Ltd, UK). Οι μετρήσεις έγιναν στους 25°C. Τα δεδομένα διορθώθηκαν μέσω του ιξώδους, του δείκτη διάθλασης και της διηλεκτρικής σταθεράς του δείγματος.

- Εξοπλισμός

1. Όργανο Zetasizer nano-zs 2000 (Malvern Instruments Ltd, UK)
2. Ειδικές κυψελίδες τοποθέτησης δείγματος
3. Ειδικά πανάκια καθαρισμού των κυψελίδων
4. Αιθανόλη (για καθαρισμό κυψελίδων)
5. Software οργάνου.

- Διαδικασία

1. Άνοιγμα Software και κατόπιν άνοιγμα οργάνου
2. Ορισμός ονομάτων δειγμάτων και κωδικοποίησή τους
3. Λήψη μετρήσεων και αποθήκευσή τους σε ειδικό spreadsheet του Software





**Εικόνα 5.5** Zetasizer Nano-zs 2000

#### 5.3.2.2.5 Μέτρηση Δείκτη σταθερότητας γαλακτώματος

Η σταθερότητα των γαλακτωμάτων προσδιορίστηκε βάσει του διαχωρισμού φάσης λόγω διαφοράς ειδικού βάρους. 20 mL του παρασκευαζόμενου γαλακτώματος μεταφέρονται σε γυάλινους βαθμονομημένους σωλήνες των 20 mL και αποθηκεύονται για 4 εβδομάδες στους 25°C. Η αποκορύφωση των λιπαρών και η δημιουργία ιζήματος προσδιορίζεται από την αναλογία του όγκου της κορυφής και του ιζήματος επί του συνολικού όγκου του γαλακτώματος. Ο Δείκτης σταθερότητας γαλακτώματος (ESI) υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$ESI (\%) = 100 \times [HE - (HS + HC)] / HE$$

Όπου: (HC) είναι το ύψος της κορυφής

(HS) είναι το ύψος του ιζήματος

(HE) είναι το αρχικό ύψος γαλακτώματος

- Εξοπλισμός
- Γυάλινοι βαθμονομημένοι δοκιμαστικοί σωλήνες των 20mL.

- Διαδικασία

1. Μεταφορά 20mL από κάθε ένα από τα παρασκευασθέντα δείγματα σε δοκιμαστικούς σωλήνες
2. Αποθήκευσή τους για διάστημα 4 εβδομάδων στους 25 °C
3. Παρακολούθηση ανά 2 ημέρες και καταγραφή της στάθμης των φάσεων
4. Λήψη τελικών αποτελεσμάτων μετά το πέρας των 4 εβδομάδων και υπολογισμός των λόγων ESI.

# Κεφάλαιο 6

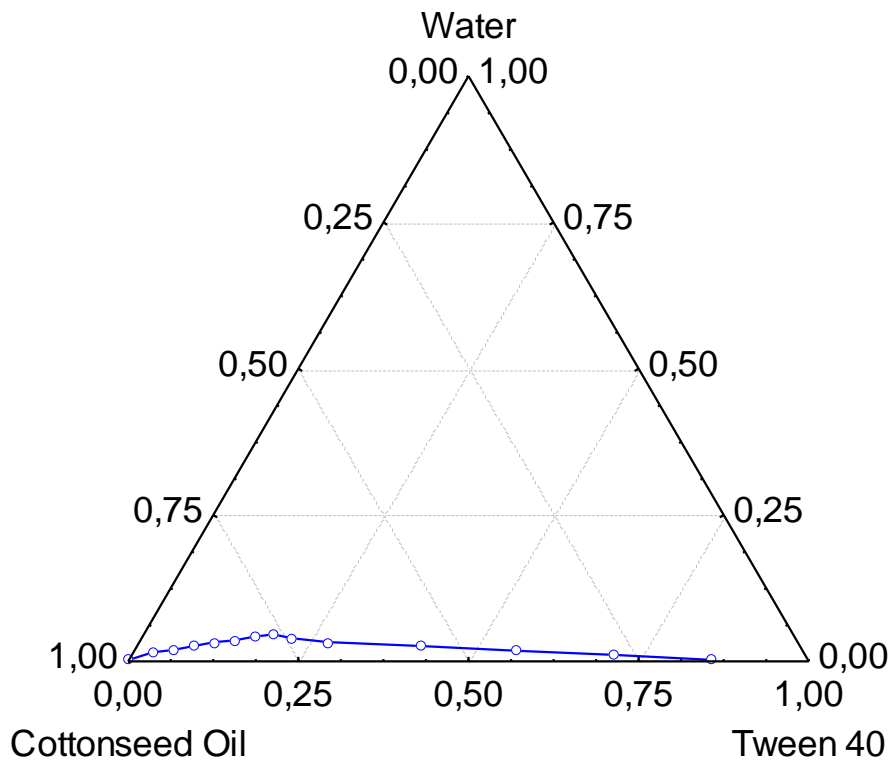
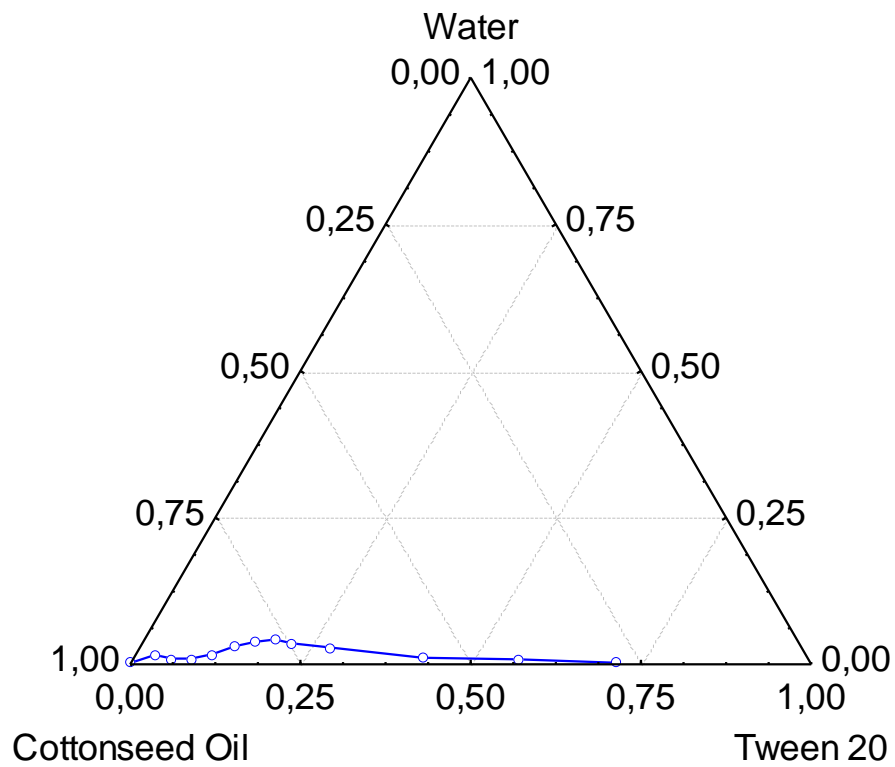
## Μελέτη διαγραμμάτων φάσης γαλακτωμάτων

### 6.1 Μελέτη της γαλακτωματοποιητικής ικανότητας γαλακτωματοποιητών σε συστήματα μικρογαλακτωμάτων με βάση διαφορετικά έλαια

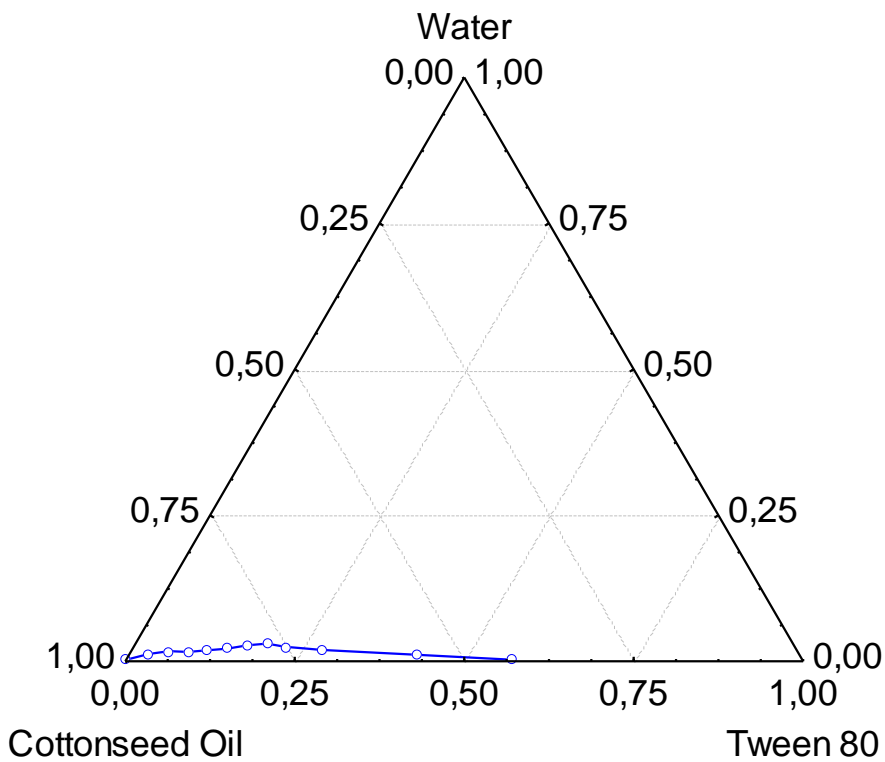
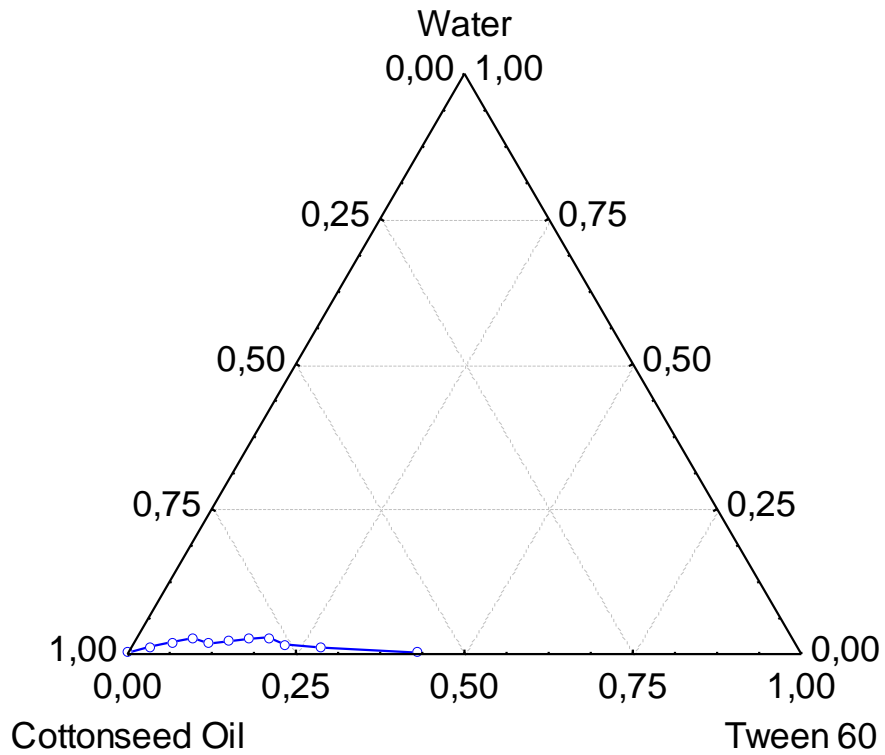
Προκειμένου να διερευνηθεί η δυνατότητα παρασκευής w/o μικρογαλακτωμάτων χωρίς την προσθήκη συν-επιφανειοδραστικής ουσίας κατασκευάστηκαν χωριστά διαγράμματα φάσης για τα τρία έλαια (βαμβακέλαιο, ηλιέλαιο, πυρηνέλαιο) για κάθε έναν από τους 6 γαλακτωματοποιητές που μελετήθηκαν (Tween 20,40,60,80, Span 20,80) (Σχήματα 6.1 έως 6.9).

Ο σχηματισμός μικρογαλακτωμάτων προσδιορίστηκε με οπτική παρατήρηση. Η περιοχή κάτω από τη γραμμή τάσης στο διάγραμμα φάσης περιγράφει το πεδίο των αναλογιών των τριών συστατικών που με ανάμιξή τους μπορούν να αποδώσουν μικρογαλάκτωμα.

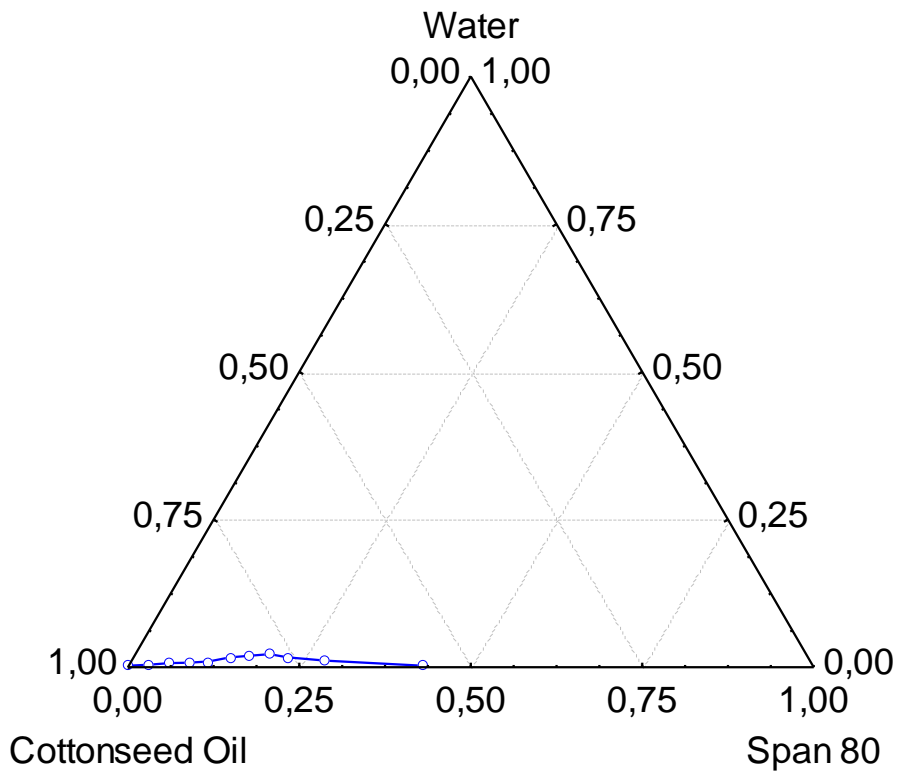
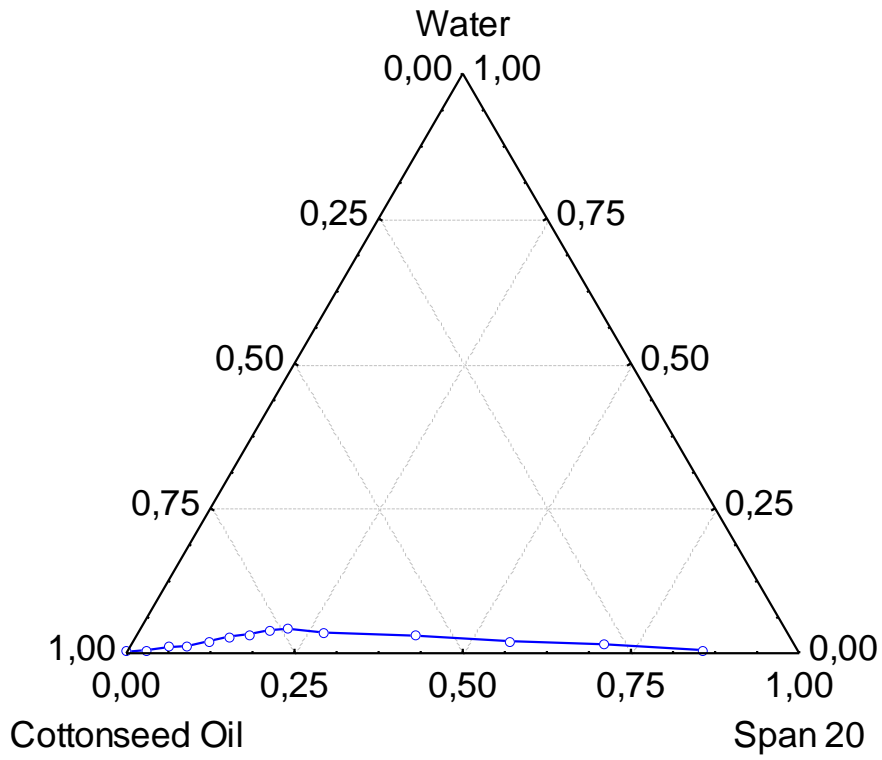
**Βαμβακέλαιο**



**Σχήμα 6.1:** Διάγραμμα φάσης παρασκευής μικρογαλακτωμάτων με βαμβακέλαιο και γαλακτωματοποιητές Tween 20 και Tween 40

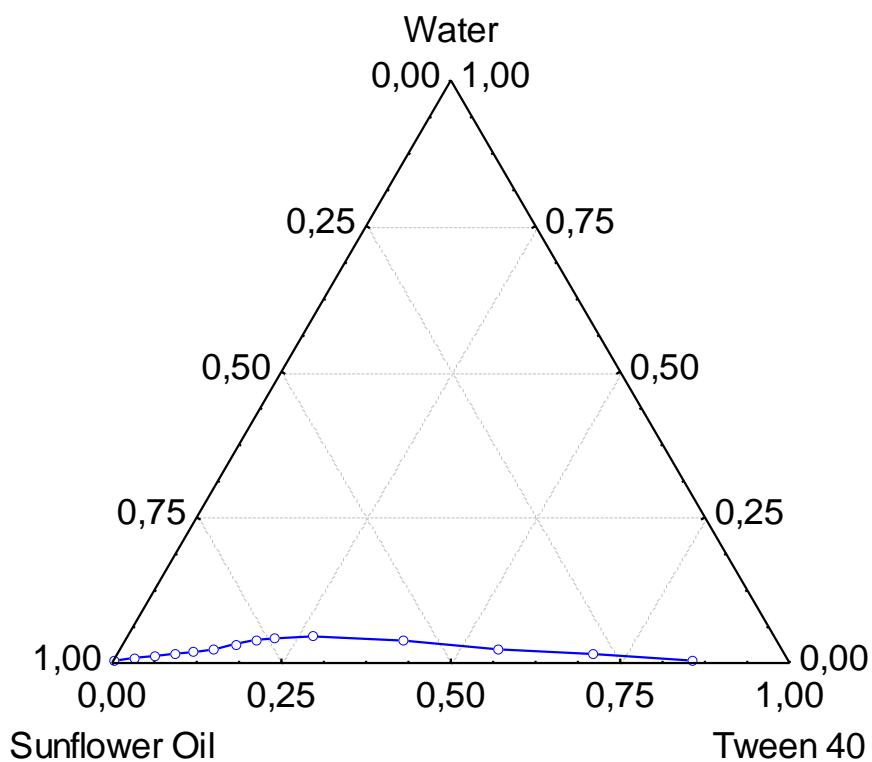
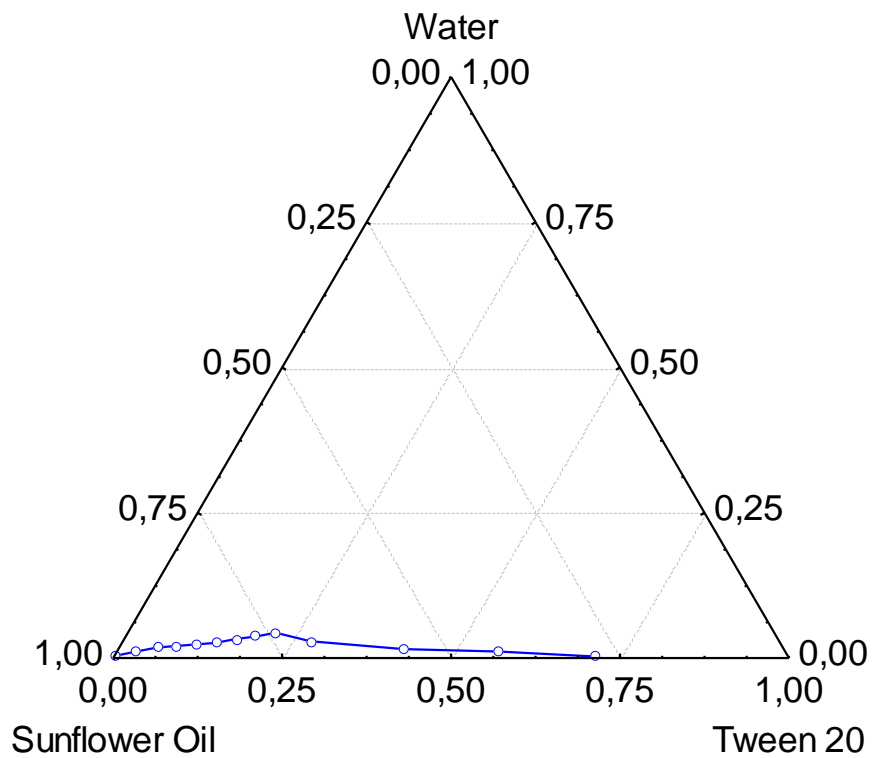


**Σχήμα 6.2:** Διάγραμμα φάσης παρασκευής μικρογαλακτωμάτων με βαμβακέλαιο και γαλακτωματοποιητές Tween 60 και Tween 80

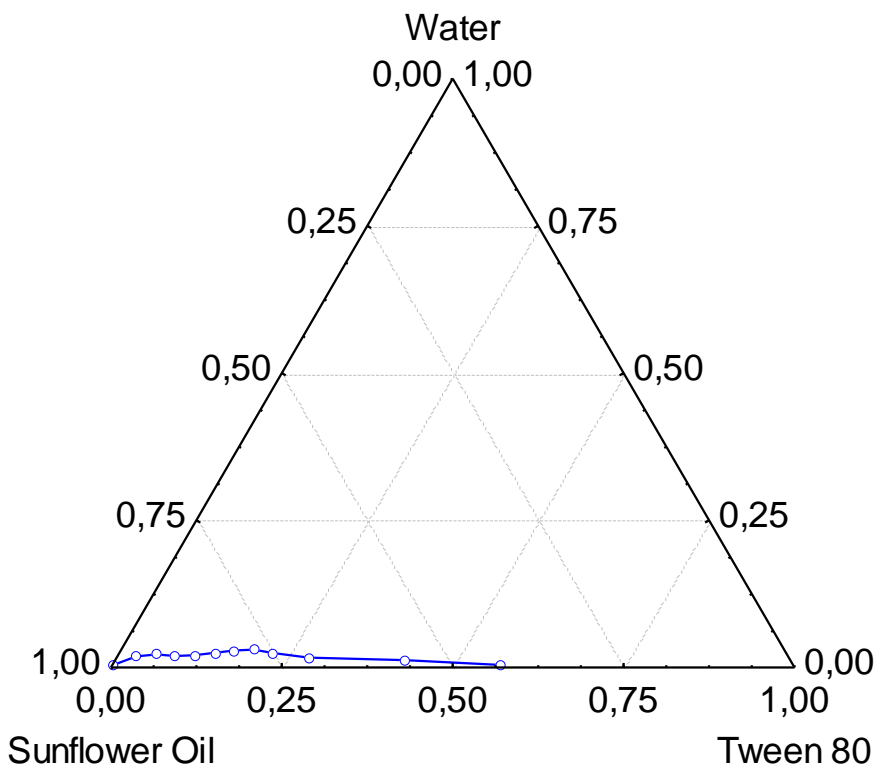
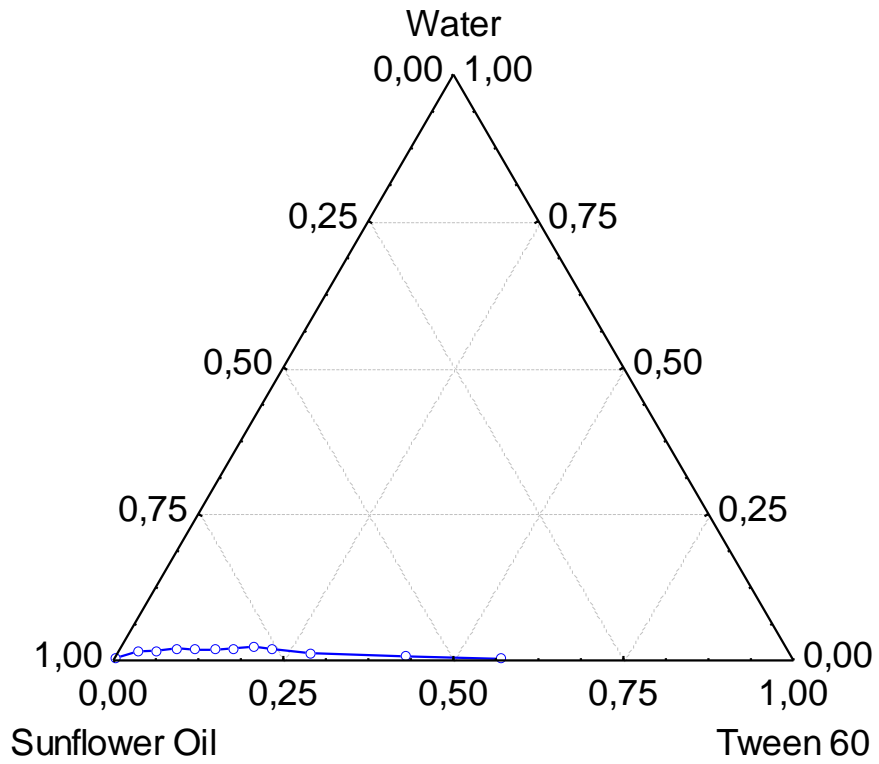


**Σχήμα 6.3:** Διάγραμμα φάσης παρασκευής μικρογαλακτωμάτων με βαμβακέλαιο και γαλακτωματοποιητές Span 20 και Span 80

## Ηλιέλαιο

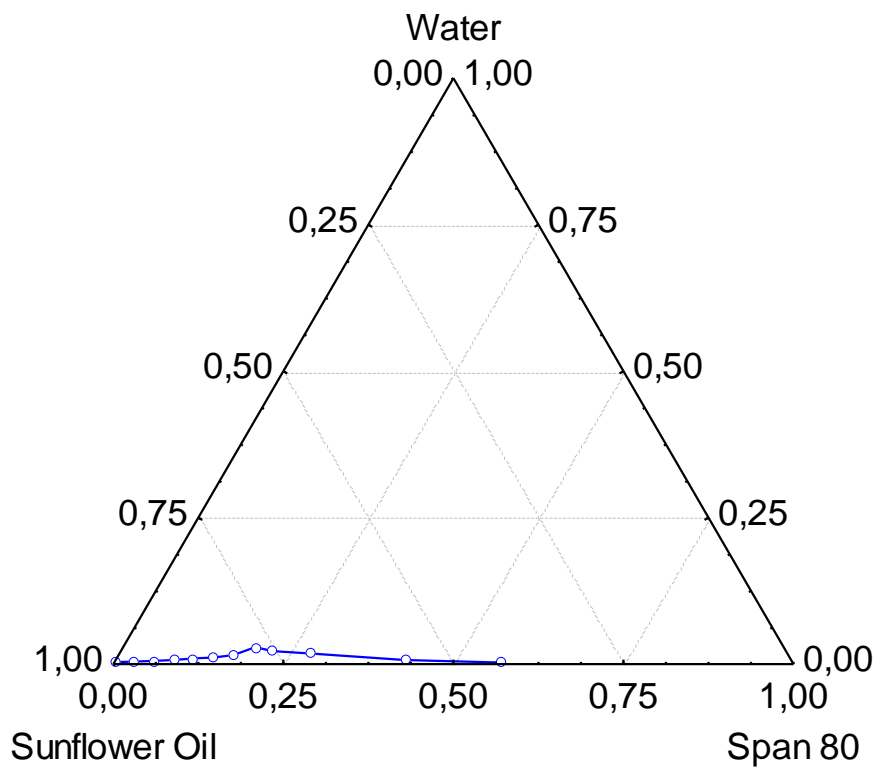
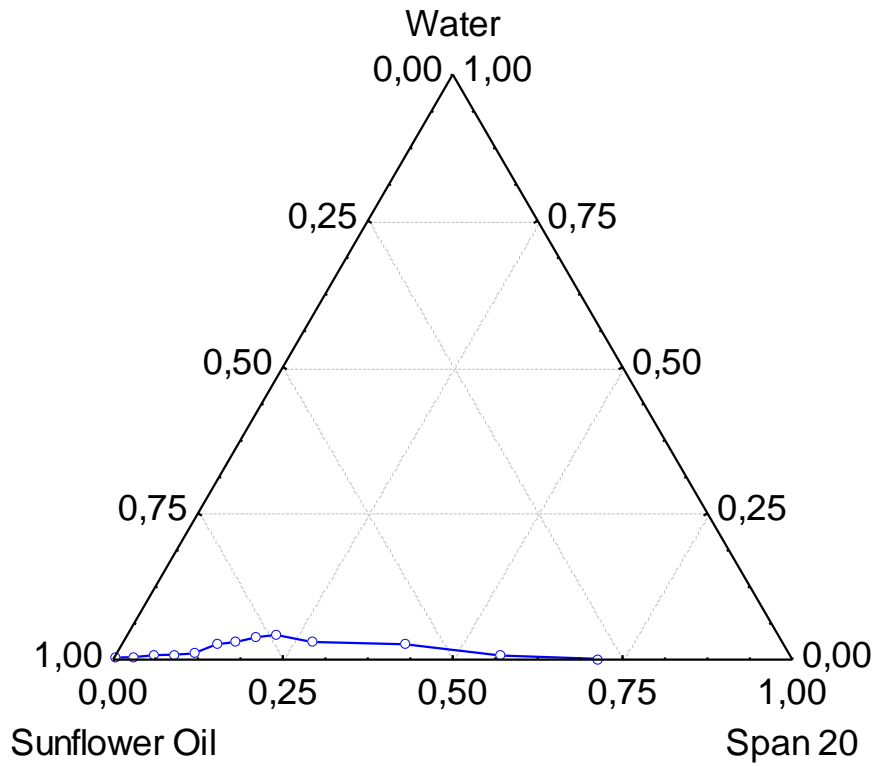


**Σχήμα 6.4:** Διάγραμμα φάσης παρασκευής μικρογαλακτωμάτων με ηλιέλαιο και γαλακτωματοποιητές Tween 20 και Tween 40



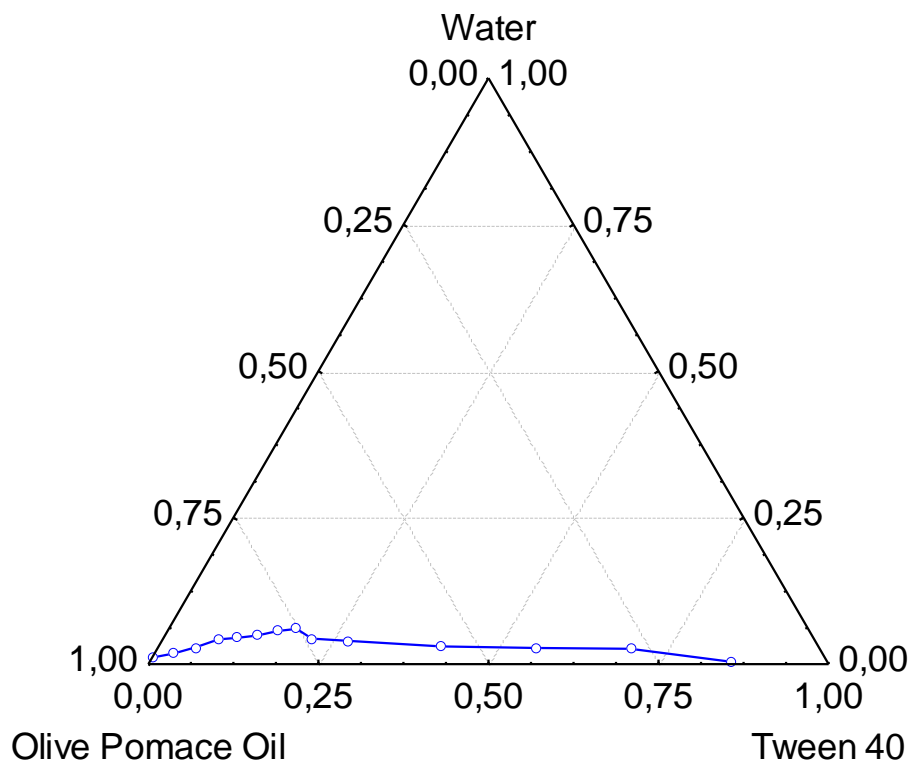
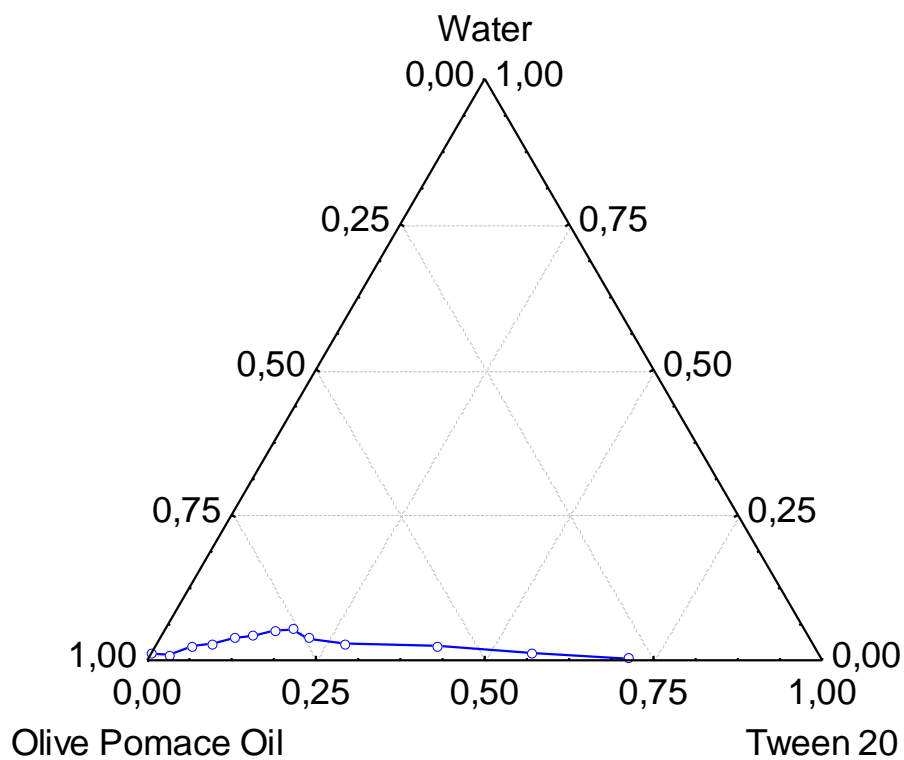
**Σχήμα 6.5:** Διάγραμμα φάσης παρασκευής μικρογαλακτωμάτων με ηλιέλαιο και γαλακτωματοποιητές Tween 60 και Tween 80



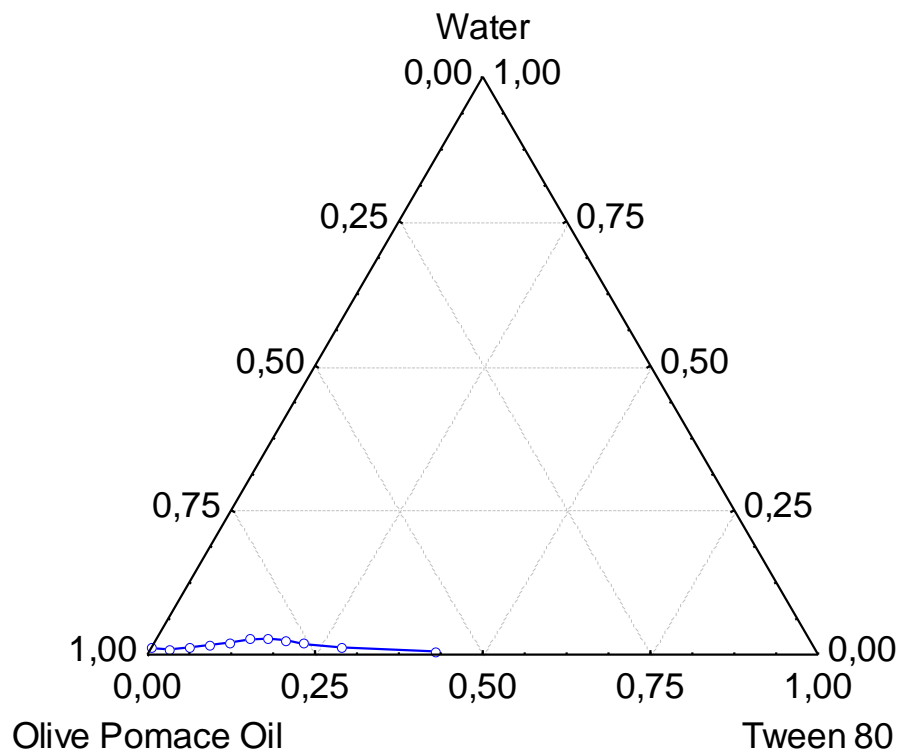
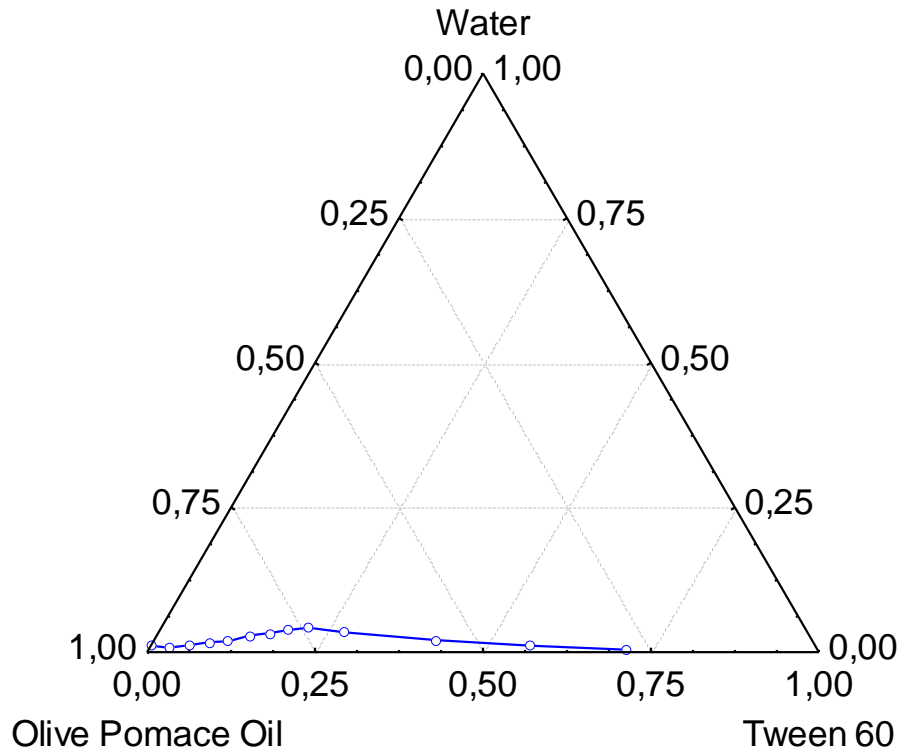


**Σχήμα 6.6:** Διάγραμμα φάσης παρασκευής μικρογαλακτωμάτων με ηλιέλαιο και γαλακτωματοποιητές Span 20 και Span 80

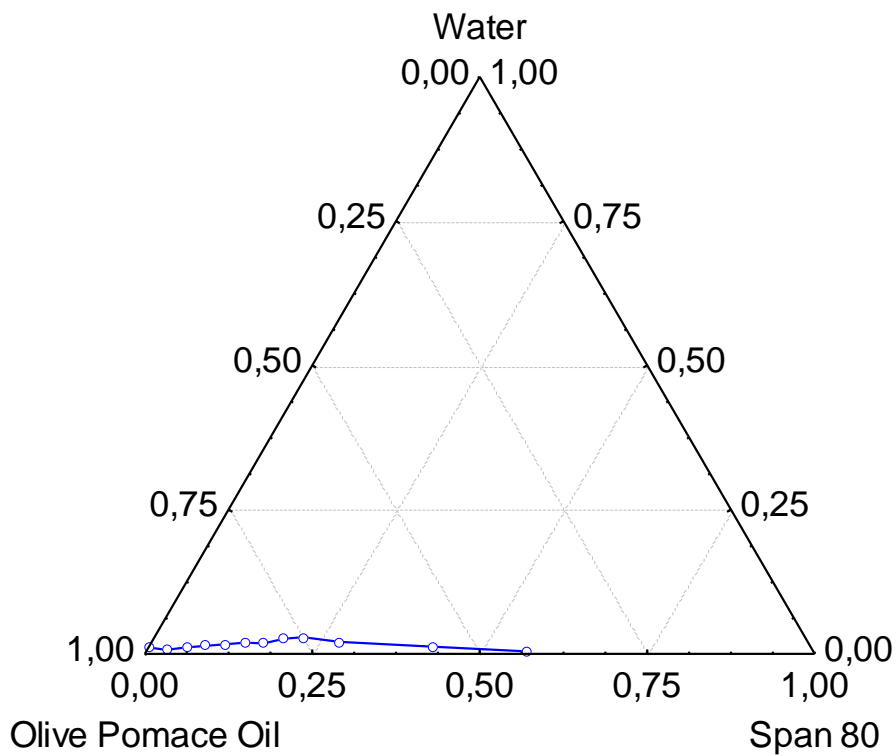
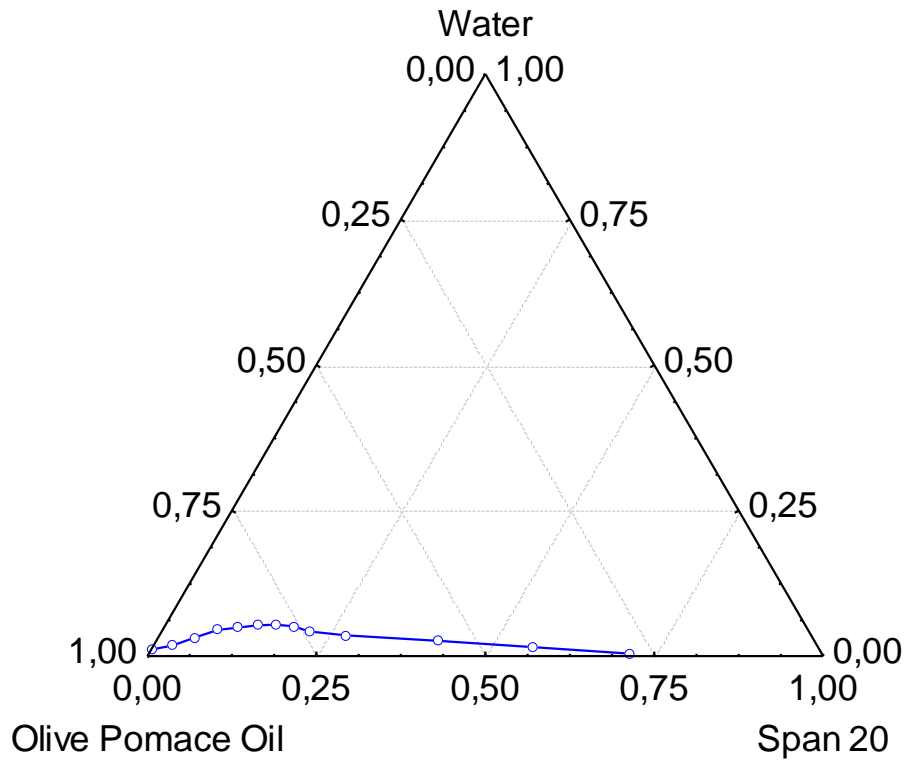
## Πυρηνέλαιο



**Σχήμα 6.7:** Διάγραμμα φάσης παρασκευής μικρογαλακτωμάτων με πυρηνέλαιο και γαλακτωματοποιητές Tween 20 και Tween 40



**Σχήμα 6.8:** Διάγραμμα φάσης παρασκευής μικρογαλακτωμάτων με πυρηνέλαιο και γαλακτωματοποιητές Tween 60 και Tween 80



**Σχήμα 6.9:** Διάγραμμα φάσης παρασκευής μικρογαλακτωμάτων με πυρηνέλαιο και γαλακτωματοποιητές Span 20 και Span 80

## 6.2 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Από τα παραπάνω διαγράμματα προέκυψε αρχικά ότι είναι δυνατή η παρασκευή μικρογαλακτωμάτων με βάση και τα τρία έλαια χωρίς την προσθήκη συν-επιφανειοδραστικής ουσίας. Το γεγονός ότι το εύρος που ορίζεται από τη γραμμή τάσης είναι μικρό οφείλεται στο ότι και τα τρία έλαια έχουν πολύ μικρή διηλεκτρική σταθερά ( $\epsilon \leq 5$ ) και επομένως είναι δύσκολο να παρασκευαστούν σταθερά ηλεκτροστατικά συστήματα μικρογαλακτωμάτων με μη υδατική συνεχή βάση.

Σε όλες τις περιπτώσεις, η αύξηση της συγκέντρωσης των γαλακτωματοποιητών είχε ως αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση μεγαλύτερης ποσότητας νερού στο σύστημα με μορφή μικρογαλακτώματος έως μίας συγκεκριμένης συγκέντρωσης γαλακτωματοποιητή (~ 14-16%). Σε ένα σύστημα μικρογαλακτώματος, η συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή πρέπει γενικώς να είναι υψηλή, ώστε να παρέχεται ο αριθμός των επιφανειοδραστικών μορίων που απαιτούνται για τη σταθεροποίηση των μικροσταγονιδίων που παράγονται κατά την ομογενοποίηση του μικρογαλακτώματος. Ωστόσο στα περισσότερα από τα συστήματα που μελετήθηκαν, συγκέντρωση γαλακτωματοποιητή μεγαλύτερη από 30% w/w είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία παχύρευστου μίγματος με μορφή πηκτής καθώς δεν ήταν δυνατή η περαιτέρω διαλυτοποίηση γαλακτωματοποιητή στη συνεχή φάση ελαίου.

Το εύρος της δυνατότητας παρασκευής μικρογαλακτωμάτων επηρεάστηκε τόσο από το είδος του ελαίου όσο και από το είδος του γαλακτωματοποιητή ( $P < 0.05$ ) (Πίνακας – Παράρτημα). Το ηλιέλαιο και το βαμβακέλαιο έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα, ενώ το πυρηνέλαιο διαφοροποιήθηκε σημαντικά, προσφέροντας μεγαλύτερο εύρος δυνατών συγκεντρώσεων για παρασκευή μικρογαλακτωμάτων.

Οι γαλακτωματοποιητές Tween 60, Tween 80 και Span 80 λειτούργησαν με παρόμοιο τρόπο παρουσιάζοντας πολύ μικρή γαλακτωματοποιητική σταθερότητα. Ο γαλακτωματοποιητής Tween 20 είχε μέτρια γαλακτωματοποιητική σταθερότητα, ενώ οι γαλακτωματοποιητές Tween 40 και Span 20 έδωσαν τα καλύτερα

αποτελέσματα. Συγκεκριμένα οι μέγιστες συγκεντρώσεις διαλυτοποίησης νερού που επιτεύχθηκαν ανά έλαιο ήταν:

- Βαμβακέλαιο: 4,6% w/w νερό με προσθήκη 14% w/w γαλακτωματοποιητή Tween 40
- Ηλιέλαιο: 4,5% w/w νερό με προσθήκη 20% w/w γαλακτωματοποιητή Tween 40
- Πυρηνέλαιο: 6,1% w/w νερό με προσθήκη 14% w/w γαλακτωματοποιητή Tween 40

Εκτός από την περιοχή μικρογαλακτώματος, στα διαγράμματα φάσης παρατηρήθηκαν μεγάλες κρυσταλλικές (LC) περιοχές οι οποίες χαρακτηρίζονται από αστάθεια και θολότητα.

Με βάση τα διαγράμματα φάσης προσδιορίστηκε το εύρος παρασκευής μικρογαλακτωμάτων. Δεδομένου ότι οι γαλακτωματοποιητές Tween 20, Tween 40 και Span 20 παρουσίασαν τις καλύτερες γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες επιλέχθηκαν για περαιτέρω μελέτη. Παρασκευάστηκαν w/o μικρο-γαλακτώματα με βάση τα τρία έλαια σε συνδυασμό με τους παραπάνω γαλακτωματοποιητές σε σταθερές επιλεγμένες αναλογίες βάρους και προσδιορίστηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητές τους.

# Κεφάλαιο 7

## Μελέτη ιδιοτήτων γαλακτωμάτων

Η επεξεργασία των μετρήσεων περιλαμβάνει την κατασκευή διαγραμμάτων των γαλακτωμάτων που παρασκευάστηκαν (πυρηνέλαιο, βαμβακέλαιο και ηλιέλαιο σε συνδυασμό με τους γαλακτωματοποιητές Tween20, Tween40 και Span20 και με αναλογίες νερού 1% και 2%) ως προς το χρώμα, τη θολότητα, το ιξώδες, το δείκτη πολυδιασποράς (PDI), τη μέση διάμετρο σταγονιδίων (MDD) και το δείκτη σταθερότητας γαλακτώματος (ESI).

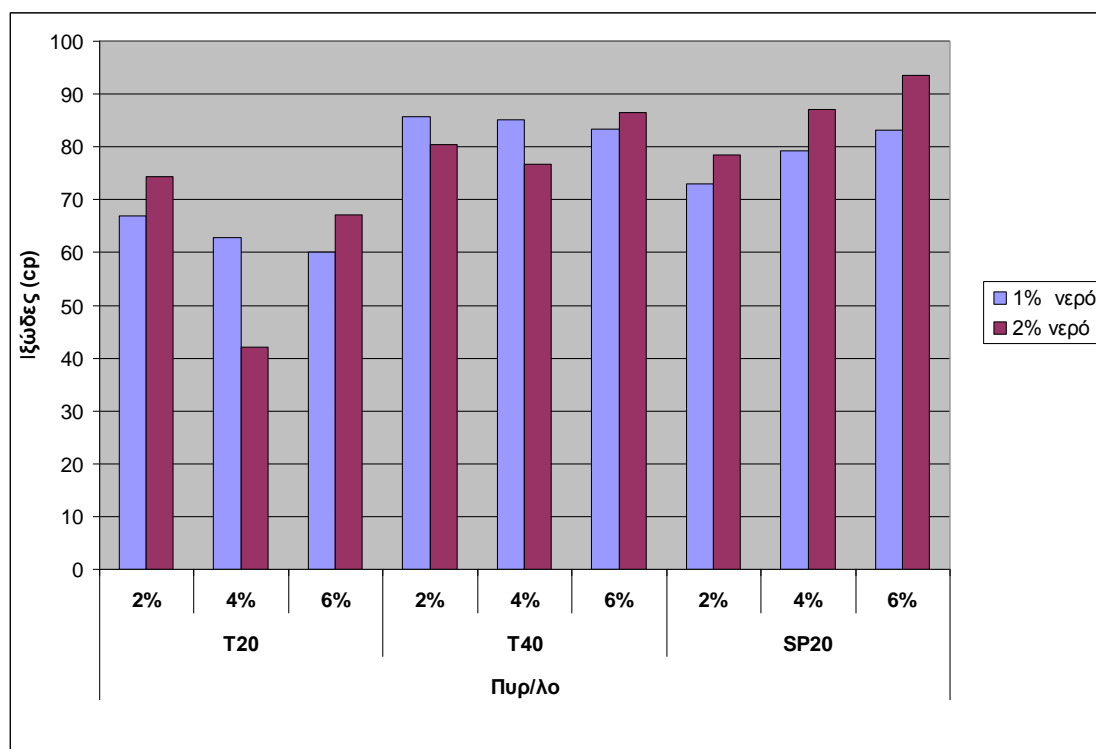
Επίσης, για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων από τις μετρήσεις, κρίνεται απαραίτητη η στατιστική επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη βοήθεια του προγράμματος STATISTICA και εφαρμογή της μεθόδου ANOVA *ανάλυσης διακύμανσης*. Οι παράγοντες που εξετάστηκαν ήταν:

- a. Το είδος του ελαίου
- b. Το είδος του γαλακτωματοποιητή
- c. Η ποσότητα του γαλακτωματοποιητή
- d. Η ποσότητα του νερού

και συνεπώς η επίδραση των παραγόντων αυτών στις ιδιότητες των μιγμάτων.

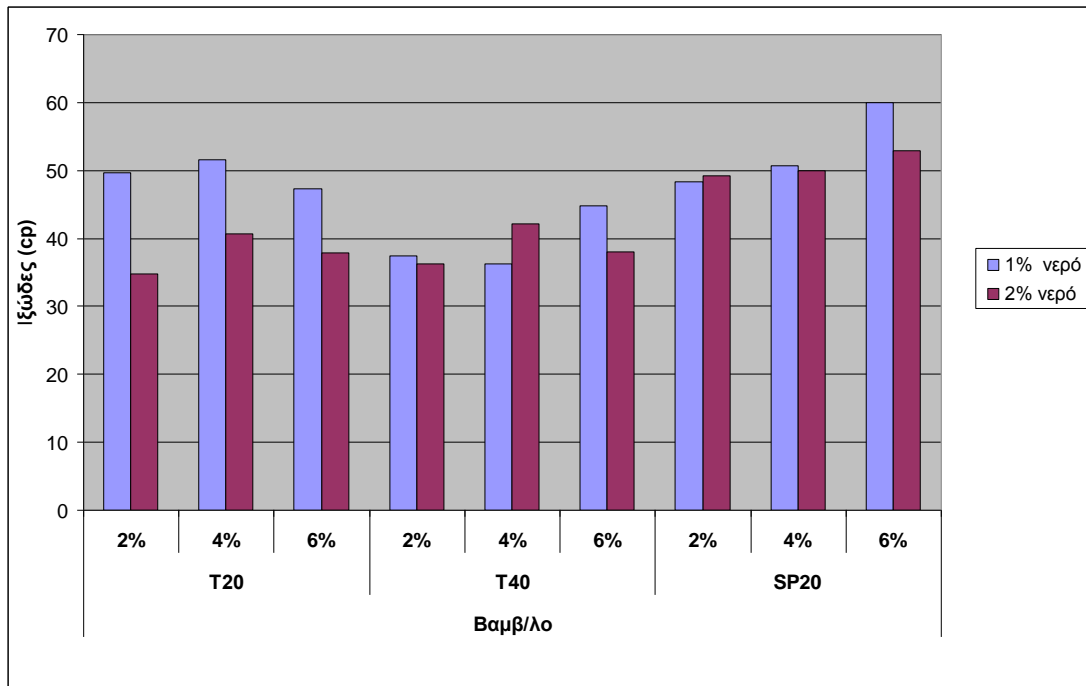
## 7.1 Ιξώδες

Οι ρεολογικές ιδιότητες των γαλακτωμάτων γενικά καθορίζονται από τη μεταβολή του κλάσματος του όγκου των διεσπαρμένων σταγονιδίων, την κατανομή μεγέθους των σταγονιδίων και, κυρίως, τις ενδο-σταγονιδιακές δυνάμεις των προσθέτων ουσιών. Ο προσδιορισμός των δυνάμεων αλληλεπίδρασης σωματιδίου-σωματιδίου σε συμπυκνωμένα εναιωρήματα είναι χρήσιμος, καθώς το μέγεθος σωματιδίων και η συγκέντρωση επηρεάζουν τη ρεολογική συμπεριφορά.

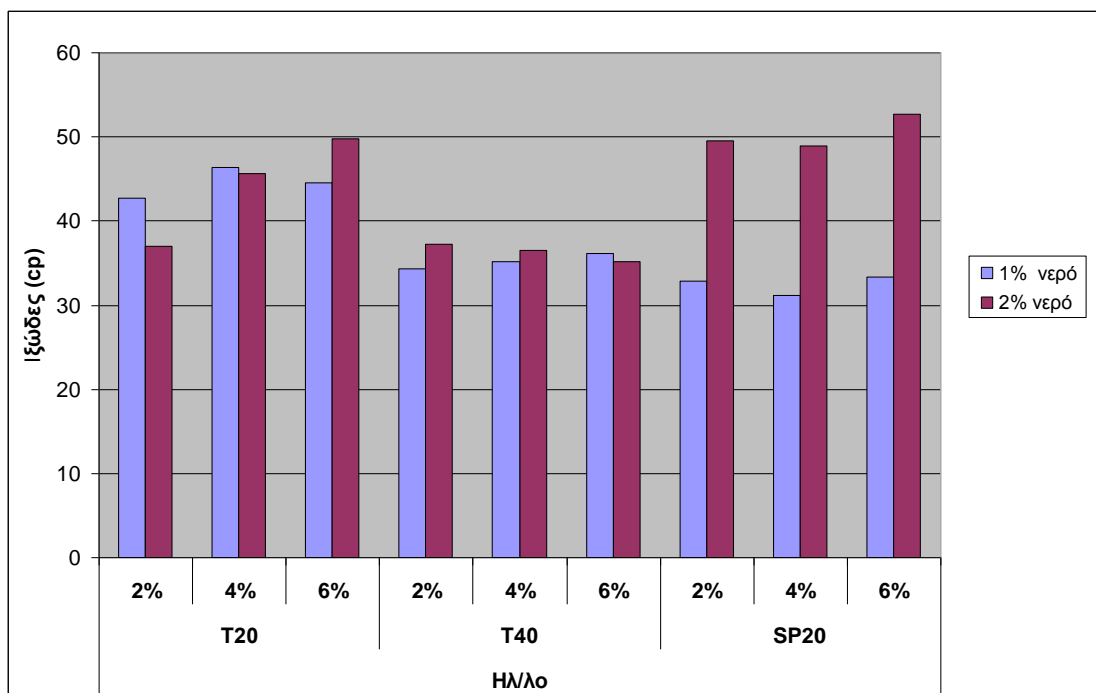


**Σχήμα 7.1 :** Μεταβολή της τιμής του ιξώδους συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο πυρηνέλαιο.





**Σχήμα 7.2 :** Μεταβολή της τιμής του ιζώδους συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο βαμβακέλαιο.

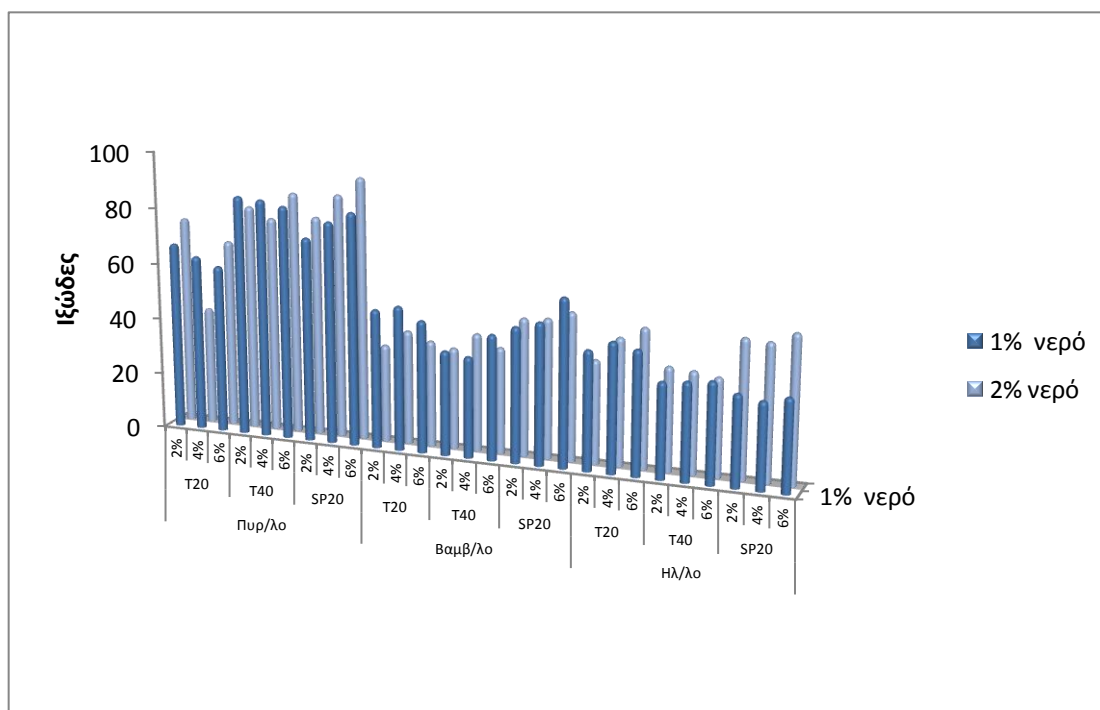


**Σχήμα 7.3 :** Μεταβολή της τιμής του ιζώδους συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο ηλιέλαιο.

Όπως προέκυψε από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων, η αναλογία και το είδος του γαλακτωματοποιητή καθώς και το είδος του ελαίου επηρέασαν σημαντικά το ιξώδες των γαλακτωμάτων ( $P < 0,05$ ).

Στο διάγραμμα του Σχήματος 7.4 παρουσιάζονται συγκρητικά και τα 3 έλαια ως προς το ιξώδες τους. Παρατηρείται ότι:

- Αύξηση της αναλογίας του γαλακτωματοποιητή οδήγησε σε αύξηση της τιμής του ιξώδους των γαλακτωμάτων.
- Όσον αφορά στο είδος των γαλακτωματοποιητών, τα μικρογαλακτώματα με Span 20 και Tween 40 εμφάνισαν μεγαλύτερες τιμές ιξώδους και στα 3 εξετασθέντα έλαια.
- Σημαντική αύξηση του ιξώδους παρατηρήθηκε στα γαλακτώματα με βάση το πυρηνέλαιο, ενώ τα γαλακτώματα με βάση το βαμβακέλαιο και το ηλιέλαιο παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές ιξώδους.
- Ειδικότερα για τα γαλακτώματα με βάση το ηλιέλαιο η αναλογία του νερού επηρέασε σημαντικά το ιξώδες: τα δείγματα με 2% w/w νερό παρουσίασαν μεγαλύτερες τιμές ιξώδους από εκείνα με 1% w/w νερό.



**Σχήμα 7.4:** Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής του ιξώδους για όλα τα έλαια

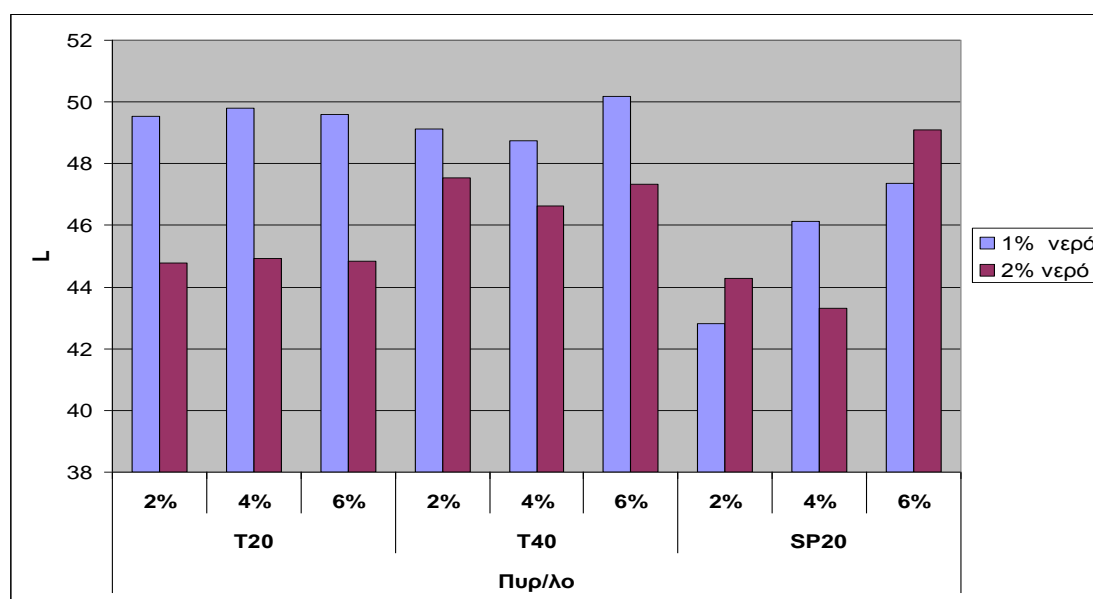
## 7.2 Χρώμα

Μπορεί να γίνει κατανόηση της δομικής βάσης της μικροδομής των γαλακτωμάτων μέσω της μελέτης του χρώματός τους.

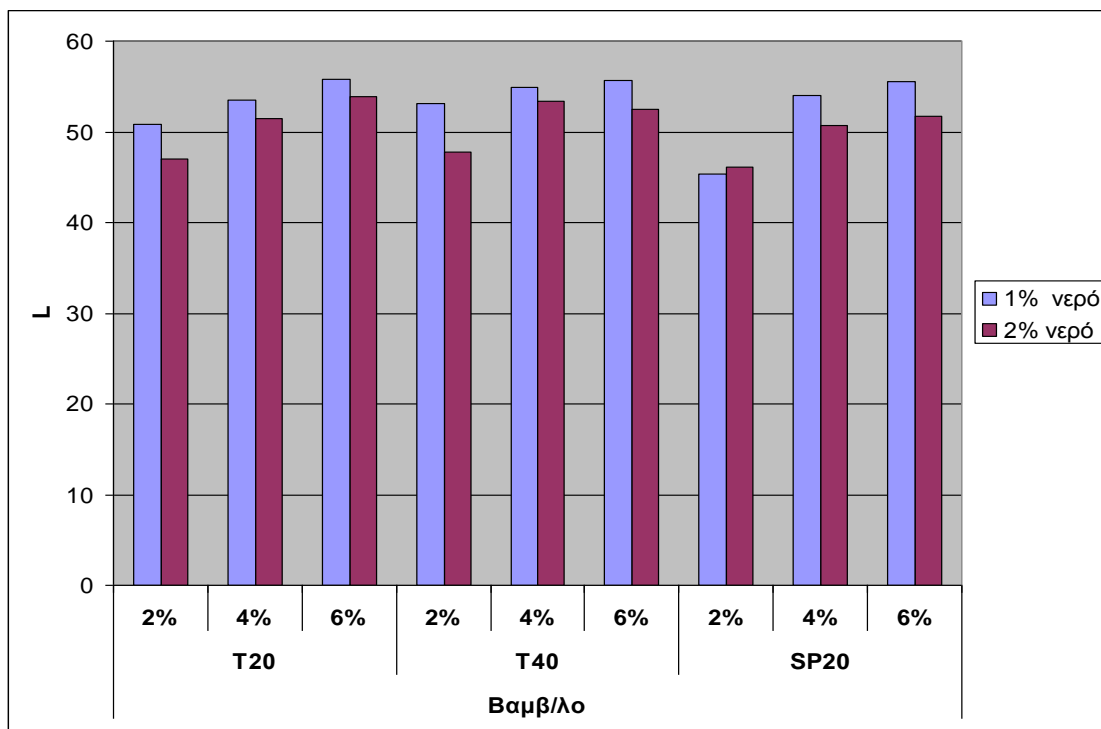
Οι σχετικές αναλογίες του φωτός που μεταδίδεται και αντανακλάται σε διαφορετικά μήκη κύματος εξαρτώνται από τη σκέδαση και την απορρόφησή του από το γαλάκτωμα. Η σκέδαση και η απορρόφηση του φωτός εξαρτάται από το μέγεθος, τη συγκέντρωση, το δείκτη διάθλασης και την κατανομή των σταγονιδίων. Το χρώμα των ουσιών προκύπτει από τον τρόπο της ανάκλασης και μετάδοσης του φωτός. Παρακάτω παρουσιάζεται αναλυτικά πώς επηρεάστηκαν οι παράμετροι του χρώματος καθώς και το συνολικό χρώμα E από τους παράγοντες που εξετάστηκαν κατά την παρασκευή των γαλακτωμάτων.

### 7.2.1 Παράμετρος L (Φωτεινότητα)

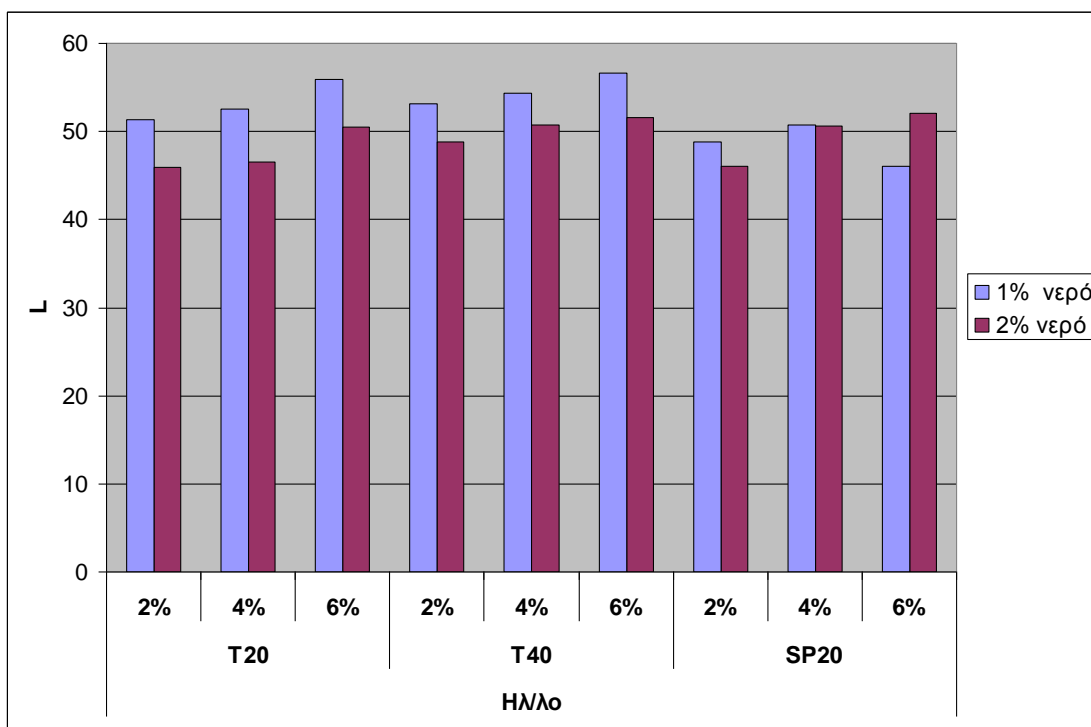
Η μελέτη των πειραματικών δεδομένων της φωτεινότητας των τριαδικών μιγμάτων των ελαίων και η περαιτέρω στατιστική επεξεργασία τους (Παράρτημα) έγινε έτσι, ώστε να βρεθεί πώς και σε ποιο βαθμό επηρεάζεται η φωτεινότητα από τους παράγοντες που εξετάστηκαν.



**Σχήμα 7.5:** Μεταβολή του παράγοντα L συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο πυρηνέλαιο



**Σχήμα 7.6:** Μεταβολή του παράγοντα L συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο βαμβακέλαιο



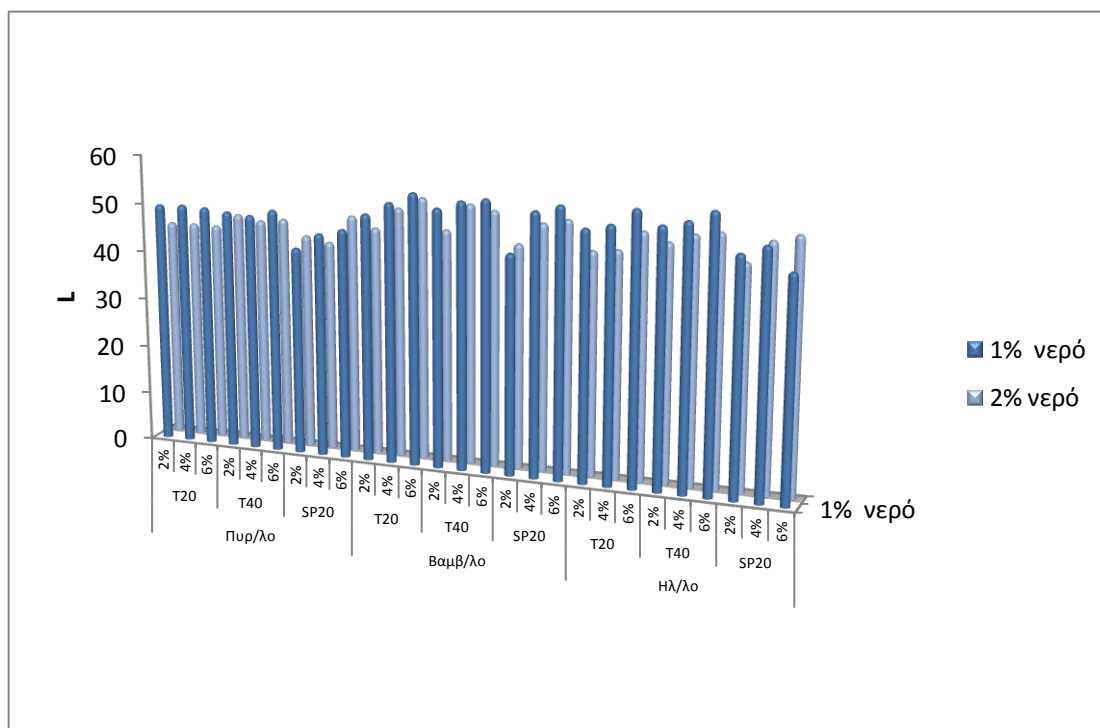
**Σχήμα 7.7:** Μεταβολή του παράγοντα L συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο ηλιέλαιο

Στο Σχήμα 7.8 παρουσιάζονται ανά είδος ελαίου οι τιμές της φωτεινότητας των δειγμάτων. Όλοι οι παράγοντες που εξετάστηκαν (αναλογία και είδος γαλακτωματοποιητή, είδος ελαίου, αναλογία νερού) επηρέασαν σημαντικά τη φωτεινότητα των γαλακτωμάτων ( $P < 0,05$ ).

- Η αύξηση της αναλογίας του γαλακτωματοποιητή (6% και 8% w/w) οδήγησε σε μεγαλύτερες τιμές φωτεινότητας. Ο γαλακτωματοποιητής Span 20 παρουσίασε χαμηλότερες τιμές φωτεινότητας ενώ οι Tween 20 και Tween 40 οδήγησαν σε γαλακτώματα με υψηλή φωτεινότητα.

- Σχετικά με το είδος του ελαίου, το πυρηνέλαιο διαφοροποιήθηκε από τα άλλα δύο έλαια παρουσιάζοντας χαμηλότερες τιμές φωτεινότητας από τα άλλα δύο έλαια.

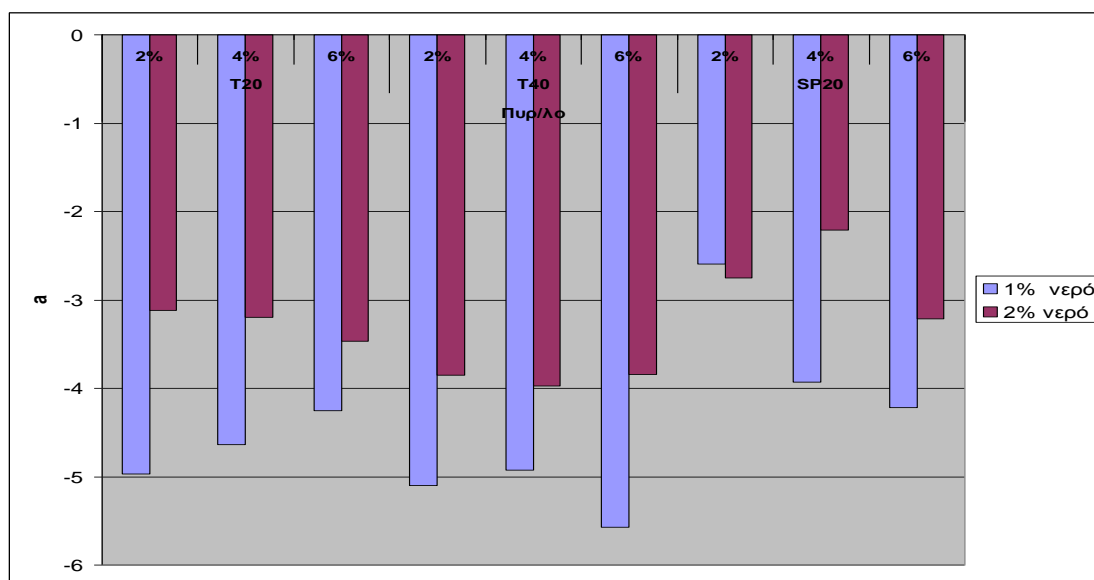
- Τέλος τα γαλακτώματα με προσθήκη 1% w/w νερού παρουσίασαν μεγαλύτερες τιμές φωτεινότητας σε σχέση με τα γαλακτώματα με 2% w/w προσθήκη νερού.



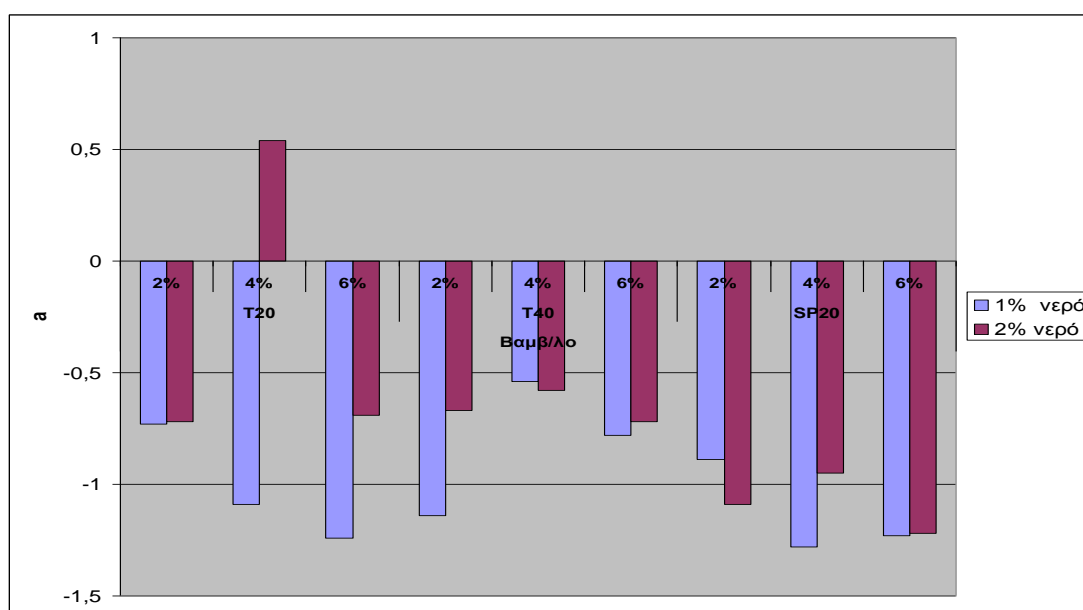
**Σχήμα 7.8:** Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής της τιμής L για όλα τα έλαια

## 7.2.2 Παράμετρος χρώματος a

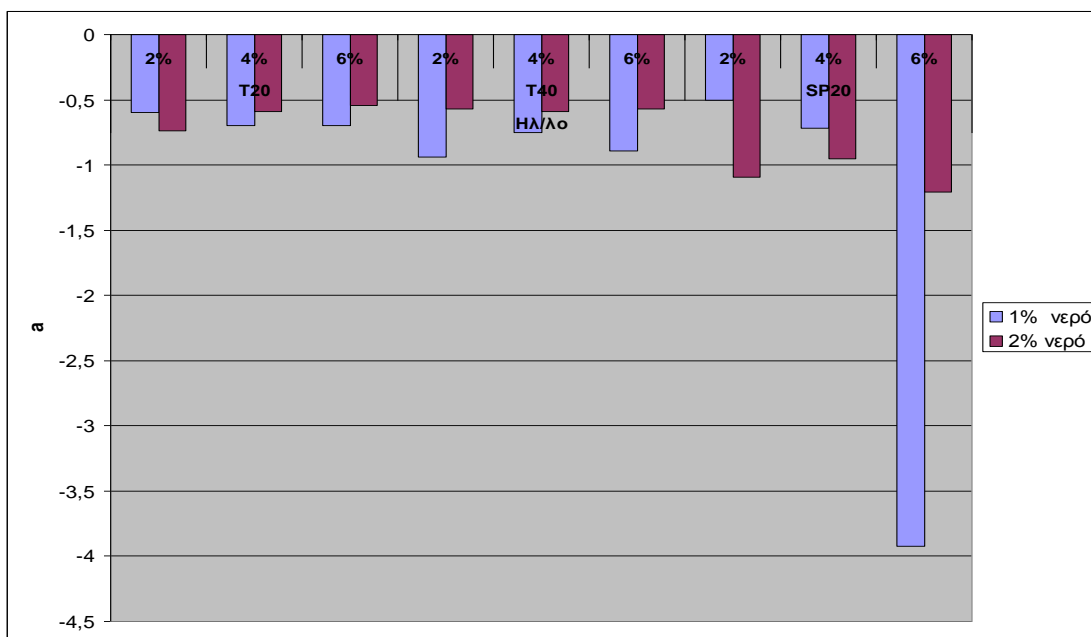
Η μελέτη των πειραματικών δεδομένων της παραμέτρου a των γαλακτωμάτων και η περαιτέρω στατιστική επεξεργασία τους (Παράρτημα) έγινε έτσι, ώστε να βρεθεί πώς και σε ποιο βαθμό επηρεάζεται η συντεταγμένη a από το τους παράγοντες που εξετάστηκαν.



Σχήμα 7.9: Μεταβολή της παραμέτρου a συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο πυρηνέλαιο



Σχήμα 7.10: Μεταβολή της παραμέτρου a συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο βαμβακέλαιο

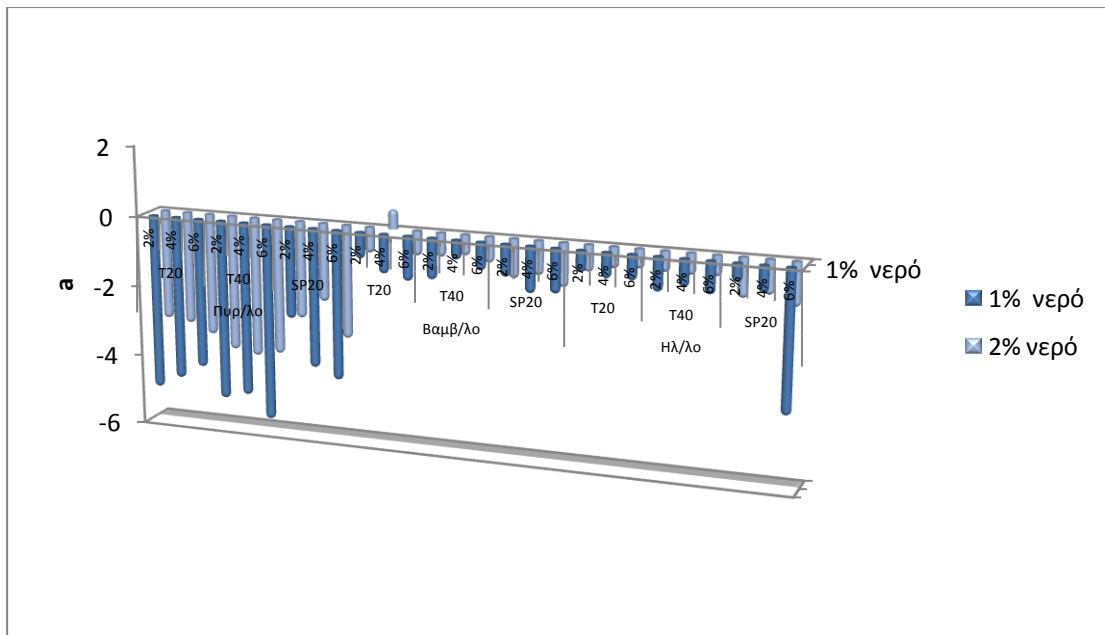


**Σχήμα 7.11:** Μεταβολή της παραμέτρου  $\alpha$  συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο ηλιέλαιο

Όπως προέκυψε από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων, το είδος του ελαίου και η αναλογία του νερού επηρέασαν σημαντικά τη χρωματική παράμετρο  $\alpha$  ( $P < 0,05$ ).

Στο Σχήμα 7.12 παρατηρούμε ότι:

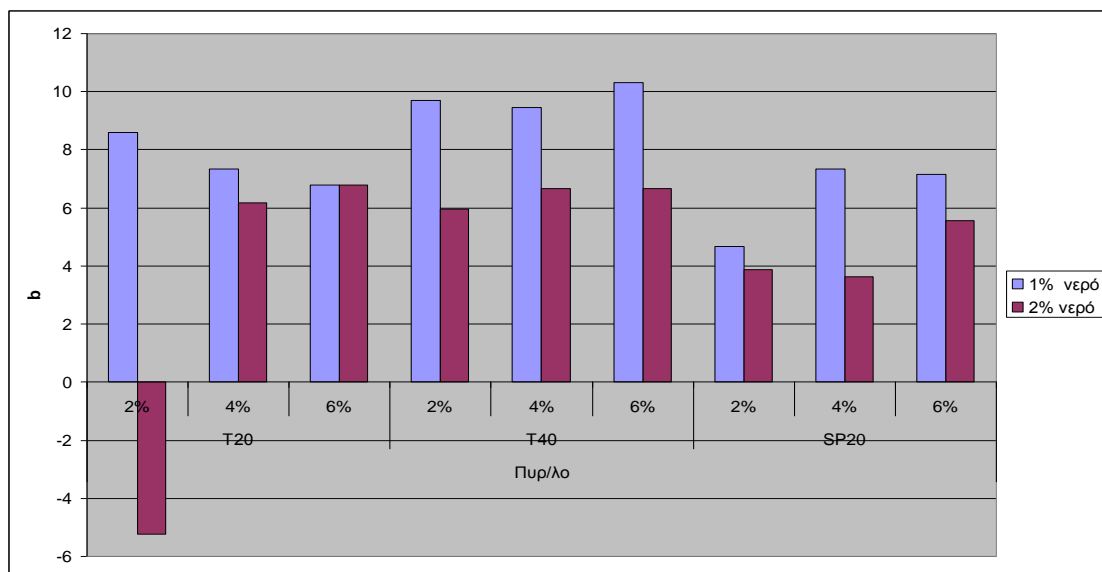
- Το πυρηνέλαιο διαφοροποιήθηκε από τα άλλα δύο έλαια παρουσιάζοντας υψηλότερες αρνητικές τιμές της παραμέτρου  $\alpha$  από τα άλλα δύο έλαια.
- Επιπλέον τα γαλακτώματα με προσθήκη 1% w/w νερού παρουσίασαν μεγαλύτερες αρνητικές τιμές παραμέτρου  $\alpha$  σε σχέση με τα γαλακτώματα με 2% w/w προσθήκη νερού.



Σχήμα 7.12: Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής της τιμής  $\alpha$  για όλα τα έλαια

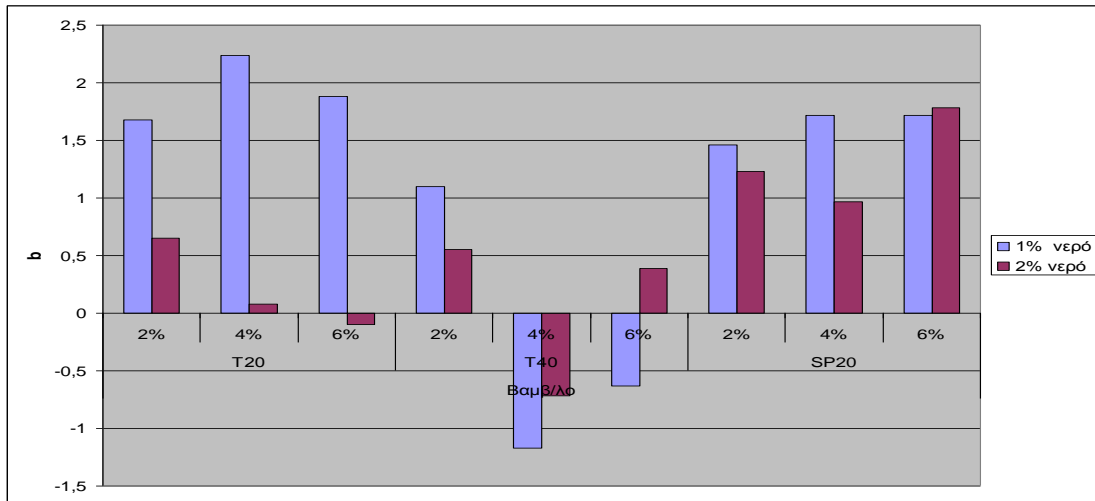
### 7.2.3 Παράμετρος χρωματική $b$

Η μελέτη των πειραματικών δεδομένων της παραμέτρου  $\beta$  των γαλακτωμάτων και η περαιτέρω στατιστική επεξεργασία τους (Παράρτημα) έγινε έτσι, ώστε να βρεθεί πώς και σε ποιο βαθμό επηρεάζεται η συντεταγμένη  $a$  από τους παράγοντες που εξετάστηκαν κατά την παρασκευή των γαλακτωμάτων.

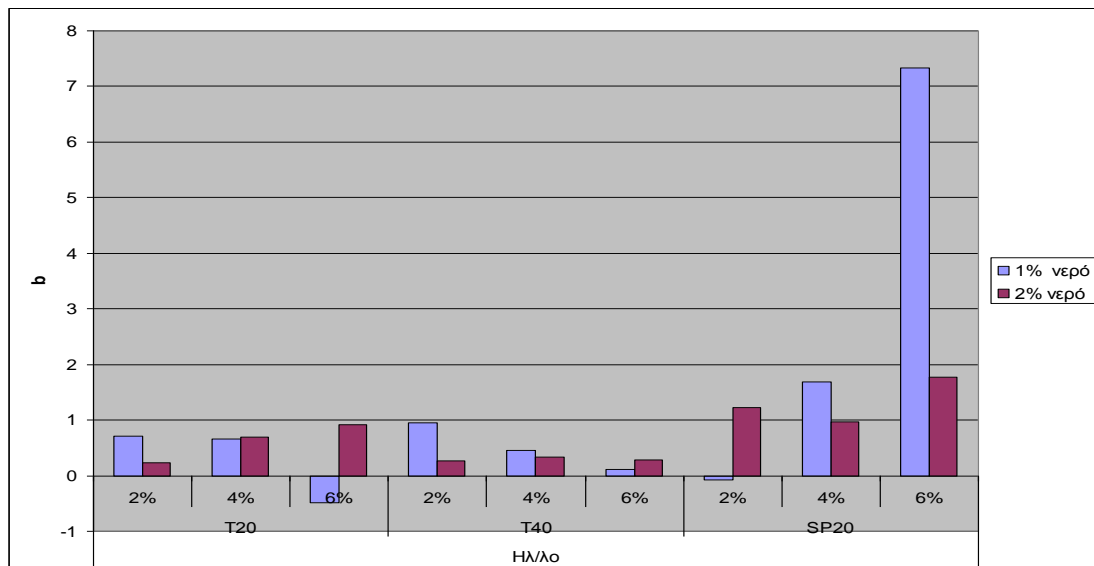


Σχήμα 7.13: Μεταβολή του παράγοντα  $b$  συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο πυρηνέλαιο





**Σχήμα 7.14:** Μεταβολή του παράγοντα  $b$  συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο βαμβακέλαιο.

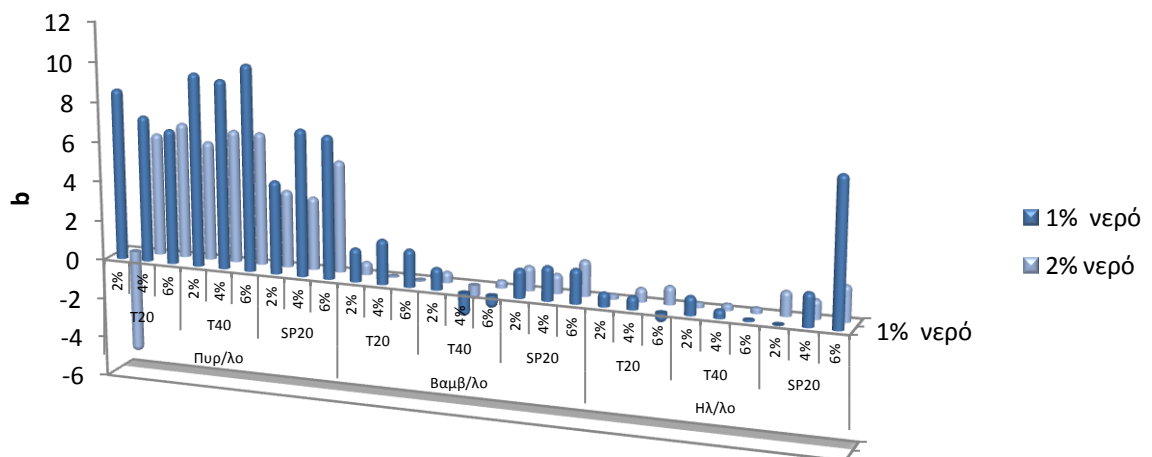


**Σχήμα 7.15:** Μεταβολή του παράγοντα  $b$  συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο ηλιέλαιο.

Όπως προέκυψε από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων, το είδος του ελαίου και η αναλογία του νερού επηρέασαν σημαντικά τη χρωματική παράμετρο  $b$  ( $P < 0,05$ ). Σε συνδυασμό και με το Σχήμα 7.16 παρατηρούμε ότι:

- Το πυρηνέλαιο διαφοροποιήθηκε από τα άλλα δύο έλαια παρουσιάζοντας υψηλότερες θετικές τιμές της παραμέτρου  $b$  από αυτά.

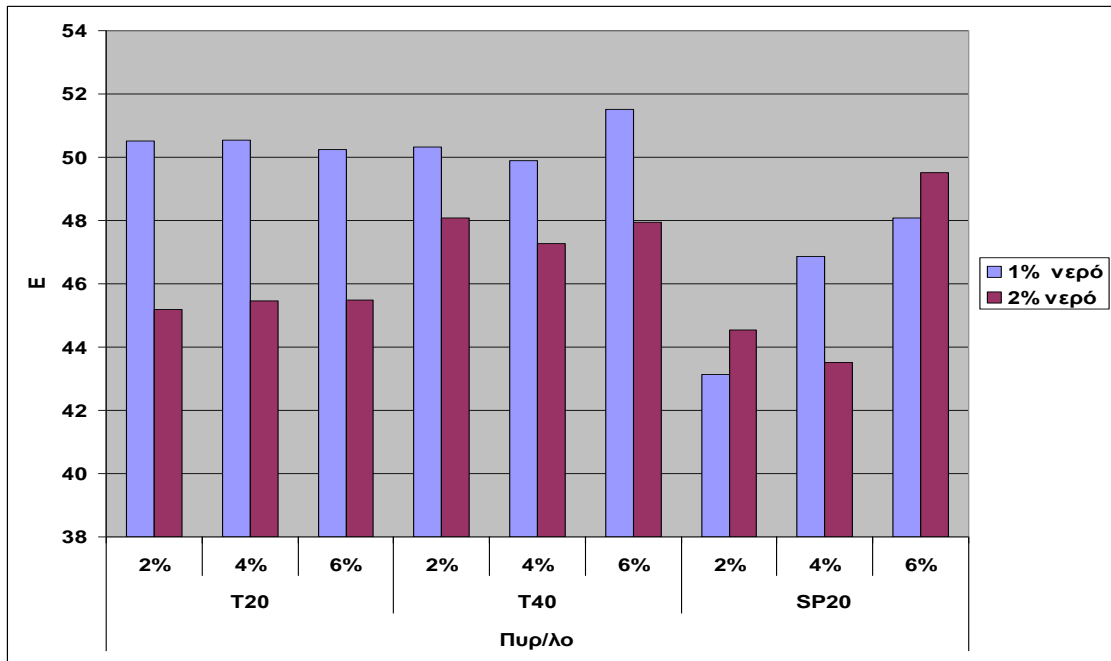
- Επιπλέον τα γαλακτώματα με προσθήκη 1% w/w νερό παρουσίασαν μεγαλύτερες θετικές τιμές παραμέτρου  $b$  σε σχέση με τα γαλακτώματα με 2% w/w προσθήκη νερού.



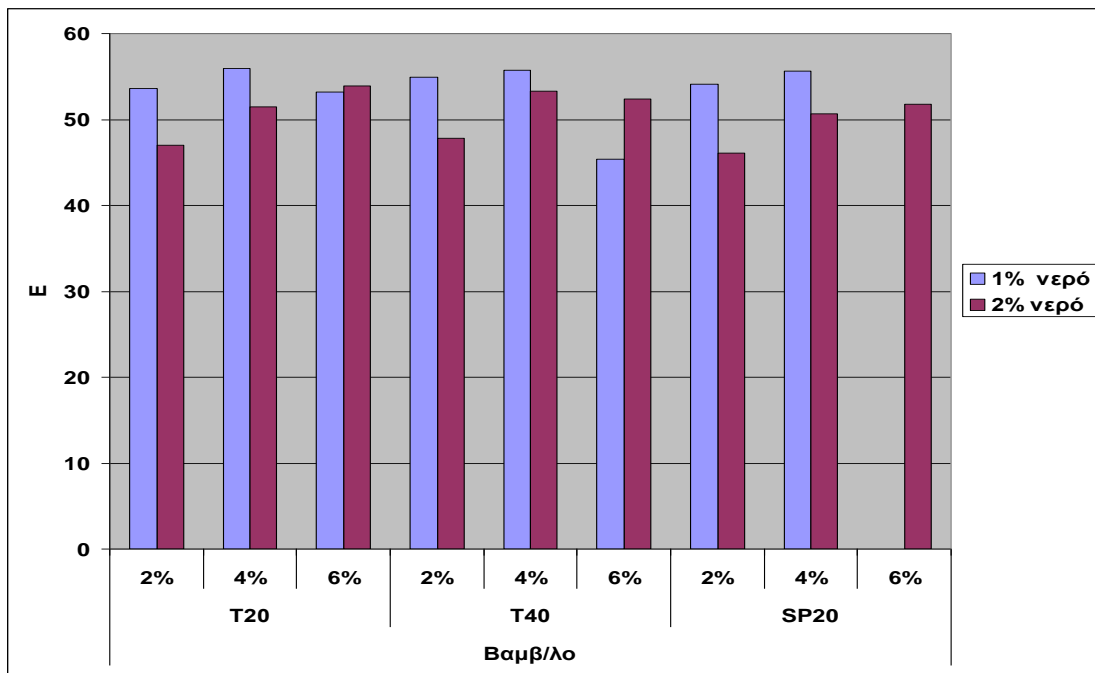
Σχήμα 7.16: Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής της τιμής  $b$  για όλα τα έλαια

## 7.2.4 Τιμή E

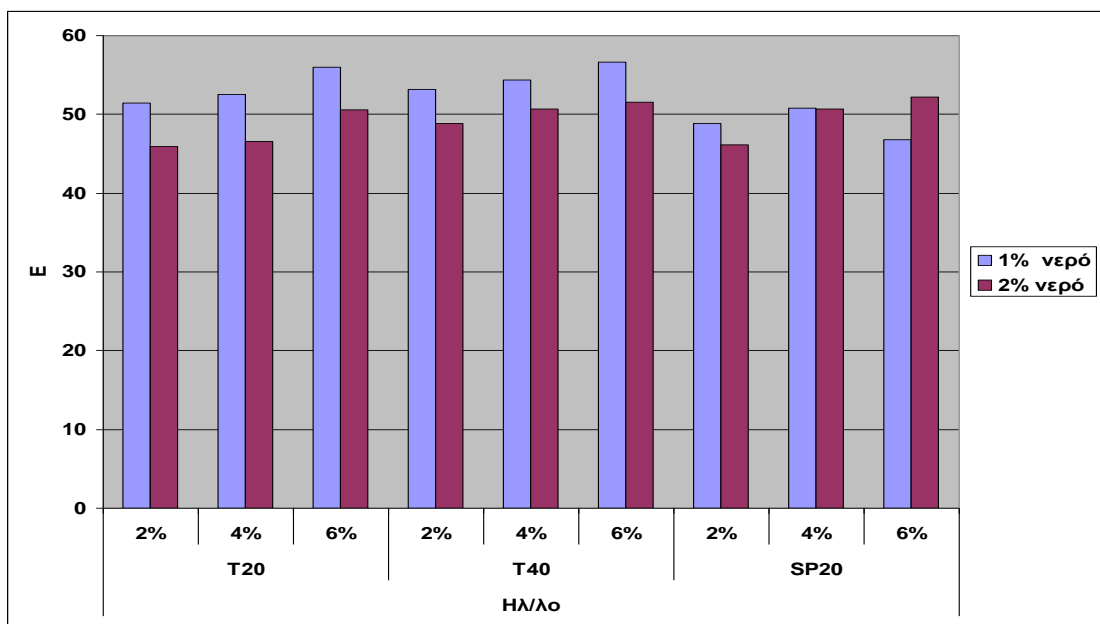
Όπως είναι ευρέως γνωστό, ο χρωματισμός των ελαίων οφείλεται στις περιεχόμενες χρωστικές ουσίες. Όταν επικρατούν τα καροτενοειδή, ο χρωματισμός του ελαίου είναι κίτρινος, ενώ αντίθετα όταν επικρατεί η χλωροφύλλη, ο χρωματισμός τείνει προς το πράσινο.



Σχήμα 7.17: Μεταβολή του παράγοντα E συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο πυρηνέλαιο



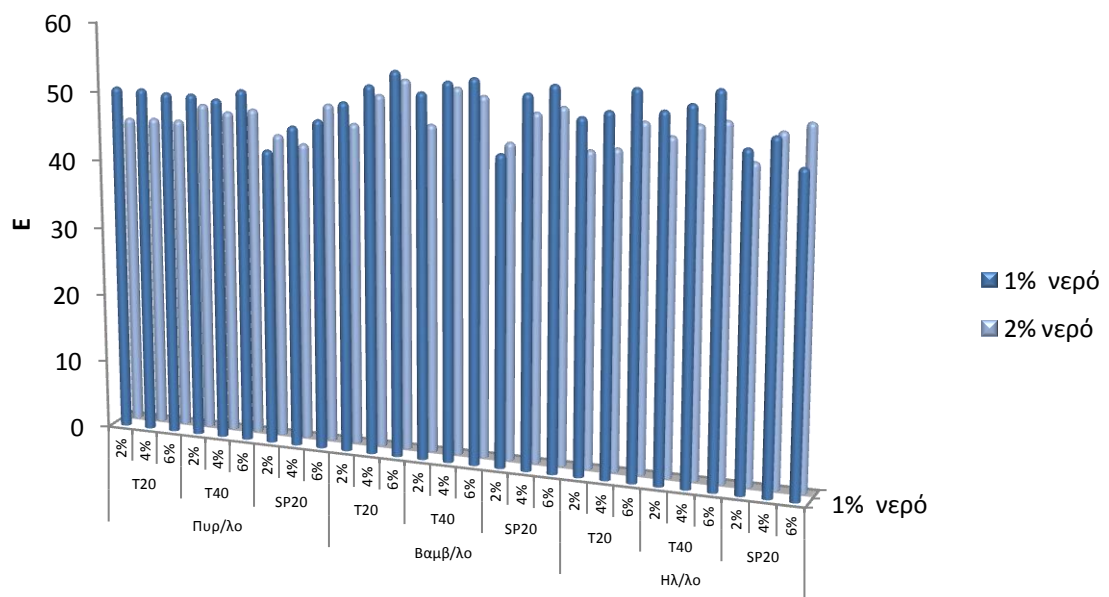
Σχήμα 7.18: Μεταβολή του παράγοντα E συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο βαμβακέλαιο



**Σχήμα 7.19:** Μεταβολή του παράγοντα E συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο ηλιέλαιο.

Στο Σχήμα 7.20 παρουσιάζονται οι τιμές του παράγοντα E για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν. Όλοι οι παράγοντες (αναλογία και είδος γαλακτωματοποιητή, είδος ελαίου, αναλογία νερού) επηρέασαν σημαντικά το χρώμα E των γαλακτωμάτων ( $P < 0,05$ ).

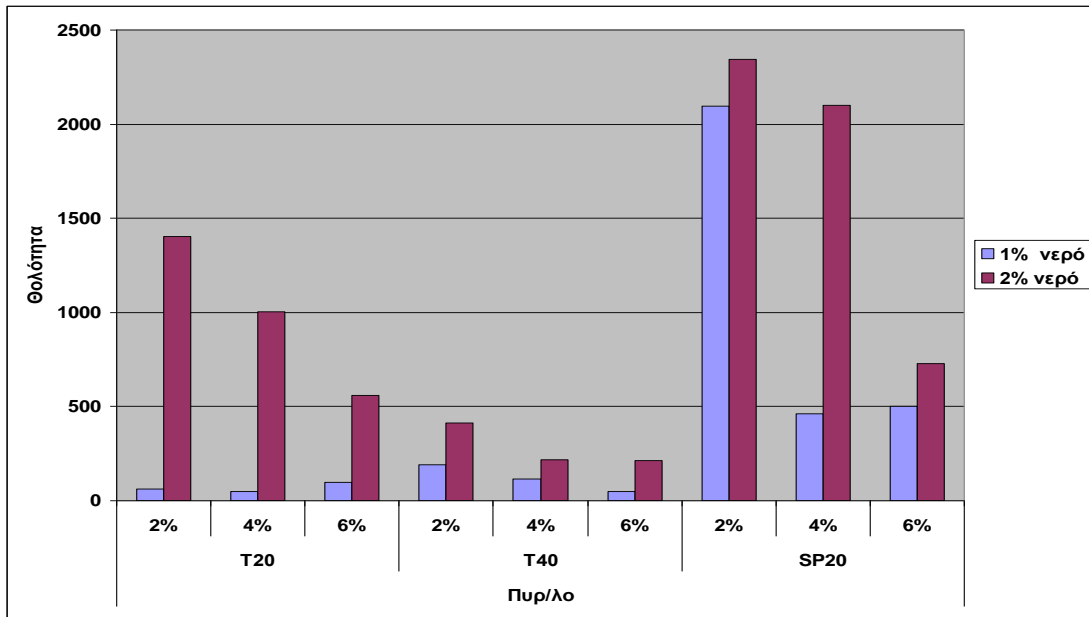
- Αύξηση της αναλογίας του γαλακτωματοποιητή οδήγησε σε αύξηση της τιμής του χρώματος.
- Ο γαλακτωματοποιητής Span 20 παρουσίασε τις μεγαλύτερες τιμές χρώματος ενώ ο Tween 20 τις μικρότερες.
- Σχετικά με το είδος του ελαίου, το πυρηνέλαιο διαφοροποιήθηκε από τα άλλα δύο έλαια παρουσιάζοντας μεγαλύτερες τιμές χρώματος.
- Τέλος τα γαλακτώματα με προσθήκη 1% w/w νερό παρουσίασαν μεγαλύτερες τιμές χρώματος από τα γαλακτώματα με 2% w/w προσθήκη νερού.



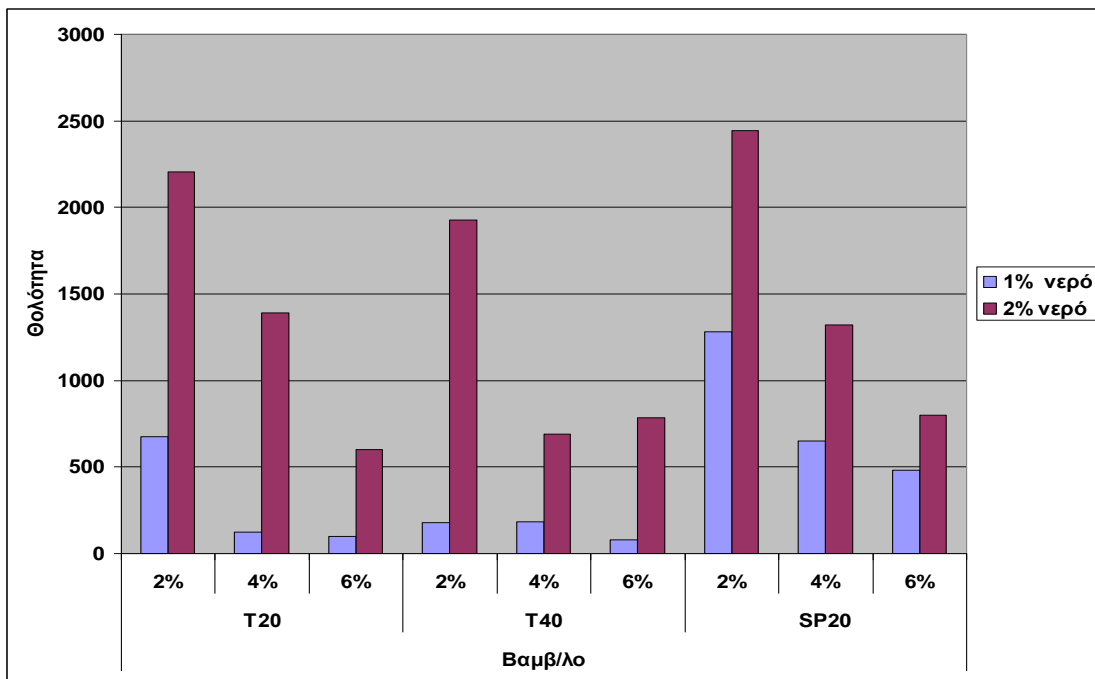
**Σχήμα 7.20:** Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής του παράγοντα E για όλα τα έλαια

### 7.3 Θολότητα

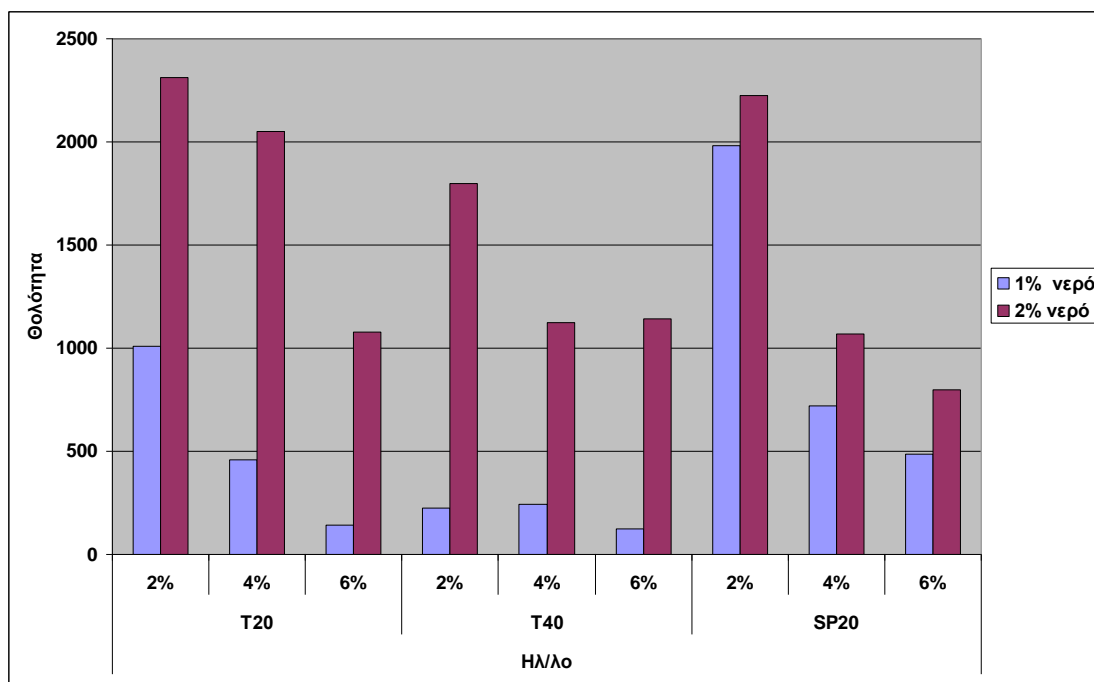
Η σταθερότητα των μικρογαλακτωμάτων διερευνήθηκε επίσης με τον προσδιορισμό της θολότητας. Η θολότητα είναι ένδειξη του μέσου μεγέθους και του βαθμού διασποράς των σταγονιδίων. Διαυγή και ομογενή γαλακτώματα με χαμηλή θολότητα έχουν χαμηλή πολυδιασπορά.



**Σχήμα 7.21:** Μεταβολή της θολότητας συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο πυρηνέλαιο



**Σχήμα 7.22:** Μεταβολή της θολότητας συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο βαμβακέλαιο



**Σχήμα 7.23:** Μεταβολή της θολότητας συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο ηλιέλαιο

Το Σχήμα 7.24 παρουσιάζει το συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής της θολότητας ανά είδος ελαίου.

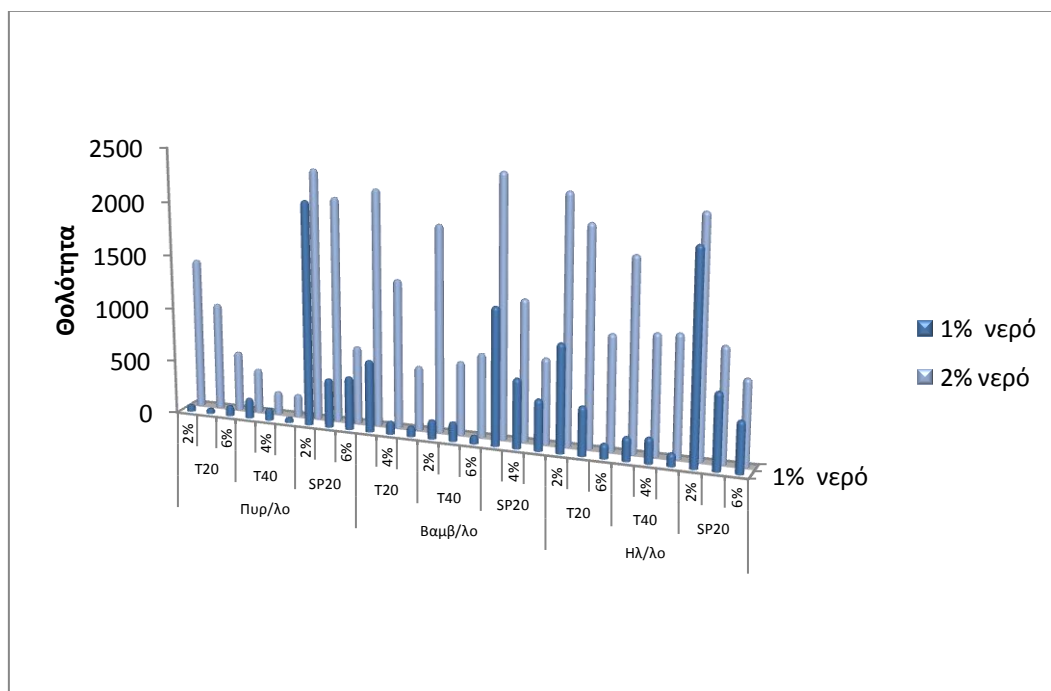
Η θολότητα των μικρογαλακτωμάτων έτεινε να μειώνεται με την αύξηση του γαλακτωματοποιητή και να αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του νερού. Χαμηλότερες τιμές θολότητας παρουσίασαν τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με πυρηνέλαιο.

Όλοι οι παράγοντες που εξετάστηκαν (είδος και αναλογία γαλακτωματοποιητή, είδος ελαίου, αναλογία νερού) επηρέασαν σημαντικά τη θολότητα των γαλακτωμάτων ( $P < 0,05$ ).

- Το ηλιέλαιο και το βαμβακέλαιο λειτούργησαν αντίστοιχα ως προς τη θολότητα, ενώ το πυρηνέλαιο διαφοροποιήθηκε δίνοντας χαμηλότερες τιμές.
- Ο γαλακτωματοποιητής Tween 40 οδήγησε σε γαλακτώματα με χαμηλή θολότητα ενώ ο Span 20 σε γαλακτώματα με υψηλή θολότητα.
- Ως προς την αναλογία του γαλακτωματοποιητή τα γαλακτώματα που παρασκευάστηκαν με 4% w/w γαλακτωματοποιητή παρουσίασαν τις μικρότερες

τιμές θολότητας, ενώ αυτά που παρασκευάστηκαν με 6% w/w γαλακτωματοποιητή τις μεγαλύτερες τιμές θολότητας.

- Τέλος τα γαλακτώματα με προσθήκη νερού 1% w/w είχαν χαμηλότερη θολότητα από αυτά με 2% w/w προσθήκη νερού.

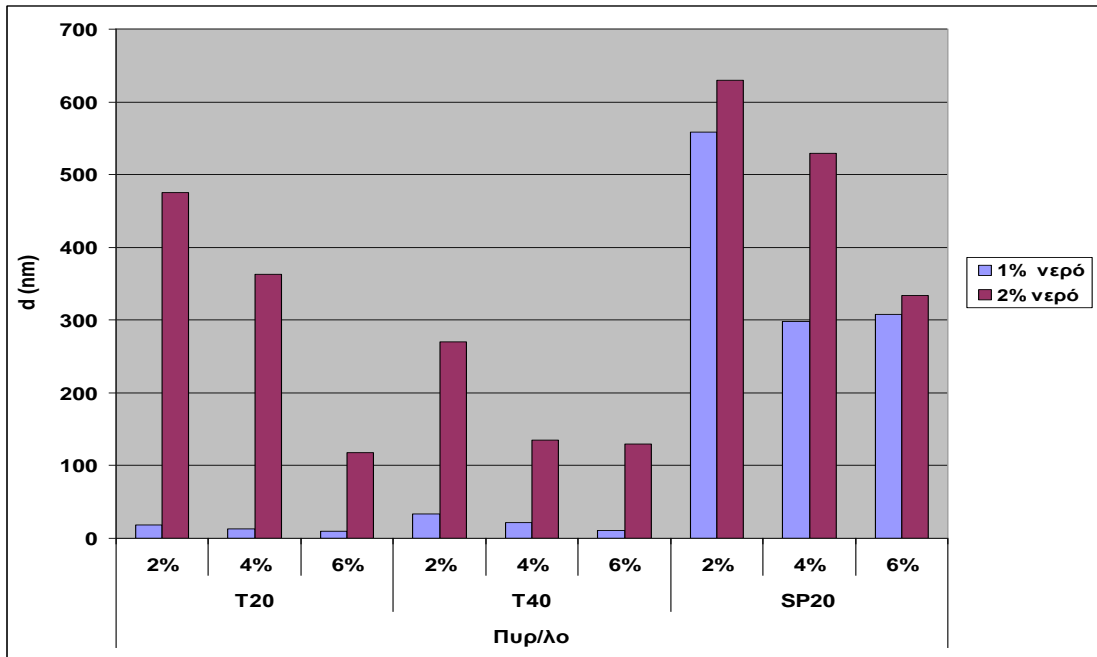


**Σχήμα 7.24:** Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής της θολότητας για όλα τα έλαια

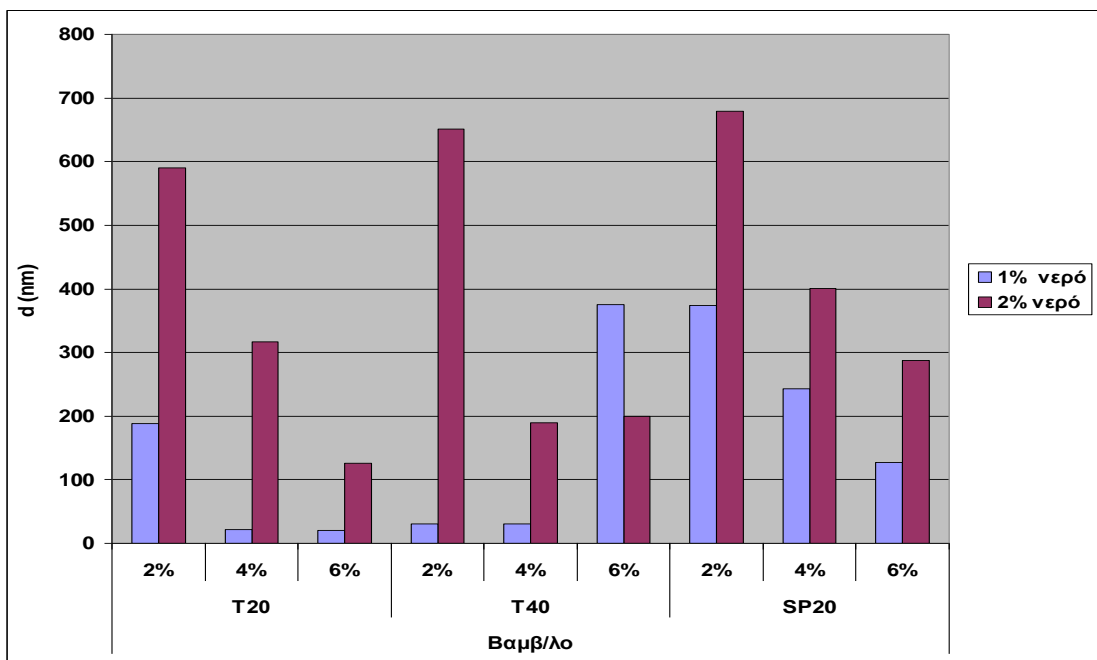
## 7.4 Μέση Διάμετρος Σταγονιδίων

Η κατανομή μεγέθους σωματιδίων θεωρείται ως το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό για την αξιολόγηση του είδους και της σταθερότητας των γαλακτωμάτων.

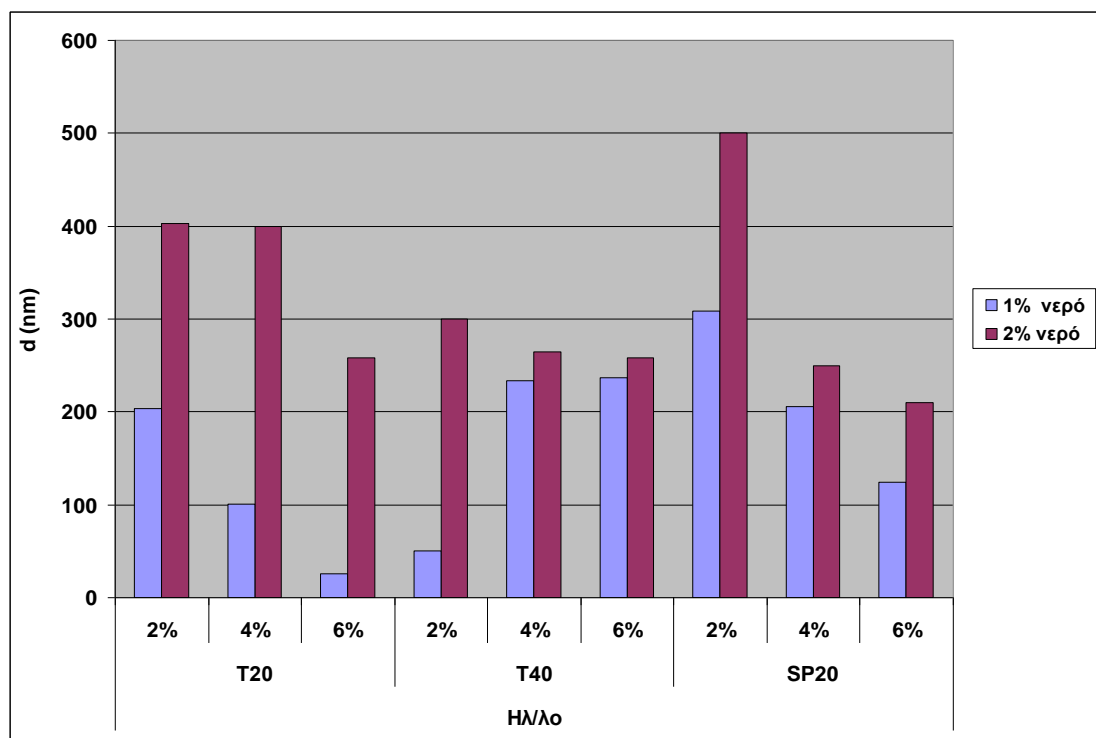




Σχήμα 7.25: Μεταβολή της μέσης διαμέτρου συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο πυρηνέλαιο



Σχήμα 7.26: Μεταβολή της μέσης διαμέτρου συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο βαμβακέλαιο



**Σχήμα 7.27:** Μεταβολή της μέσης διαμέτρου συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο ηλιέλαιο

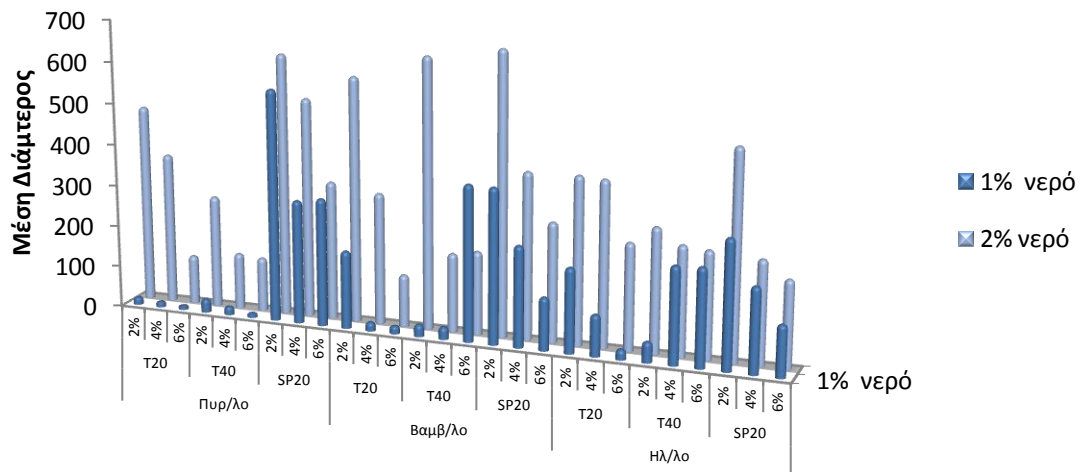
Το Σχήμα 7.28 δείχνει τη μέση διάμετρο των σταγονιδίων των μικρογαλακτωμάτων που παρασκευάστηκαν σε σχέση με την περιεκτικότητα και το είδος του γαλακτωματοποιητή (% w/w) στο μίγμα, καθώς και με την αναλογία του νερού.

- Η αναλογία και το είδος του γαλακτωματοποιητή καθώς και η αναλογία νερού επηρέασαν σημαντικά τη μέση διάμετρο σταγονιδίων των γαλακτωμάτων ( $P < 0,05$ ).

- Οι γαλακτωματοποιητές Tween 20 και Tween 40 οδήγησαν σε χαμηλότερη μέση διάμετρο, ενώ ο γαλακτωματοποιητής Span 20 οδήγησε στη δημιουργία γαλακτωμάτων με μεγαλύτερες τιμές μέσης διαμέτρου σταγονιδίων.

- Ως προς την αναλογία του γαλακτωματοποιητή τα γαλακτώματα που παρασκευάστηκαν με 4% και 6% w/w γαλακτωματοποιητή παρουσίασαν τις μικρότερες τιμές μέσης διαμέτρου, ενώ αυτά που παρασκευάστηκαν με 2% w/w γαλακτωματοποιητή τις μεγαλύτερες τιμές.

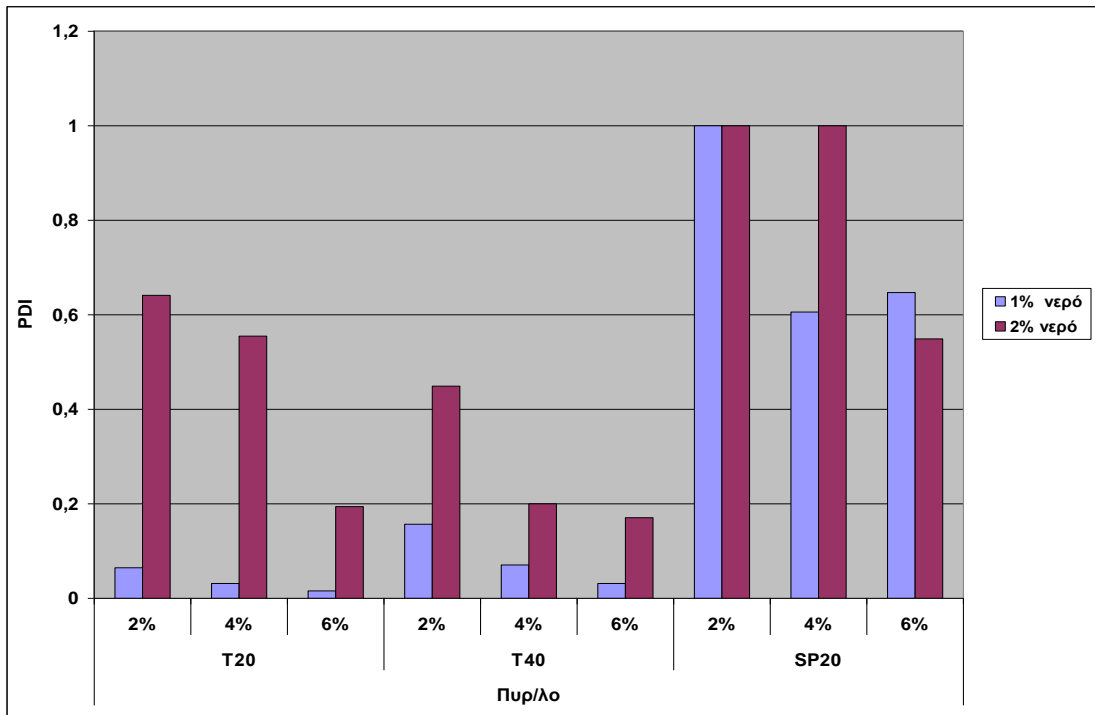
- Τέλος τα γαλακτώματα με προσθήκη νερού 1% w/w είχαν μικρότερες τιμές μέσης διαμέτρου σταγονιδίων από αυτά με 2% w/w προσθήκη νερού.



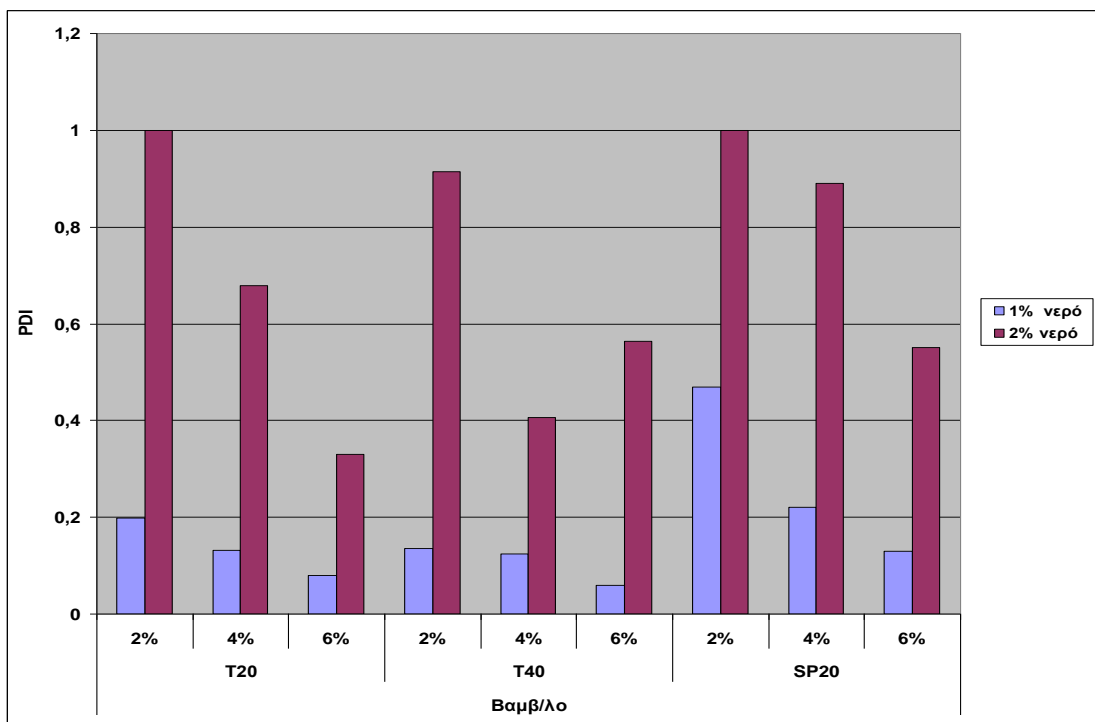
**Σχήμα 7.28 :** Επίδραση είδους ελαίου και γαλακτωματοποιητή στη Μέση Διάμετρο για αναλογίες νερού 1% και 2%

## 7.5 Δείκτης Πολυδιασποράς (PDI)

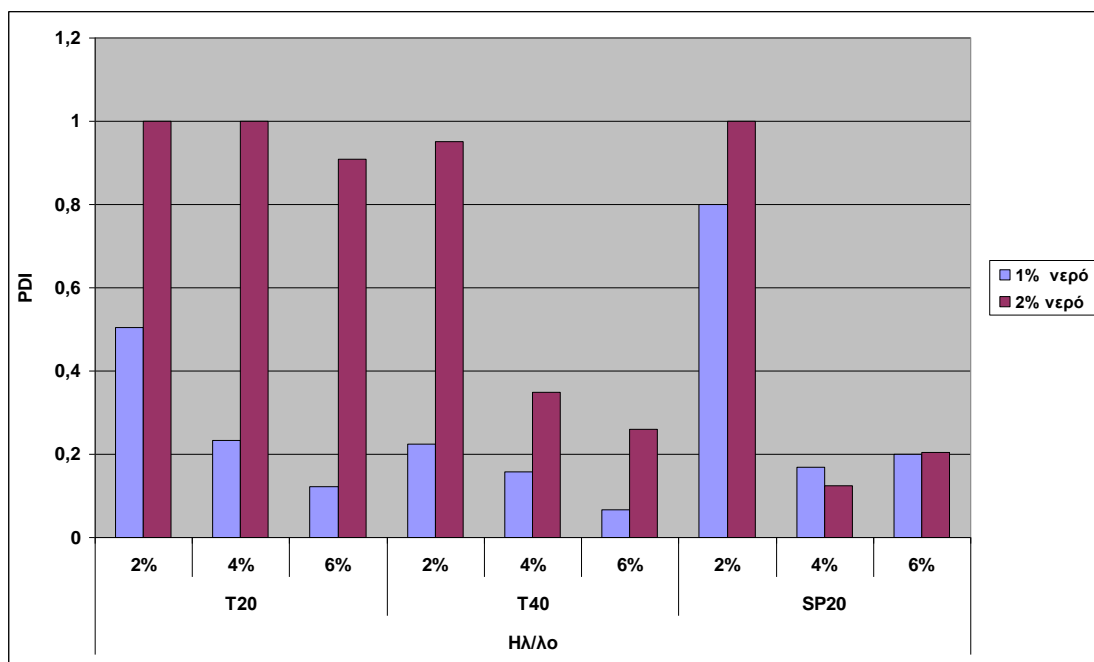
Ο δείκτης πολυδιασποράς PDI υποδεικνύει ουσιαστικά τον τρόπο με τον οποίο τα σταγονίδια διασπείρονται στη συνεχή φάση. Χαμηλό PDI σημαίνει μονοδιασπαρμένα γαλακτώματα με υψηλή σταθερότητα, ενώ υψηλό PDI πολυδιασπαρμένα γαλακτώματα με χαμηλή σταθερότητα αντίστοιχα.



**Σχήμα 7.29:** Μεταβολή του δείκτη πολυδιασποράς συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο πυρηνέλαιο.



**Σχήμα 7.30:** Μεταβολή του δείκτη πολυδιασποράς συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο βαμβακέλαιο.



**Σχήμα 7.31:** Μεταβολή του δείκτη πολυδιασποράς συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο ηλιέλαιο

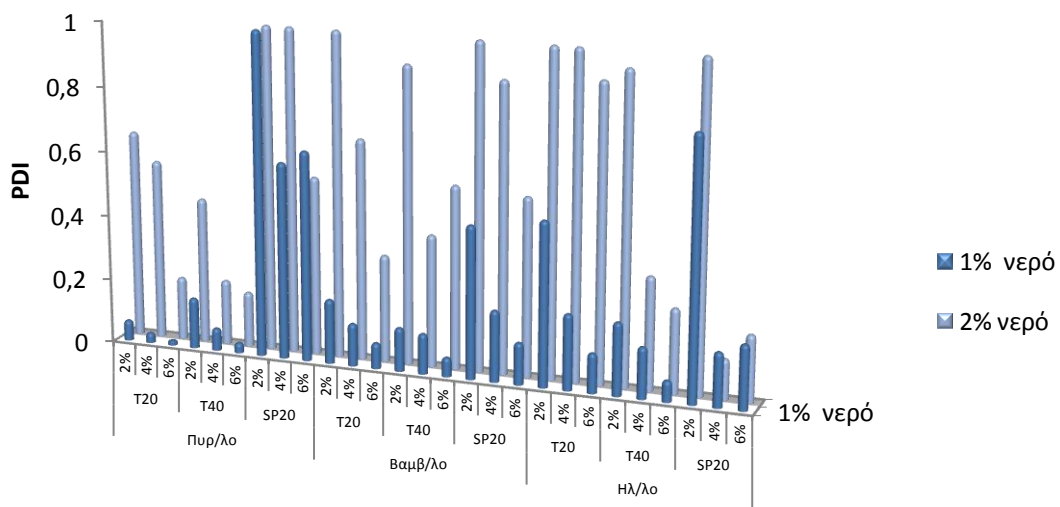
Το Σχήμα 7.32 δείχνει το δείκτη πολυδιασποράς PDI των σταγονιδίων των μικρογαλακτωμάτων που παρασκευάστηκαν σε σχέση με την περιεκτικότητα και το είδος του γαλακτωματοποιητή (% w/w) στο μίγμα, καθώς και με την αναλογία του νερού.

Η αναλογία και το είδος του γαλακτωματοποιητή καθώς και η αναλογία νερού επηρέασαν σημαντικά το δείκτη πολυδιασπορά PDI των γαλακτωμάτων ( $P < 0,05$ ).

- Οι γαλακτωματοποιητές Tween 20 και Tween 40 οδήγησαν σε χαμηλότερη πολυδιασπορά, ενώ ο γαλακτωματοποιητής Span 20 οδήγησε στη δημιουργία γαλακτωμάτων με μεγαλύτερες τιμές μέσης PDI. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι δεν διαλυτοποιείται επαρκώς στη θερμοκρασία ομογενοποίησης (40°C).

- Ως προς την αναλογία του γαλακτωματοποιητή τα γαλακτώματα που παρασκευάστηκαν με 4% και 6% w/w γαλακτωματοποιητή παρουσίασαν τις μικρότερες τιμές δείκτη πολυδιασποράς PDI, ενώ αυτά που παρασκευάστηκαν με 2% w/w γαλακτωματοποιητή τις μεγαλύτερες τιμές.

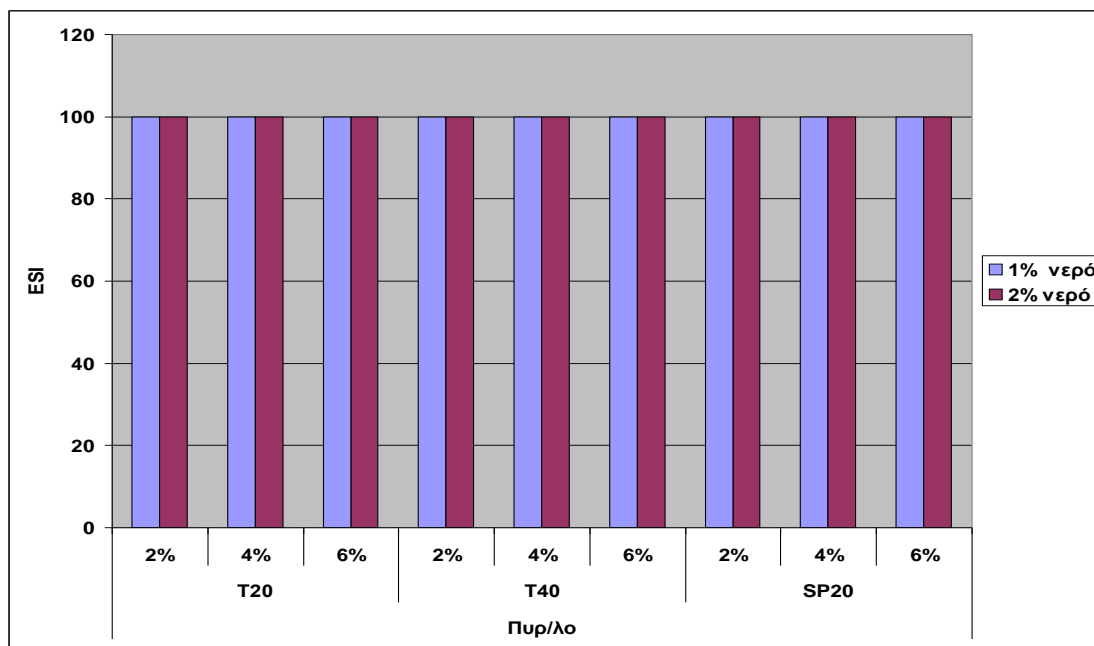
- Τέλος τα γαλακτώματα με προσθήκη νερού 1% w/w είχαν μικρότερες τιμές δείκτη πολυδιασποράς από αυτά με 2% w/w προσθήκη νερού.



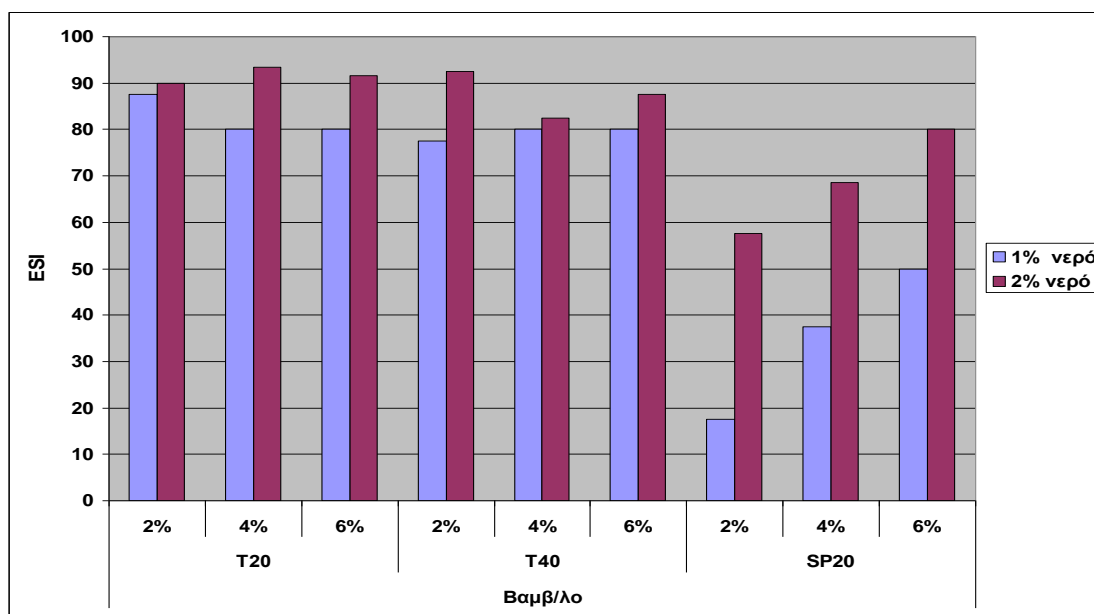
**Σχήμα 7.32:** Επίδραση είδους ελαίου και γαλακτωματοποιητή στον δείκτη PDI για αναλογίες νερού 1% και 2%

## 7.6 Δείκτης Σταθερότητας Γαλακτώματος (ESI)

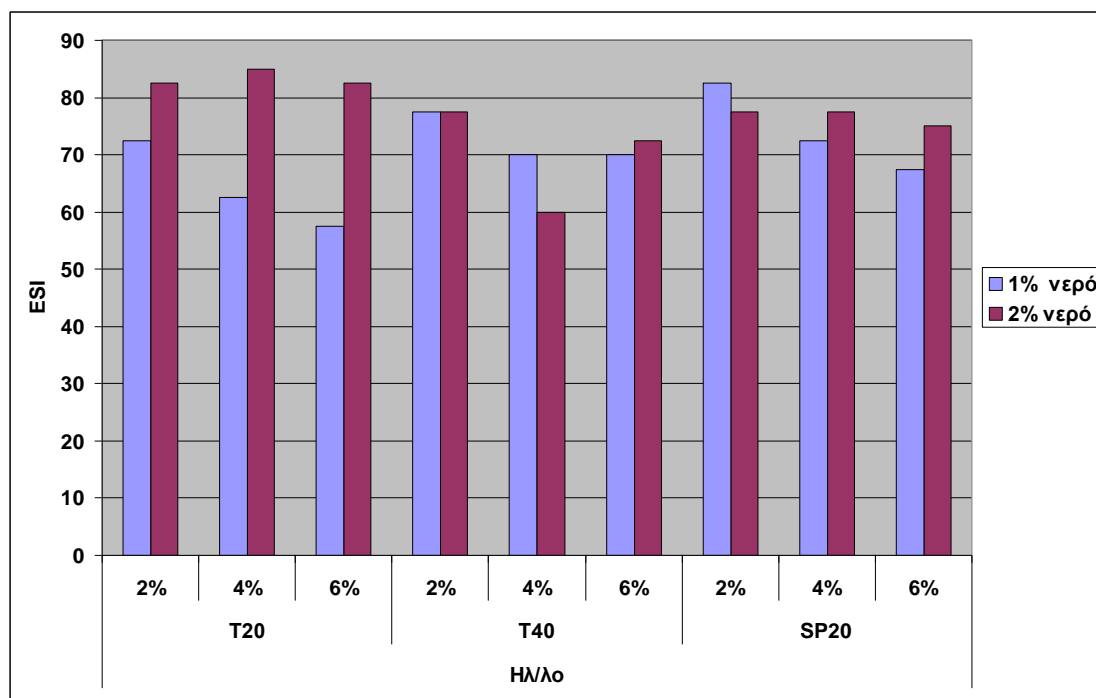
Τα εμπορικά γαλακτώματα είναι σημαντικό να έχουν μεγάλο χρόνο ζωής και σταθερά ποιοτικά χαρακτηριστικά. Για αυτό εξετάστηκε η σταθερότητα των συστημάτων και η επίδραση του χρόνου στο Δείκτη Σταθερότητας Γαλακτώματος (ESI).



**Σχήμα 7.33:** Μεταβολή του δείκτη σταθερότητας (ESI) συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο πυρηνέλαιο.



**Σχήμα 7.34:** Μεταβολή του δείκτη σταθερότητας (ESI) συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο βαμβακέλαιο.



**Σχήμα 7.35:** Μεταβολή του δείκτη σταθερότητας (ESI) συναρτήσει του είδους του γαλακτωματοποιητή στο ηλιέλαιο.

Η σταθερότητα όλων των w/o μικρογαλακτωμάτων (Σχήμα 7.36) μειώθηκε σημαντικά ( $P < 0,05$ ) κατά τη διάρκεια της μηνιαίας περιόδου αποθήκευσης. Όλες οι παράμετροι που εξετάστηκαν (είδος και αναλογία γαλακτωματοποιητή, είδος ελαίου, αναλογία νερού) επηρέασαν σημαντικά το δείκτη σταθερότητας (ESI) των γαλακτωμάτων ( $P < 0,05$ ).

- Το ηλιέλαιο και το βαμβάκελαιο λειτούργησαν αντίστοιχα παρουσιάζοντας μερική αποσταθεροποίηση των γαλακτωμάτων κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής τους.

- **Το πυρηνέλαιο εμφάνισε πρακτικά άριστη σταθερότητα. Μετά την πάροδο ενός μήνα, τα γαλακτώματα που παρασκευάστηκαν με βάση το πυρηνέλαιο παρουσίασαν απόλυτη σταθερότητα.**

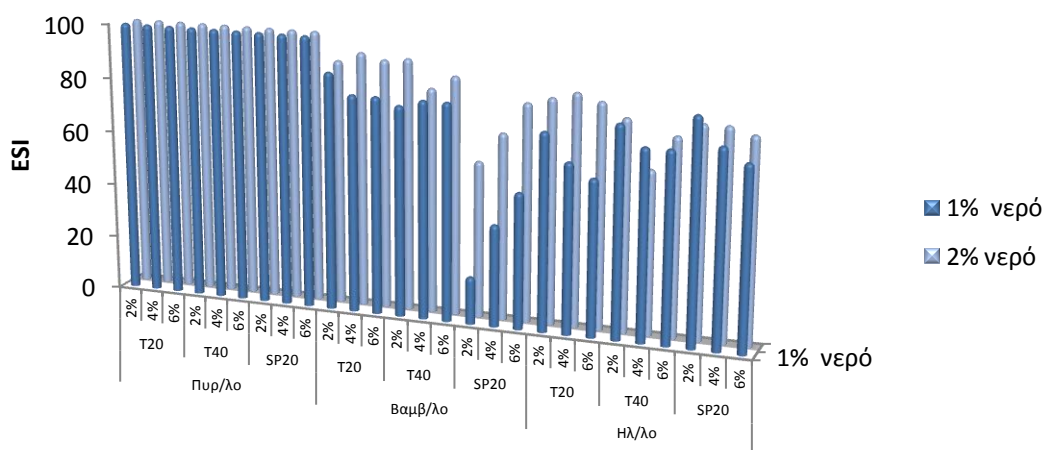
- Ως προς το είδος του γαλακτωματοποιητή, τα γαλακτώματα που παρασκευάστηκαν με Tween 40 εμφάνισαν μικρότερη σταθερότητα σε σχέση με αυτά που παρασκευάστηκαν με τους γαλακτωματοποιητές Tween 20 και Span 20.

- Ως προς την αναλογία του γαλακτωματοποιητή προέκυψε ότι αύξηση της αναλογίας του γαλακτωματοποιητή οδήγησε σε αύξηση της σταθερότητας των



γαλακτωμάτων, με εξαίρεση την περίπτωση των γαλακτωμάτων με βάση το βαμβακέλαιο με γαλακτωματοποιητή Span 20.

- Τέλος τα γαλακτώματα που παρασκευάστηκαν με 2% w/w νερό παρουσίασαν μεγαλύτερη σταθερότητα από τα γαλακτώματα με 1%w/w νερό.



**Σχήμα 7.36 :** Επίδραση είδους ελαίου και γαλακτωματοποιητή στον δείκτη ESI για αναλογίες νερού 1% και 2%

## 7.7 PCA

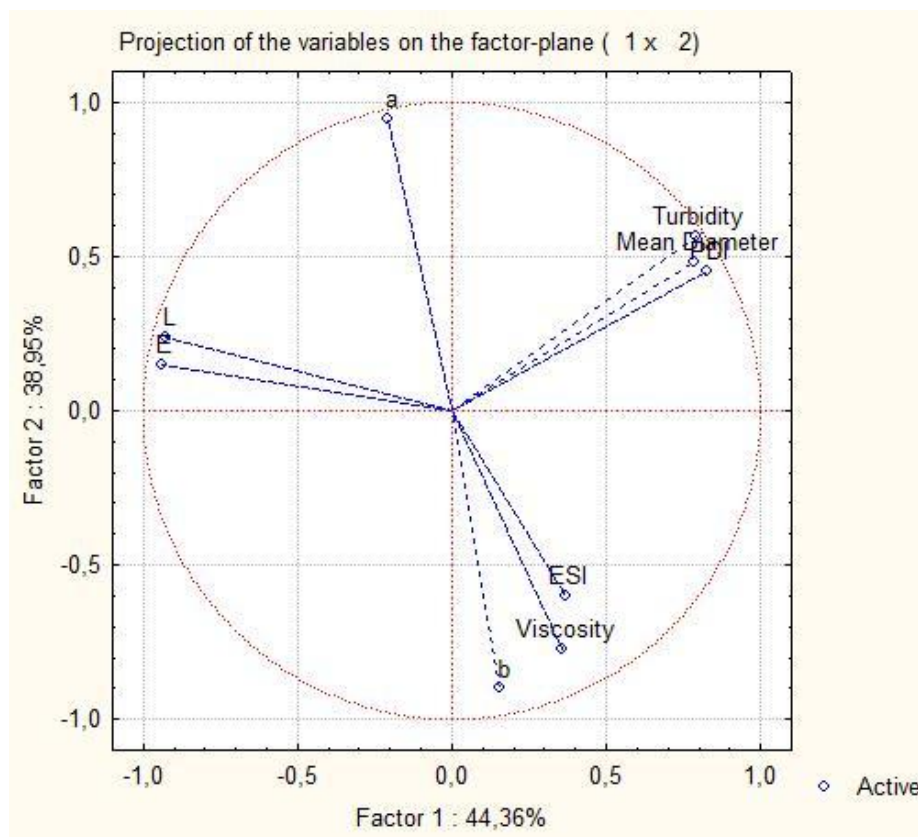
Προκειμένου να διευκρινιστεί η επίδραση των παραπάνω παραγόντων στις ιδιότητες των μελετούμενων γαλακτωμάτων, τα πειραματικά δεδομένα επεξεργάστηκαν με ανάλυση των κύριων συνιστωσών.

Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζονται οι κωδικοποιήσεις των δειγμάτων:

**Πίνακας 7.1** Κωδικοποίηση δειγμάτων που αναλύθηκαν

	Είδος ελαίου	Αναλογία νερού	Είδος γαλακτωματοποιητή	Αναλογία γαλακτωματοποιητή
1	Ηλιέλαιο	1	T20	2
2	Ηλιέλαιο	1	T20	4
3	Ηλιέλαιο	1	T20	6
4	Ηλιέλαιο	1	T40	2
5	Ηλιέλαιο	1	T40	4
6	Ηλιέλαιο	1	T40	6
7	Ηλιέλαιο	1	S20	2
8	Ηλιέλαιο	1	S20	4
9	Ηλιέλαιο	1	S20	6
10	Ηλιέλαιο	2	T20	2
11	Ηλιέλαιο	2	T20	4
12	Ηλιέλαιο	2	T20	6
13	Ηλιέλαιο	2	T40	2
14	Ηλιέλαιο	2	T40	4
15	Ηλιέλαιο	2	T40	6
16	Ηλιέλαιο	2	S20	2
17	Ηλιέλαιο	2	S20	4
18	Ηλιέλαιο	2	S20	6
19	Βαμβακέλαιο	1	T20	2
20	Βαμβακέλαιο	1	T20	4
21	Βαμβακέλαιο	1	T20	6
22	Βαμβακέλαιο	1	T40	2
23	Βαμβακέλαιο	1	T40	4
24	Βαμβακέλαιο	1	T40	6
25	Βαμβακέλαιο	1	S20	2
26	Βαμβακέλαιο	1	S20	4
27	Βαμβακέλαιο	1	S20	6
28	Βαμβακέλαιο	2	T20	2
29	Βαμβακέλαιο	2	T20	4
30	Βαμβακέλαιο	2	T20	6
31	Βαμβακέλαιο	2	T40	2
32	Βαμβακέλαιο	2	T40	4
33	Βαμβακέλαιο	2	T40	6
34	Βαμβακέλαιο	2	S20	2
35	Βαμβακέλαιο	2	S20	4
36	Βαμβακέλαιο	2	S20	6
37	Πυρηνέλαιο	1	T20	2
38	Πυρηνέλαιο	1	T20	4
39	Πυρηνέλαιο	1	T20	6
40	Πυρηνέλαιο	1	T40	2
41	Πυρηνέλαιο	1	T40	4
42	Πυρηνέλαιο	1	T40	6
43	Πυρηνέλαιο	1	S20	2
44	Πυρηνέλαιο	1	S20	4
45	Πυρηνέλαιο	1	S20	6
46	Πυρηνέλαιο	2	T20	2
47	Πυρηνέλαιο	2	T20	4
48	Πυρηνέλαιο	2	T20	6
49	Πυρηνέλαιο	2	T40	2
50	Πυρηνέλαιο	2	T40	4
51	Πυρηνέλαιο	2	T40	6
52	Πυρηνέλαιο	2	S20	2
53	Πυρηνέλαιο	2	S20	4
54	Πυρηνέλαιο	2	S20	6

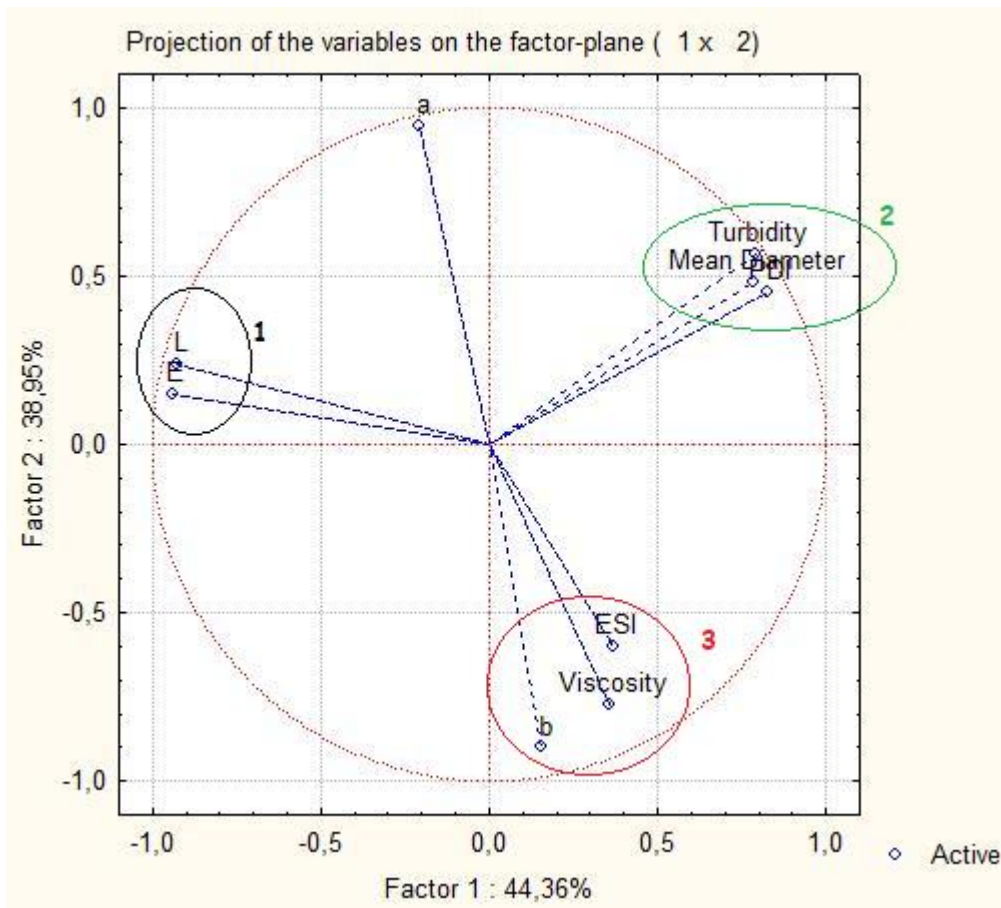
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των κύριων συνιστωσών:



**Εικόνα 7.1.α** Γραφική απεικόνιση των ιδιοτήτων με την ανάλυση κύριων συνιστωσών για τα τριαδικά μίγματα με βάση τα 3 έλαια

Ειδικότερα, στο πρώτο διάγραμμα, οι τιμές των χαρακτηριστικών διανυσμάτων δείχνουν ποιες είναι οι κύριες συνιστώσες για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, ενώ οι τιμές της συνολικής διακύμανσης δείχνουν πόσο σημαντικές είναι οι συγκεκριμένες συνιστώσες. Στην περίπτωση που μελετάται, δύο είναι οι συγκεκριμένες συνιστώσες με διακύμανση 44,36% και 38,95% και συνολική διακύμανση 83,31%.

Ακόμα, παρατίθενται όλες οι μελετούμενες ιδιότητες και περιγράφεται η συσχέτισή τους με τις δύο κύριες συνιστώσες, που έχουν τις μεγαλύτερες βαθμολογήσεις. Όσο πλησιάζει μία ιδιότητα τον κάθε άξονα που αντιπροσωπεύει την αντίστοιχη συνιστώσα, τόσο περισσότερο σχετίζεται με αυτήν.

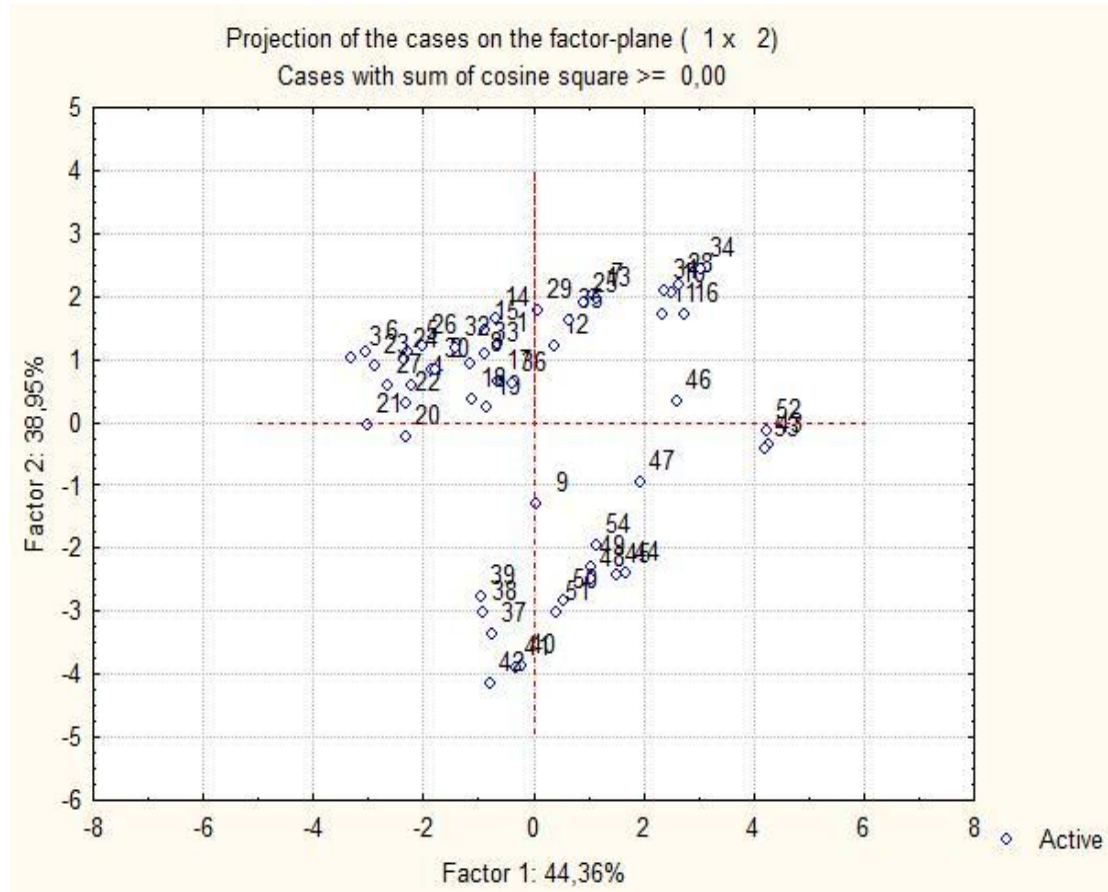


**Εικόνα 7.1.β** Γραφική απεικόνιση των ιδιοτήτων με την ανάλυση κύριων συνιστωσών για τα τριαδικά μίγματα με βάση τα 3 έλαια (με ομαδοποίηση αποτελεσμάτων)

Από την εικόνα 7.1.β προέκυψε ότι:

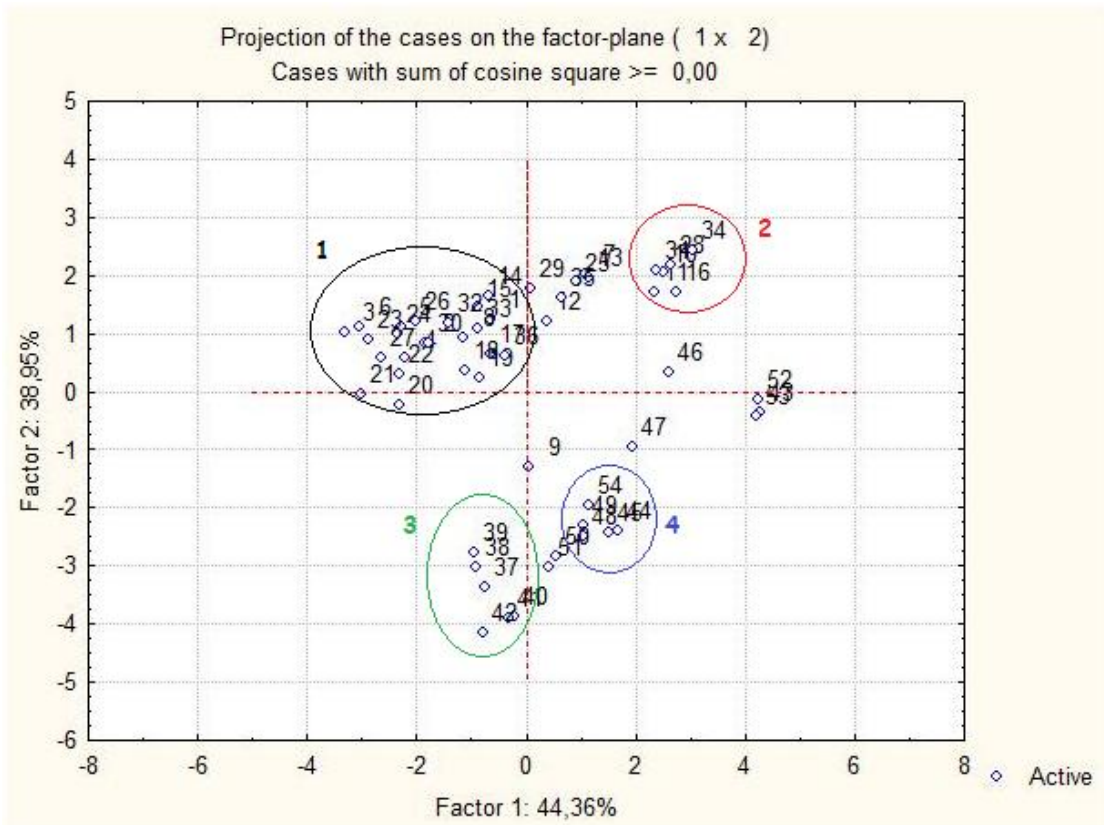
- η φωτεινότητα και ο δείκτης χρώματος E συσχετίζονται μεταξύ τους και έχουν μεγάλη αρνητική συνεισφορά στην πρώτη κύρια συνιστώσα.
- η συντεταγμένη χρώματος b, ο Δείκτης Σταθερότητας (ESI) και το ιξώδες συσχετίζονται μεταξύ τους και έχουν μεγάλη αρνητική συνεισφορά στη δεύτερη κύρια συνιστώσα.
- η μέση διάμετρος σταγονιδίων, η θολότητα και ο δείκτης πολυδιασποράς (PDI) συσχετίζονται μεταξύ τους και έχουν μεγάλη θετική συνεισφορά στην πρώτη κύρια συνιστώσα.

Ακόμη κατασκευάστηκε το διάγραμμα της εικόνας 7.2.α όπου απεικονίζονται οι θέσεις των δειγμάτων σε σχέση με τις δύο κύριες συνιστώσες.



**Εικόνα 7.2.α** Γραφική απεικόνιση των δειγμάτων με ανάλυση κύριων συνιστωσών για τα τριαδικά μίγματα με βάση τα 3 έλαια

Παρατηρώντας το Διάγραμμα της Εικόνας 7.2.α φαίνεται ότι διακρίνεται 1 μεγάλη περιοχή στο 2<sup>ο</sup> τεταρτημόριο. Παρατηρούνται επίσης και μικρότερες επιμέρους ομάδες στο 1<sup>ο</sup>, 3<sup>ο</sup> και στο 4<sup>ο</sup>, η καθεμία από τις οποίες συνίσταται από μικρότερο αριθμό δειγμάτων.



**Εικόνα 7.2.β** Γραφική απεικόνιση των δειγμάτων με ανάλυση κύριων συνιστωσών για τα τριαδικά μίγματα με βάση τα 3 έλαια (με ομαδοποίηση αποτελεσμάτων)

Παρατηρώντας το διάγραμμα της εικόνας 7.2.β διαφαίνεται ότι:

- Τα δείγματα της ομάδας 1 (δείγματα 3, 6, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 26, 27, 30, 32, 33) έχουν από τις μεγαλύτερες τιμές φωτεινότητας και δείκτη χρώματος
- Τα δείγματα της ομάδας 2 (δείγματα 11, 16, 28, 31, 34,) έχουν από τις μεγαλύτερες τιμές PDI και Μέσης Διαμέτρου (Mean Diameter)
- Τα δείγματα της ομάδας 3 (δείγματα 37, 38, 39, 40, 42) έχουν τις χαμηλότερες τιμές θολότητας, Μέσης διαμέτρου και δείκτη πολυδιασποράς
- Τα δείγματα της ομάδας 4 (δείγματα 44, 45, 48, 49, 50, 54) έχουν από τις μεγαλύτερες τιμές ιξώδους, δείκτη σταθερότητας ESI και της παραμέτρου b.

# Κεφάλαιο 8

## Συμπεράσματα – Προτάσεις

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η δυνατότητα παρασκευής w/o μικρογαλακτωμάτων με βάση φυτικά έλαια και μη-ιονικούς γαλακτωματοποιητές, χωρίς την προσθήκη συνεπιφανειοδραστικής ουσίας και στη συνέχεια εξετάστηκαν οι ιδιότητές τους. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν τα έλαια πυρηνέλαιο, βαμβακέλαιο και ηλιέλαιο και οι γαλακτωματοποιητές Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80, Span 20 και Span 80.

Από την κατασκευή των διαγραμμάτων φάσης προέκυψε αρχικά ότι είναι εφικτή η παρασκευή σταθερών w/o μικρογαλακτωμάτων με βάση τα τρία έλαια χωρίς την προσθήκη συν-επιφανειοδραστικής ουσίας. Οι γαλακτωματοποιητές Tween 20, Tween 40 και Span 20 λειτούργησαν καλύτερα προσφέροντας μεγαλύτερο εύρος δυνατών συγκεντρώσεων για παρασκευή μικρογαλακτωμάτων. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκαν για περαιτέρω μελέτη στην παρασκευή μικρογαλακτωμάτων σε σταθερές επιλεγμένες αναλογίες βάρους των οποίων οι φυσικοχημικές ιδιότητες προσδιορίστηκαν και επεξεργάστηκαν.

Από τα διαγράμματα φάσης προέκυψε επίσης ότι, ενώ το ηλιέλαιο και το βαμβακέλαιο λειτούργησαν παρόμοια, το πυρηνέλαιο διαφοροποιήθηκε σημαντικά, προσφέροντας μεγαλύτερο εύρος δυνατών συγκεντρώσεων για παρασκευή μικρογαλακτωμάτων.

Στη συνέχεια στο δεύτερο μέρος της μελέτης παρασκευάστηκαν w/o μικρογαλακτώματα προκαθορισμένων αναλογιών ελαίου-γαλακτωματοποιητή-νερού και πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων τους (ιξώδες, φωτεινότητα, παράμετροι χρώματος a και b, συνολικό χρώμα E, θολότητα, Μέση διάμετρος σταγονιδίων, δείκτης πολυδιασποράς και δείκτης σταθερότητας ESI).

Από την επεξεργασία των μετρήσεων προέκυψε ότι όλοι οι παράμετροι που μελετήθηκαν (είδος ελαίου, αναλογία και είδος γαλακτωματοποιητή και αναλογία νερού, επηρέασαν σημαντικά τις ιδιότητες των γαλακτωμάτων. Πιο συγκεκριμένα ως προς το είδος του ελαίου, προέκυψε ότι τα γαλακτώματα που είχαν ως βάση το ηλιέλαιο και το βαμβακέλαιο δεν διαφοροποιήθηκαν ως προς τις μελετούμενες ιδιότητες. Αντιθέτως το πυρηνέλαιο οδήγησε σε γαλακτώματα με άριστη σταθερότητα (ESI%), χαμηλότερη θολότητα, υψηλότερο ιξώδες, μεγαλύτερες τιμές της παραμέτρου χρώματος b, μεγαλύτερες αρνητικές τιμές της παραμέτρου a, και μεγαλύτερες τιμές χρώματος E.

Ως προς το είδος του γαλακτωματοποιητή, ο Tween 40 εμφάνισε τα καλύτερα αποτελέσματα δίνοντας γαλακτώματα με υψηλό δείκτη σταθερότητας (ESI%), χαμηλή μέση διάμετρο σταγονιδίων, χαμηλό δείκτη πολυδιασποράς, χαμηλή θολότητα, υψηλό ιξώδες και υψηλή φωτεινότητα. Οι γαλακτωματοποιητές Tween 20 και Span 20 δεν ήταν αντίστοιχα αποτελεσματικοί, λειτουργώντας θετικά σε κάποιες ιδιότητες των γαλακτωμάτων και σε άλλες αρνητικά. Από τις αναλογίες γαλακτωματοποιητή που μελετήθηκαν προέκυψε ότι οι αναλογίες 4 και 6% w/w λειτούργησαν παρόμοια και με καλύτερο τρόπο από την αναλογία 2% w/w οδηγώντας σε γαλακτώματα με υψηλό δείκτη σταθερότητας (ESI%), χαμηλή μέση διάμετρο σταγονιδίων, χαμηλό δείκτη πολυδιασποράς, χαμηλή θολότητα, υψηλό ιξώδες, υψηλή φωτεινότητα και υψηλή τιμή χρώματος.

Τέλος ως προς τις αναλογίες του νερού που δοκιμάστηκαν προέκυψε ότι η προσθήκη 1% w/w νερό στα γαλακτώματα λειτούργησε πιο θετικά από την προσθήκη 2% w/w σε όλες τις ιδιότητες που μελετήθηκαν πλην του δείκτη σταθερότητας των γαλακτωμάτων.

Επομένως συνοπτικά μπορεί να προκύψει ότι τα μικρογαλακτώματα που παρασκευάστηκαν με βάση το πυρηνέλαιο και το γαλακτωματοποιητή Tween 40 εμφάνισαν τις καλύτερες ιδιότητες.

Από τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε εξήχθησαν αρκετά χρήσιμα συμπεράσματα ως προς τη δυνατότητα παρασκευής και τον προσδιορισμό των φυσικών ιδιοτήτων w/o μικρογαλακτωμάτων με βάση τα φυτικά έλαια πυρηνέλαιο, βαμβακέλαιο και ηλιέλαιο χωρίς την προσθήκη συνεπιφανειοδραστικής ουσίας.



Εποικοδομητική θα ήταν εκτενέστερη έρευνα, προκειμένου να εξεταστούν και άλλα φυτικά λιπαρά ως βάση των γαλακτωμάτων ή και άλλοι γαλακτωματοποιητές. Επίσης ενδιαφέρον θα είχε η διαλυτοποίηση λειτουργικών, βιο-δραστικών ουσιών στην υδατική φάση των γαλακτωμάτων καθώς και η ενσωμάτωση των γαλακτωμάτων αυτών σε πρότυπα συστήματα τροφίμων.



# Βιβλιογραφία

1. Ν.Θ. Ρακιντζής (2007), Φυσικοχημεία, Εκδόσεις Παπασωτηρίου
2. Paul C.Hiemenz (1997). Principles of Colloid and Surface Chemistry, pp 18-22
3. Γ. Σ. Καραϊσκάκης (2002), Φυσικοχημεία, Εκδόσεις Σ.Π.Σραυλός.
4. Garti N. (1997). Double emulsions- scope, limitations and new achievements. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 123-124, 233-246.
5. Garti N. and Bisperink C. (1998). Double emulsions: progress and applications. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 3, 657-667
6. Benichou A., Aserin A. and Garti N. (2004). Double emulsions stabilized with hybrids of natural polymers for entrapment and slow release of active matters. Advances in Colloid and Interface Science, 108-109, 29-41.
7. Dickinson, E., Tanai, S. (1992). Temperature dependence of the competitive displacement of protein from the emulsion droplet surface by surfactants. *Food Hydrocolloids*, **6**, 163.
8. Dickinson, E. (1992). *Introduction to Food Colloids*, Oxford University Press, Oxford, UK.
9. Hunter, R.J. (1989). *Foundations of Colloid Science*, Vol. 2, Oxford University Press, Oxford, UK.
10. Friberg, S.E., Larsson, K. (1997). *Food Emulsions*, 3rd ed., Marcel Dekker, New York, NY.
11. Dickinson, E., Stainsby, G. (1982). *Colloids in Foods*, Elsevier, London, UK.
12. Walstra, P. (1996a). Emulsion stability, in *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Vol. 4, Becher, P., Ed., Marcel Dekker, New York, NY, Chap. 1.
13. Robins, M.M., Hibberd, D.J. (1998). Emulsion flocculation and creaming, in *Modern Aspects of Emulsion Science*, Binks, B.P., Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, Chap. 4.
14. Hiemenz, P.C., Rajagopalan, R. (1997). *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 3rd ed., Marcel Dekker, New York, NY.

15. Das, A.K., Ghosh, P.K. (1990). Concentrated emulsions—investigation of polydispersity and droplet distortion and their effect on volume fraction and interfacial area. *Langmuir*, **6**, 1668.
16. Walstra, P. (2003a). *Physical Chemistry of Foods*, Marcel Dekker, New York, NY.
17. Bremer, L.G.B. (1992). *Fractal aggregation in relation to formation and properties of particle gels*, Ph.D. Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.
18. Bremer, L.G.B., Bijsterbosch, B.H., Walstra, P., van Vliet, T. (1993). Formation, properties and fractal structure of particle gels. *Advances in Colloid and Interface Science*, **46**, 117.
19. Walstra, P. (1996b). Disperse systems: Basic considerations, in *Food Chemistry*, 3rd ed., Fennema, O.R., Ed., Marcel Dekker, New York, NY, Chap. 3.
20. Pinfield, V.J., Dickinson, E., Povey, M.J.W. (1997). Modeling of combined creaming and flocculation in emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **186**, 80.
21. Chanamai, R., McClements, D.J. (2000b). Creaming stability of flocculated monodisperse oil-in-water emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **225**, 214.
22. McClements, D.J., Decker, E.A. (2000). Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: Impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. *Journal of Food Science*, **65**, 1270.
23. Walstra, P. (1987). Fat crystallization, in *Food Structure and Behaviour*, Blanshard, J.M.V., Lillford, P., Eds., Academic Press, London, UK, Chap. 5.
24. Myers, D. (1988). *Surfactant Science Technology*, VCH Publishers, Weinheim, Germany.
25. Hasenhuettl, G.L (1997a). Overview of food emulsifiers, in *Food Emulsifiers and Their Applications*, Hasenhuettl, G.L., Hartel, R.W., Eds., Chapman & Hall, New York, NY, Chap. 1.
26. Lindman, B. (2001). Physico-chemical properties of surfactants, in *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, Vol. 1, Holmberg, K., Ed., John Wiley & Sons, Chichester, England, Chap. 19.

27. Faergemand, M., Krog, N. (2003). Using emulsifiers to improve food texture, in *Texture in Foods, Volume 1: Semi-Solid Foods*, McKenna, B.M., Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, Chap. 10.
28. Krog, N.J., Sparso, F.V. (2004). Food Emulsifiers: Their chemical and physical properties, in *Food Emulsions*, 4th ed., Friberg, S., Larsson, K., Sjoblom, J., Eds., Marcel Dekker, New York, NY, Chap. 2.
29. Hasenthuetl, G.L. (1997b). Analysis of food emulsifiers, in *Food Emulsifiers and Their Applications*, Hasenhuettl, G.L., Hartel, R.W., Eds., Chapman & Hall, New York, NY, Chap. 3.
30. Jönsson, B., Lindman, B., Holmberg, K., Kronberg, B. (1998). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Sons, Chichester, UK.
31. Hartel, R.W. (2001). *Crystallization in Foods*, Aspen Publishers, Gaithersburg, MD.
32. Larsson, K. (2004). Molecular organization in lipids and emulsions, in *Food Emulsions*, 4th ed., Friberg, S., Larsson, K., Sjoblom, J., Eds., Marcel Dekker, New York, NY, Chap. 3.
33. Israelachvili, J.N. (1992). *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, UK.
34. Evans, D.F., Wennerstrom, H. (1994). *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, VCH Publishers, New York, NY.
35. Stig E. Friberg, Kare Larsson, Johan Sjoblom (2004), «Food Emulsions», 4<sup>th</sup> Edition, Marcel Dekker, Inc. 270 Madison Avenue, New York, NY 10016,
36. A. Larry Branen, P. Michael Davidson, Seppo Salminen, John H. (2002), Thorngate III, «Food Additives», 2<sup>nd</sup> Edition, Marcel Dekker, Inc. 270 Madison Avenue, New York, NY 10016,
37. Langevin, D. (1986) Microemulsions and liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **138**, 259–305.
38. Kahlweit, M., Strey, R., Firman, P., Haase, D., Jen, J. and Schomäcker, R. (1988) General patterns of the phase behavior of mixtures of H<sub>2</sub>O, nonpolar solvents, amphiphiles, and electrolytes. 1. *Langmuir*, **4**, 499.

39. Sottmann, T., Kluge, K., Strey, R., Reimer, J. and Söderman, O. (2002) General patterns of the phase behavior of mixtures of H<sub>2</sub>O, alkanes, alkyl glucosides, and cosurfactants. *Langmuir*, **18**, 3058–3067.
40. Billman, J.F. and Kaler, E.W. (1990) Structure and phase-behavior in 5-component microemulsions. *Langmuir*, **6**, 611–620.
41. T.G. Mason, J. N. Wilking, K. Meleson, C. B. Chang and S. M. Graves (2006) Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties, *Journal of Physics: Condensed Matter*.
42. Hansen F K and Ugelstad J 1979 Particle nucleation in emulsion polymerization: 4. Nucleation in monomer droplets *J. Polym. Sci. A* **17** 3069
43. Richard D. O'Brien, «Fats and Oils: formulating and processing for applications», 2<sup>nd</sup> Edition, CRC Press LLC, 2000 N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida 33431, 2003.
44. Owen R. Fennema, «Food Chemistry», Marcel Dekker, Inc., New York, c1996.
45. Κυριτσάκης, Α. (1992). Λίπη : Λίπη και Έλαια, Εκδόσεις ΟΕΔΒ, Αθήνα 1997
  46. Μπόσκος, Δ. (1997). Λίπη Έλαια και άλλα Λιπίδια : Χημεία Τροφίμων, Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη σελ.125-129, 136-143, 144-146.
47. Casimir C. Akoh, David B. Min, «Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology», 2<sup>nd</sup> Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2002.
48. Clyde E. Stauffer, «Fats and Oils», St. Paul, MN., Eagan Press, c1996.
49. Y. H. Hui, «Bailey's industrial oil and fat products», Vol. 2, John Wiley & Sons, New York, c1996.
50. Zdzislaw E. Sikorski, Anna Kolakowska, «Chemical and Functional Properties of Food Lipids», CRC Press LLC, 2000 N.W Corporate Blvd., Boca Raton, Florida 33431, 2003.
51. Y.H, Hui, Marcus Karel, Pieter Walstra, John R. Whiaker, «Fat crystal network», Marcel Dekker, New York, 2005
52. Toshimaro Sone, «Consistency of Foodstuffs», D.Reidel, Holland, 1971.
53. M. Anandha Rao, «Rheology of Fluid Semisolid Foods», Aspen Publishers, Gaithersburg, Maryland, 1999.
54. H. G. Muller, «An introduction to Food Rheology», Heineman, London, 1973.







# Παράρτημα

➤ Στατιστική επεξεργασία των ιδιοτήτων των γαλακτωμάτων με ANOVA με τη βοήθεια του προγράμματος STATISTICA 7

- **ESI**

**Πίνακας Π.1**

*Αποτελέσματα Ανονα για τον δείκτη ESI*

EFFECT	SS	Degrees of Freedom	MS	F	p
Intercept	367702,5	1	367702,5	2702,211	0,000000
oil	8254,6	2	4127,3	30,331	0,000000
water ratio	824,5	1	824,5	6,059	0,017647
emulsifier	1276,0	2	638,0	4,689	0,014022
emulsifier ratio	21,0	2	10,5	0,077	0,926015
Error	6259,4	46	136,1		

**Πίνακας Π.1.1**

*Αποτελέσματα Duncan test για τον δείκτη ESI ως προς το είδος του λαδιού*

cell no	oil	ESI	1	2
1	1	73,4722	****	
2	2	74,0833	****	
3	3	100,0000		****

**Πίνακας Π.1.2**

*Αποτελέσματα Duncan test για τον δείκτη ESI ως προς την αναλογία νερού*

cell no	water ratio	ESI	1	2
1	1	78,61111	****	
2	2	86,42593		****

**Πίνακας Π.1.3**

*Αποτελέσματα Duncan test για τον δείκτη ESI ως προς το είδος του γαλακτωματοποιητή*

cell no	emulsifier	ESI	1	2
2	3	75,75000		****
1	2	84,86111	****	
3	1	86,94444	****	

- Turbidity**

**Πίνακας Π.2**

Αποτελέσματα Άνονα για το δείκτη Turbidity

EFFECT	SS	Degrees of Freedom	MS	F	p
Intercept	41675162	1	41675162	255,6489	0,000000
oil	1162643	2	581322	3,5660	0,036327
water ratio	9004567	1	9004567	55,2369	0,000000
emulsifier	4564453	2	2282227	13,9999	0,000018
emulsifier ratio	7468163	2	3734082	22,9061	0,000000
Error	7498791	46	163017		

**Πίνακας Π.2.1**

Αποτελέσματα Duncan test για τον δείκτη Turbidity ως προς το είδος του ελαίου

cell no	oil	turbidity	1	2
3	3	695,944	****	
2	2	884,333	****	****
1	1	1055,222		****

**Πίνακας Π.2.2**

Αποτελέσματα Duncan test για τον δείκτη Turbidity ως προς την αναλογία νερού

cell no	water ratio	turbidity	1	2
1	1	470,148	****	
2	2	1286,852		****

**Πίνακας Π.2.3**

Αποτελέσματα Duncan test για τον δείκτη Turbidity ως προς το είδος του γαλακτωματοποιητή

cell no	emulsifier	turbidity	1	2	3
2	2	539,000	****		
1	1	847,389		****	
3	3	1249,111			****

**Πίνακας Π.2.4**

Αποτελέσματα Duncan test για τον δείκτη Turbidity ως προς την αναλογία του γαλακτωματοποιητή

cell no	emulsifier ratio	turbidity	1	2	3
3	3	483,056	****		
2	2	775,944		****	
1	1	1376,500			****

- L

**Πίνακας Π.3**

Αποτελέσματα Ανονα για την τιμή L του χρωματόμετρου

EFFECT	SS	Degrees of Freedom	MS	F	p
Intercept	134203,2	1	134203,2	34541,14	0,000000
oil	231,4	2	115,7	29,78	0,000000
water ratio	95,3	1	95,3	24,53	0,000010
emulsifier	72,6	2	36,3	9,34	0,000394
emulsifier ratio	115,8	2	57,9	14,90	0,000010
Error	178,7	46	3,9		

**Πίνακας Π.3.1**

Αποτελέσματα Duncan test για την τιμή L του χρωματόμετρου ως προς το είδος του λαδιού

cell no	oil	L	1	2
3	3	47,00000		****
1	1	50,70611	****	
2	2	51,85056	****	

**Πίνακας Π.3.2**

Αποτελέσματα Duncan test για την τιμή L του χρωματόμετρου ως προς την αναλογία του νερού

cell no	water ratio	L	1	2
2	2	48,52370	****	
1	1	51,18074		****

**Πίνακας Π.3.3**

Αποτελέσματα Duncan test για την τιμή L του χρωματόμετρου ως προς το είδος του γαλακτωματοποιητή

cell no	emulsifier	L	1	2
3	3	48,38722		****
1	1	49,94722	****	
2	2	51,22222	****	

**Πίνακας Π.3.4**

Αποτελέσματα Duncan test για την τιμή L του χρωματόμετρου ως προς την αναλογία του γαλακτωματοποιητή

cell no	emulsifier ratio	L	1	2
1	1	47,92278		****
2	2	50,16611	****	
3	3	51,46778	****	

- a

**Πίνακας Π.4**

*Αποτελέσματα Ανονα για την τιμή a του χρωματόμετρου*

EFFECT	SS	Degrees of Freedom	MS	F	p
Intercept	190,4442	1	190,4442	418,4979	0,000000
oil	108,1668	2	54,0834	118,8473	0,000000
water ratio	4,9021	1	4,9021	10,7723	0,001971
emulsifier	0,5771	2	0,2886	0,6341	0,534985
emulsifier ratio	1,6893	2	0,8446	1,8561	0,167800
Error	20,9330	46	0,4551		

**Πίνακας Π.4.1**

*Αποτελέσματα Duncan test για την τιμή a του χρωματόμετρου ως προς το είδος του ελαίου*

cell no	oil	a	1	2
3	3	-3,87889		****
2	1	-0,92056	****	
1	2	-0,83444	****	

**Πίνακας Π.4.2**

*Αποτελέσματα Duncan test για την τιμή a του χρωματόμετρου ως προς την αναλογία νερού*

cell no	water ratio	a	1	2
1	1	-2,17926	****	
2	2	-1,57667		****

- **b**

**Πίνακας Π.5**

*Αποτελέσματα Ανονα για την τιμή b του χρωματόμετρου*

EFFECT	SS	Degrees of Freedom	MS	F	p
<b>Intercept</b>	385,7620	1	385,7620	83,97807	0,000000
<b>oil</b>	334,6176	2	167,3088	36,42212	0,000000
<b>water ratio</b>	31,2056	1	31,2056	6,79327	0,012291
<b>emulsifier</b>	6,3024	2	3,1512	0,68600	0,508664
<b>emulsifier ratio</b>	11,8820	2	5,9410	1,29332	0,284145
<b>Error</b>	211,3058	46	4,5936		

**Πίνακας Π.5.1**

*Αποτελέσματα Duncan test για την τιμή b του χρωματόμετρου ως προς το είδος του ελαίου*

cell no	oil	b	1	2
<b>2</b>	2	0,823889	****	
<b>1</b>	1	1,002778	****	
<b>3</b>	3	6,191667		****

**Πίνακας Π.5.2**

*Αποτελέσματα Duncan test για την τιμή b του χρωματόμετρου ως προς την αναλογία νερού*

cell no	water ratio	b	1	2
<b>2</b>	2	1,912593	****	
<b>1</b>	1	3,432963		****

- E

**Πίνακας Π.6**

*Αποτελέσματα Ανονα για το δείκτη E (χρώμα)*

EFFECT	SS	Degrees of Freedom	MS	F	p
Intercept	135557,1	1	135557,1	36437,09	0,000000
oil	170,4	2	85,2	22,90	0,000000
water ratio	107,7	1	107,7	28,94	0,000002
emulsifier	77,8	2	38,9	10,46	0,000180
emulsifier ratio	120,7	2	60,4	16,22	0,000005
Error	171,1	46	3,7		

**Πίνακας Π.6.1**

*Αποτελέσματα Duncan test για το δείκτη E ως προς το είδος του ελαίου*

cell no	oil	E	1	2
3	3	47,67493		****
1	1	50,75972	****	
2	2	51,87451	****	

**Πίνακας Π.6.2**

*Αποτελέσματα Duncan test για το δείκτη E ως προς την αναλογία νερού*

cell no	water ratio	E	1	2
2	2	48,69112	****	
1	1	51,51498		****

**Πίνακας Π.6.3**

*Αποτελέσματα Duncan test για το δείκτη E ως προς το είδος του γαλακτωματοποιητή*

cell no	emulsifier	E	1	2	3
3	3	48,59597	****		
1	1	50,17909		****	
2	2	51,53410			****

**Πίνακας Π.6.4**

*Αποτελέσματα Duncan test για το δείκτη E ως προς την αναλογία του γαλακτωματοποιητή*

cell no	emulsifier ratio	E	1	2	3
1	1	48,14049	****		
2	2	50,40283		****	
3	3	51,76584			****

- **Viscosity**

**Πίνακας Π.7**

*Αποτελέσματα Ανονα για το δείκτη Viscosity*

EFFECT	SS	Degrees of Freedom	MS	F	p
<b>Intercept</b>	155966,4	1	155966,4	2046,361	0,000000
<b>oil</b>	13374,6	2	6687,3	87,741	0,000000
<b>water ratio</b>	6,3	1	6,3	0,083	0,774359
<b>emulsifier</b>	679,4	2	339,7	4,457	0,017011
<b>emulsifier ratio</b>	126,3	2	63,2	0,829	0,443037
<b>Error</b>	3506,0	46	76,2		

**Πίνακας Π.7.1**

*Αποτελέσματα Duncan test για το δείκτη Viscosity ως προς το είδος του ελαίου*

cell no	oil	viscosity	1	2
<b>1</b>	1	40,50000	****	
<b>2</b>	2	44,87222	****	
<b>3</b>	3	75,85556		****

**Πίνακας Π.7.2**

*Αποτελέσματα Duncan test για το δείκτη Viscosity ως προς το είδος του γαλακτωματοποιητή*

cell no	emulsifier	viscosity	1	2
<b>1</b>	1	50,07222	****	
<b>2</b>	2	52,61667	****	
<b>3</b>	3	58,53889		****

- **Mean diameter**

EFFECT	SS	Degrees of Freedom	MS	F	p
Intercept	3344469	1	3344469	220,5592	0,000000
oil	11648	2	5824	0,3841	0,683247
water ratio	480496	1	480496	31,6875	0,000001
emulsifier	298719	2	149359	9,8499	0,000275
emulsifier ratio	285844	2	142922	9,4253	0,000371
Error	697525	46	15164		

**Πίνακας Π.8.1**

Αποτελέσματα Duncan test για το δείκτη «μέση διάμετρος» ως προς την αναλογία νερού

cell no	water ratio	mean diameter	1	2
1	1	154,5370	****	
2	2	343,1963		****

**Πίνακας Π.8.2**

Αποτελέσματα Duncan test για το δείκτη «μέση διάμετρος» ως προς το είδος του γαλακτωματοποιητή

cell no	emulsifier	mean diameter	1	2
1	1	190,0500	****	
2	2	202,7556	****	
3	3	353,7944		****

**Πίνακας Π.8.3**

Αποτελέσματα Duncan test για το δείκτη «μέση διάμετρος» ως προς την αναλογία του γαλακτωματοποιητή

cell no	emulsifier ratio	mean diameter	1	2
3	3	175,5222	****	
2	2	223,0444	****	
1	1	348,0333		****



- **PDI**

**Πίνακας Π.9**

*Αποτελέσματα Ανονα για το δείκτη PDI (δείκτης πολυδιασποράς)*

EFFECT	SS	Degrees of Freedom	MS	F	p
Intercept	10,26431	1	10,26431	197,0767	0,000000
oil	0,02212	2	0,01106	0,2123	0,809475
water ratio	1,94295	1	1,94295	37,3049	0,000000
emulsifier	0,77346	2	0,38673	7,4253	0,001604
emulsifier ratio	1,21342	2	0,60671	11,6490	0,000081
Error	2,39581	46	0,05208		

**Πίνακας Π.9.1**

*Αποτελέσματα Duncan test για το δείκτη PDI ως προς την αναλογία νερού*

cell no	water ratio	PDI	1	2
1	1	0,246296	****	
2	2	0,625667		****

**Πίνακας Π.9.2**

*Αποτελέσματα Duncan test για το δείκτη PDI ως προς το είδος του γαλακτωματοποιητή*

cell no	emulsifier	PDI	1	2
2	2	0,293889	****	
1	1	0,427389	****	
3	3	0,586667		****

**Πίνακας Π.9.3**

*Αποτελέσματα Duncan test για το δείκτη PDI ως προς την αναλογία του γαλακτωματοποιητή*

cell no	emulsifier ratio	PDI	1	2
3	3	0,282556	****	
2	2	0,386000	****	
1	1	0,639389		****





