



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας IV: Σύνθεση & Ανάπτυξη
Βιομηχανικών Διαδικασιών
Εργαστήριο Χημείας & Τεχνολογίας Τροφίμων

*Μελέτη των τεχνολογικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων
και της κρυστάλλωσης της λακτόζης κατά τις
επεξεργασίες αξιοποίησης παραπροϊόντων της
γαλακτοβιομηχανίας*



Χριστίνα Χαϊδά

Επιβλέπων Καθηγητής: Πέτρος Ταούκης
Αθήνα, Φεβρουάριος 2021

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το γάλα αποτελεί βασική πηγή τροφής για τον άνθρωπο. Τα τελευταία χρόνια όμως, εγείρονται πολλές οικολογικές ανησυχίες σχετικά με τα απόβλητα που προκύπτουν από τη συνεχώς αυξανόμενη παραγωγική διαδικασία γαλακτοκομικών προϊόντων. Εξετάζονται εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισης των αποβλήτων αυτών και πιο συγκεκριμένα του όξινου και του γλυκού ορού που προκύπτουν από την παραγωγή γιαουρτιού και τυριού αντίστοιχα. Και οι δύο τύποι ορού περιέχουν χρήσιμα συστατικά, αλλά κυρίως περιέχουν λακτόζη. Έχει παρατηρηθεί ότι η κρυστάλλωση της λακτόζης που περιέχουν οι οροί, αν και απαιτείται για την παραλαβή της λακτόζης από αυτούς, μπορεί να αποτελέσει πρόβλημα και να δράσει παρεμποδιστικά για τη δημιουργία προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι, η μελέτη του φαινομένου κρυστάλλωσης της λακτόζης μέσω δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Για να πραγματοποιηθεί η μελέτη της επίδρασης του γαλακτικού οξέος και των πρωτεϊνών στην κρυστάλλωση της λακτόζης, έγινε αρχικά χημική ανάλυση των συστατικών που περιέχονται στους διάφορους τύπους ορού (όξινο και γλυκός ορός από αγελαδινό και κατσικίσιο γάλα).

Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε ο χημικός χαρακτηρισμός του όξινου και γλυκού ορού από αγελαδινό και κατσικίσιο γάλα, αναλύοντας διάφορα συστατικά τους. Βρέθηκε ότι ο όξινο ορός από αγελαδινό γάλα με pH στους 30 °C ίσο με 4,607 ($\pm 0,034$), περιέχει 5,504% w/w ($\pm 0,030$) ολικά στερεά και τέφρα ίση με 0,7627% w/w ($\pm 0,0135$). Η αλατότητά του προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Mohr και προέκυψε ίση με 0,070% w/v ($\pm 0,004$). Κατά τη χημική ανάλυση του όξινου ορού μετρήθηκαν επίσης τα θεϊκά ιόντα και το γαλακτικό οξύ με τη μέθοδο της νεφελομετρίας και φασματοφωτομετρίας, αντίστοιχα. Προέκυψε ότι περιέχονται 0,126 g/L ($\pm 0,020$) SO_4^{2-} και 1,37 g/L ($\pm 0,051$) γαλακτικό οξύ. Επίσης, μετρήθηκαν τα λιπαρά οξέα που περιέχει και βρέθηκαν ίσα με 0,037 g/L ($\pm 0,009$). Κατά τη χημική ανάλυση του όξινου ορού από κατσικίσιο γάλα μετρήθηκαν επίσης τα θεϊκά ιόντα και το γαλακτικό οξύ και βρέθηκαν ίσα με 0,0226 g/L ($\pm 0,026$) και 2,41 g/L ($\pm 0,001$), αντίστοιχα. Επίσης, πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση του γλυκού ορού από κατσικίσιο γάλα και βρέθηκε ότι έχει pH στους 30°C ίσο με 6,243 ($\pm 0,007$), περιέχει 7,349% w/v ($\pm 0,140$) ολικά στερεά και η τέφρα ίση με 0,4489% w/w ($\pm 0,0960$). Η αλατότητά του μέσω της μεθόδου Mohr προέκυψε ίση με 0,063% w/v ($\pm 0,004$). Κατά τη χημική ανάλυση του γλυκού ορού από κατσικίσιο γάλα μετρήθηκαν επίσης τα θεϊκά ιόντα και το γαλακτικό οξύ και βρέθηκαν ίσα με 0,258 g/L ($\pm 0,041$) και 0,578 g/L ($\pm 0,003$), αντίστοιχα. Οι περιεχόμενες πρωτεΐνες προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Kjeldhal, όπου το ποσοστό τους βρέθηκε ίσο με 7,960 % w/w ($\pm 0,56$). Τέλος, κατά τη χημική ανάλυση του γλυκού ορού από αγελαδινό γάλα μετρήθηκαν επίσης τα θεϊκά ιόντα και το γαλακτικό οξύ και βρέθηκαν ίσα με 0,337 g/L ($\pm 0,038$) και 0,166 g/L ($\pm 0,013$), αντίστοιχα.

Σε επόμενο στάδιο, με βάση τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των ορών, για τη μελέτη του φαινομένου κρυστάλλωσης της λακτόζης πραγματοποιήθηκαν 4 κύκλοι πειραματικών μετρήσεων σε θερμοκρασίες 20-50 °C, για μίγματα λακτόζης - (0-20) % w/w γαλακτικού οξέος και λακτόζης- (0-20) % w/w πρωτεΐνης επί τη βάση της λακτόζης αντίστοιχα, σε περιβάλλον αποθήκευσης 10 διαφορετικών ενεργότητων και κατασκευάστηκαν οι δυναμικές καμπύλες ρόφησης νερού. Επιπλέον, μελετήθηκαν μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης μίγματα λακτόζης- (0-5)% w/w γαλακτικό οξύ, λακτόζης - 10% w/w γαλακτικού οξέος και λακτόζης - 10% w/w πρωτεΐνης, αποθηκευμένα σε περιβάλλον ενεργότητας 0,23, 0,43 και 0,54, σε θερμοκρασίες 20 και 30 °C για διάστημα 4 ημερών. Τέλος, μελετήθηκαν και με τις 2 μεθόδους δείγματα αφυδατωμένου όξινου και γλυκού ορού από αγελαδινό και κατσικίσιο γάλα σε θερμοκρασίες 20 και 30 °C.

Συμπερασματικά, προέκυψε και επιβεβαιώθηκε και από τις 2 μεθόδους, ότι η αύξηση της συγκέντρωσης, τόσο του γαλακτικού οξέος, όσο και της πρωτεΐνης, αλλά και η αύξηση στη θερμοκρασία οδήγησαν σε επιτάχυνση του φαινομένου της κρυστάλλωσης της λακτόζης. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι αυξανόμενης της ενεργότητας αποθήκευσης των δειγμάτων, η κρυστάλλωση της λακτόζης πραγματοποιούταν πιο γρήγορα. Όσον αφορά στα δείγματα των ορών καμία μελέτη δεν έδωσε επαρκή στοιχεία για την κρυστάλλωση της περιεχόμενης λακτόζης. Έτσι, η επανάληψη των διεξαχθέντων πειραμάτων, με μεγαλύτερη συχνότητα μετρήσεων, μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων γαλακτικού οξέος και πρωτεϊνών και ενεργοτήτων αποθήκευσης, καθώς και η μελέτη της μικροδομής των σχηματιζόμενων κρυστάλλων λακτόζης παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για μελλοντική έρευνα. Ακόμη, η μελέτη της επίδρασης κι άλλων συστατικών που περιέχονται στους ορούς, στην κρυστάλλωση της λακτόζης, έχει ενδιαφέρον. Τέλος, η απομόνωση και αξιοποίηση των πρωτεϊνών που περιέχονται στο γλυκό ορό, με στόχο την παραγωγή ενός πρωτεϊνούχου συμπυκνώματος σε συνδυασμό με τους γαλακτοολιγοσακχαρίτες, μπορεί να είναι ένας μελλοντικός στόχος για την παρασκευή ενός συμπλήρωματος με υψηλή θρεπτική και πρεβιοτική αξία.

Study of the technological and physicochemical properties and crystallization of lactose during the processing of by-products of the dairy industry

Milk is a very important source of food for humans. Over recent years, however, many ecological concerns have been raised about the waste arising from the increasing dairy production process. Alternative ways of managing this waste are considered, and more specifically of the acid and sweet whey, resulting from the production of yogurt and cheese respectively. Both types of wheys contain useful ingredients, but mainly contain lactose. It has been observed that the crystallization of the lactose contained in the wheys, although required for the uptake of lactose from them, can be a problem and act as a deterrent to the creation of high value-added products.

The purpose of this diploma thesis was the study of the physicochemical properties of acid and sweet whey, as well as the phenomenon of crystallization of lactose through the construction of sorption isotherms and differential scanning calorimetry. In order to study the effect of lactic acid and proteins on the crystallization of lactose, a chemical analysis of the components contained in the different types of wheys (acid and sweet whey from cow's and goat's milk) was firstly performed.

Initially, a complete chemical characterization of the acid and sweet whey from cow's and goat's milk was performed by analyzing its various constituents. It was found that acid whey from cow's milk has pH at 30 °C equal to 4.607 (± 0.034), contains 5.504% w/w (± 0.030) total solids and ash equal to 0.7627% w/w (± 0.0135). The salinity of acid whey was determined by the Mohr method and obtained equal to 0.070% w/v (± 0.004). During the chemical analysis of the acid whey, the sulphates and lactic acid were also measured by the method of nephelometry and spectrophotometry, respectively. It was found that acid whey contains 0.126 g/L (± 0.020) SO_4^{2-} and 1.37 g/L (± 0.051) lactic acid. Additionally, the fatty acids it contained were measured and found to be equal to 0.037 g/L (± 0.009). During the chemical analysis of acid whey of goat's milk, the sulphates and lactic acid were also measured and found to be equal to 0.0226 g/L (± 0.026) and 2.41 g/L (± 0.001), respectively. Also, sweet whey of goat's milk was found to have a pH of 30 °C equal to 6.243 (± 0.007), containing 7.349% w/v (± 0.140) total solids and ash equal to 0.4489% w/w (± 0.0960). Its salinity measured also by the Mohr method was equal to 0.063% w/v (± 0.004). The sulphates and lactic acid were also measured and found to be equal to 0.258 g/L (± 0.041) and 0.578 g/L (± 0.003), respectively. The protein content was determined by the Kjeldhal method and was found equal to be equal to 7.960% w/w (± 0.56). Finally, during the chemical analysis of sweet whey from cow's milk, the sulphates and lactic acid were also measured and found to be equal to 0.337 g/L (± 0.038) and 0.166 g/L (0.013), respectively.

In the second part of this study, based on the results of the chemical analysis of the wheys, 4 experimental cycles of measurements were carried out at temperatures of 20-50 °C, for mixtures containing lactose - (0-20) % w / w lactic acid and lactose- (0-20) % w / w

protein on the basis of lactose, in a storage of 10 different water activities and then isotherm sorption graphs were constructed. In addition, a study through differential scanning calorimetry, of mixtures consisting of lactose - (0-5) % w/w lactic acid, lactose - 10% w/w lactic acid and lactose - 10% w / w protein were performed stored in water activities 0.23, 0.43 and 0.54 at temperatures of 20 and 30 ° C for 4 days. Finally, samples of acid and sweet whey from cow's and goat's milk at temperatures of 20 and 30 ° C were studied by both methods.

In conclusion, it was obtained and confirmed by both methods that the increase at the concentration of lactic acid and protein, as well as the increase at the temperature, led to an acceleration of the crystallization of lactose. In addition, it was found that increasing the water activity, the crystallization of lactose was faster. In the case of whey samples, none of the methods provided sufficient evidence for the crystallization of lactose. As a result, the repetition of the process of the performed experiments, with a higher frequency of measurements, a wider range of lactic acid's and protein's concentrations and water activities, as well as the study of the microstructure of the formed lactose crystals are of particular interest for future research on lactose crystallization. Furthermore, the study of the effect of other components contained in wheys, on the crystallization of lactose is considered necessary. Finally, the isolation and utilization of proteins contained in sweet whey, with the aim of producing a protein concentrate in combination with galactooligosaccharides, may be a future goal for the preparation of a supplement with high nutritional and prebiotic value.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Πέτρου Ταούκη κατά τα ακαδημαϊκά έτη 2020-2021.

Στο τέλος αυτής της διαδρομής, θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή Πέτρο Ταούκη για τη δυνατότητα που μου προσέφερε να ασχοληθώ με ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα της χημείας και τεχνολογίας τροφίμων, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε να αναλάβω ένα κομμάτι από τα προγράμματα που έχει, καθώς και για την καθοδήγησή του. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω, όπως και τις καθηγήτριες Κωνσταντίνα Τζιά και Βασιλική Ωραιοπούλου, για τις γνώσεις που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια της φοίτησής μου και για τη συμβολή τους στην ανάπτυξη του ενδιαφέροντός μου προς την τεχνολογία τροφίμων.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Υποψήφιο Διδάκτορα Αθανάσιο Λημναίο για την καθοδήγηση, την υποστήριξη και την πολύτιμη βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής και συγγραφής της διπλωματικής μου εργασίας. Ευχαριστώ ακόμα τη Δρ. Μαρία Τσεβδού, τα μέλη ΕΔΙΠ, τους Επιστημονικούς Συνεργάτες, τους Υποψήφιους Διδάκτορες και τους συμφοιτητές μου στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων αλλά και στο Εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών, για τη συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια παραμονής μου στο εργαστήριο.

Φυσικά δε θα είχα καταφέρει τόσα πολλά χωρίς την υποστήριξη από την οικογένειά μου αλλά και από τους αγαπημένους μου φίλους. Ευχαριστώ, λοιπόν, με όλη μου την καρδιά όλα τα κοντινά μου άτομα, που μου συμπαραστάθηκαν στο ταξίδι των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	I
<i>Study of the technological and physicochemical properties and crystallization of lactose during the processing of by-products of the dairy industry.....</i>	III
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	V
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	VI
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ, ΠΙΝΑΚΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	VIII
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
Κεφάλαιο 1^ο: Ορός : Από παραπροϊόν σε χρήσιμο συστατικό.....	3
1.1 Εισαγωγή.....	3
1.2 Τα συστατικά του όξινου και γλυκού ορού.....	5
1.2.1 Λακτόζη	5
1.2.2 Πρωτεΐνες.....	5
1.2.3 Άλατα.....	5
1.2.4 Λίπη	6
1.2.5 Βιταμίνες	6
1.3 Προβλήματα γλυκού και όξινου ορού και αξιοποίησή τους.....	7
Κεφάλαιο 2^ο: Η λακτόζη.....	11
2.1 Εισαγωγή.....	11
2.2 Σημασία και ιδιότητες της λακτόζης	12
2.3 Πηγές παραγωγής λακτόζης	12
2.3.1 Μέθοδοι παραγωγής λακτόζης από τον ορό	13
2.4 Εφαρμογές λακτόζης	16
2.5 Παράγωγα της λακτόζης και εφαρμογές τους	17
2.5.1 Λακτουλόζη και Λακτιτόλη.....	18
2.5.2 Λακτοβιονικό οξύ	18
2.5.3 Ταγατόζη.....	18
2.5.4 Γαλακτοολιγοσακχαρίτες (Galacto-oligo-saccharides, GOS)	19
2.6 Δυσανεξία στη λακτόζη	20
Κεφάλαιο 3^ο: Η κρυστάλλωση της λακτόζης.....	22
3.1 Εισαγωγή.....	22
3.2 Η δομή της λακτόζης.....	22
3.3 Η διαδικασία της κρυστάλλωσης	25
3.3.1 Πυρηνογένεση.....	26

3.3.2 Κρυσταλλική ανάπτυξη.....	27
3.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυστάλλωση της λακτόζης.....	27
3.4.1 Επίδραση του βαθμού υπερκορεσμού	27
3.4.2 Επίδραση της οξύτητας και της αλκαλικότητας.....	28
3.4.3 Επίδραση της θερμοκρασίας	28
3.4.4 Επίδραση της παρουσίας πρόσθετων συστατικών.....	29
3.4.5 Επίδραση της ενεργότητας νερού.....	30
3.5 Κρυστάλλωση: Χρησιμότητα και Προβλήματα	31
3.6 Προηγούμενες Μελέτες.....	33
Κεφάλαιο 4ο: Υλικά και Μέθοδοι.....	36
4.1 Σκοπός.....	36
4.2 Εισαγωγή.....	36
4.3 Υλικά-Αντιδραστήρια	36
4.4 Όργανα-Σκεύη-Συσκευές.....	37
4.5 Χημική ανάλυση ορού	38
4.5.1 Προσδιορισμός Στερεού Υπολείμματος και Τέφρας.....	38
4.5.2 Μέτρηση pH	39
4.5.3 Προεπεξεργασία όξινου και γλυκού ορού	39
4.5.4 Προσδιορισμός Γαλακτικού Οξέος	41
4.5.5 Προσδιορισμός Θεικών Ιόντων	42
4.5.6 Προσδιορισμός Χλωριόντων (Αλατότητας).....	42
4.5.7 Προσδιορισμός Πρωτεϊνών	43
4.5.8 Προσδιορισμός Λιπαρών Οξέων.....	45
4.6 Μελέτη φαινομένου κρυστάλλωσης της λακτόζης.....	46
4.6.1 Καμπύλες ισόθερμης ρόφησης.....	46
4.6.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	49
Κεφάλαιο 5ο: Αποτελέσματα.....	52
5.1 Χημική ανάλυση γλυκού και όξινου ορού.....	52
5.1.1 Στερεό υπόλειμμα, τέφρα και pH	52
5.1.2 Καμπύλη αναφοράς γαλακτικού οξέος.....	53
5.1.2 Καμπύλη αναφοράς θεικών ανιόντων (SO ₄ ²⁻)	53
5.1.3 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης ορών.....	54
5.2 Προσδιορισμός κρυστάλλωσης της λακτόζης μέσω Δυναμικών Καμπυλών ρόφησης νερού πρότυπων μιγμάτων και δειγμάτων ορών.....	55
5.2.1 Δυναμικές καμπύλες ρόφησης νερού ρόφησης για πρότυπα μίγματα λακτόζης-γαλακτικού οξέος	55
5.2.2 Δυναμικές καμπύλες ρόφησης νερού για πρότυπα μίγματα λακτόζης-πρωτεϊνών	67
5.2.3 Δυναμικές καμπύλες ρόφησης νερού για τα δείγματα όξινου και γλυκού ορού	76
5.2.4 Μελέτη της εξάρτησης της ενεργότητας από τη θερμοκρασία	82
5.2.5 Καμπύλες ισόθερμης ρόφησης.....	90
5.3 Προσδιορισμός κρυστάλλωσης της λακτόζης μέσω Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC).....	93
5.3.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης σε καθαρή λακτόζη	93
5.3.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης σε πρότυπα μίγματα λακτόζης-γαλακτικού οξέος	95
5.3.3 Διαφορική θερμιδομετρία Σάρωσης σε πρότυπα μίγματα λακτόζης- πρωτεϊνών ορού.....	100
5.3.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης σε δείγματα όξινου και γλυκού ορού	105
5.3.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης	106
Κεφάλαιο 6ο: Συμπεράσματα.....	111

6.1 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	113
Βιβλιογραφία	115
Παράρτημα	120

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ, ΠΙΝΑΚΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

ΕΙΚΟΝΕΣ

Εικόνα 1: Όγκος παραγωγής γαλακτοκομικών προϊόντων παγκοσμίως για τα έτη 2018 και 2019, ανά κατηγορία (Food And Agriculture Organization Of The United Nations, 2019).....	4
Εικόνα 2 : Η ισορροπία της Παγκόσμιας χρήσης του ορού (Tsakali, Petrotos, Goulas, 2010).....	10
Εικόνα 3 : Μορφές ανωμερών λακτόζης (Harper,1992).....	11
Εικόνα 4: Διάγραμμα διαχείρισης ορού σε βιομηχανική κλίμακα (όπου Υ/Δ: υπερδιήθηση, Α/Ω: αντίστροφη ώσμωση).....	14
Εικόνα 5: Διάγραμμα ροής παραγωγής λακτόζης σε βιομηχανική κλίμακα στη Νέα Ζηλανδία (Kellam).....	15
Εικόνα 6: Παράγωγα της λακτόζης (Yang&Silva,1995).....	17
Εικόνα 7: Μορφή Tomahawk κρυστάλλου της λακτόζης (Jane Selia dos Reis Coimbra, 2009).....	24
Εικόνα 8: Τυπικά σχήματα Tomahawk (αριστερή εικόνα) και πρίσμα (δεξιά εικόνα) μονοϋδρικής α-λακτόζης.....	25
Εικόνα 9: Απεικόνιση σε μικροσκόπιο της δομής της α-μονοϋδρικής λακτόζης (Α) και της β-άνυδρης λακτόζης (Β) (Wong & Hartel 2014).....	25
Εικόνα 10: Κατηγοριοποίηση του μηχανισμού πυρηνογένεσης (Agrawal, 2012).....	26
Εικόνα 11: Στερεό Υπόλειμμα ορού.....	39
Εικόνα 12: Ηλεκτρονικό πεχάμετρο.....	39
Εικόνα 13: Σύστημα συμπύκνωσης ορού.....	40
Εικόνα 14: Εικόνα 14: Φασματοφωτόμετρο UV-Vis.....	41
Εικόνα 15: Σύστημα Kjeldhal.....	44
Εικόνα 16: Συσκευή απόσταξης Kjeldhal.....	44
Εικόνα 17: Ελεγχόμενο περιβάλλον σταθερής σχετικής υγρασίας.....	47
Εικόνα 18: Τυπικό θερμογράφημα DSC.....	50
Εικόνα 19: Πειραματική διάταξη Perkin Elmer DSC 6 και H/Υ.....	51

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1: Τυπική σύσταση γλυκού και όξινου ορού (Fischer, Kleinschmidt, 2015).	7
Πίνακας 2: Περιεκτικότητα σε λακτόζη σε επιλεγμένα γαλακτοκομικά προϊόντα. (Johnson, Conforti, 2003).....	13
Πίνακας 3: Κατάσταση και μορφές λακτόζης (Lisiohadi, 2009).....	23
Πίνακας 4: Φυσικές ιδιότητες της α- και β-λακτόζης (Harper, 1992).	23
Πίνακας 5: Επίδραση πρόσθετων συστατικών στην κρυστάλλωση της λακτόζης (Wong, Hartel, 2014).....	30
Πίνακας 6: Κρίσιμες τιμές περιεχόμενου νερού και σχετικής υγρασίας (Eliasson, 2006).	31
Πίνακας 7: Πίνακας σχετικής υγρασίας ισορροπίας (% ERH).	48
Πίνακας 8: Στερεό υπόλειμμα, τέφρα και τιμή pH όξινου ορού από αγελαδινό γάλα και γλυκού ορού από κατσικίσιο γάλα.	52
Πίνακας 9: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης ορών.....	54
Πίνακας 10: Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και ενθαλπία κρυστάλλωσης για καθαρή λακτόζη.....	106
Πίνακας 11: Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και ενθαλπία κρυστάλλωσης για λακτόζη-5% w/w γαλακτικό οξύ.....	106
Πίνακας 12: Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και ενθαλπία κρυστάλλωσης για λακτόζη-10% w/w γαλακτικό οξύ ($T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$ και 30°C).	107
Πίνακας 13: Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και ενθαλπία κρυστάλλωσης για λακτόζη-10% w/w πρωτεΐνες ορού ($T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$ και 30°C).	107

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Διάγραμμα 1: Καμπύλη αναφοράς γαλακτικού οξέος.....	53
Διάγραμμα 2: Καμπύλη αναφοράς θειικών ανιόντων.....	54
Διάγραμμα 3: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπύλων ρόφησης, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -0% w/w γαλακτικό οξύ στους 20°C	56
Διάγραμμα 4: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπύλων ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -5% w/w γαλακτικό οξύ στους 20°C	56
Διάγραμμα 5: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπύλων ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -10% w/w γαλακτικό οξύ στους 20°C	57
Διάγραμμα 6: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπύλων ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -15% w/w γαλακτικό οξύ στους 20°C	57
Διάγραμμα 7: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπύλων ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -20% w/w γαλακτικό οξύ στους 20°C	58
Διάγραμμα 8: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπύλων ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -0% w/w γαλακτικό οξύ στους 30°C	59
Διάγραμμα 9: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπύλων ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -5% w/w γαλακτικό οξύ στους 30°C	59
Διάγραμμα 10: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπύλων ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -10% w/w γαλακτικό οξύ στους 30°C	60
Διάγραμμα 11: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπύλων ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -15% w/w γαλακτικό οξύ στους 30°C	60

Διάγραμμα 36: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -20% πρωτεΐνες ορού στους 50 °C.....	76
Διάγραμμα 37: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για όξινο ορό από αγελαδινό γάλα στους 20 °C.....	77
Διάγραμμα 38: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για γλυκό ορό από αγελαδινό γάλα στους 20 °C.....	78
Διάγραμμα 39: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για όξινο ορό από κατσικίσιο γάλα στους 20 °C.....	78
Διάγραμμα 40: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα για γλυκό ορό από κατσικίσιο γάλα στους 20°C.....	79
Διάγραμμα 41: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για όξινο ορό από αγελαδινό γάλα στους 30 °C.....	79
Διάγραμμα 42: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για γλυκό ορό από αγελαδινό γάλα στους 30 °C.....	80
Διάγραμμα 43: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για όξινο ορό από κατσικίσιο γάλα στους 30 °C.....	80
Διάγραμμα 44: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για γλυκό ορό από κατσικίσιο γάλα στους 30°C.....	81
Διάγραμμα 45: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για $a_w=0,11$, για τα μίγματα λακτόζης-0%, 10% και 15% w/w γαλακτικό οξύ και θερμοκρασίες 20- 50 °C.....	82
Διάγραμμα 46: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για $a_w=0,43$, για τα μίγματα λακτόζης -0%, 10% και 15% w/w γαλακτικό οξύ και θερμοκρασίες 20- 50 °C.....	83
Διάγραμμα 47: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για $a_w=0,75$, για τα μίγματα λακτόζης -0%, 10% και 15% w/w γαλακτικό οξύ και θερμοκρασίες 20- 50 °C.....	83
Διάγραμμα 48: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για $a_w=0,84$, για τα μίγματα λακτόζης -0%, 10% και 15% w/w γαλακτικό οξύ και θερμοκρασίες 20- 50 °C.....	84
Διάγραμμα 49: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για $a_w=0,11$, για τα μίγματα λακτόζης -0% ,10% και 20% w/w πρωτεΐνες ορού και θερμοκρασίες 20,30,50 °C.....	85
Διάγραμμα 50: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για $a_w=0,43$, για τα μίγματα λακτόζης -0% ,10% και 20% w/w πρωτεΐνες ορού και θερμοκρασίες 20,30,50 °C.....	85
Διάγραμμα 51: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για $a_w=0,75$, για τα μίγματα λακτόζης -0% ,10% και 20% w/w πρωτεΐνες ορού και θερμοκρασίες 20,30,50 °C.....	86
Διάγραμμα 52: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για $a_w=0,84$, για τα μίγματα λακτόζης -0% ,10% και 20% w/w πρωτεΐνες ορού και θερμοκρασίες 20,30,50 °C.....	86
Διάγραμμα 53: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για γλυκό και όξινο ορό από κατσικίσιο γάλα $a_w=0,11$, για 20,30 °C.....	87
Διάγραμμα 54: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για γλυκό και όξινο ορό από αγελαδινό γάλα $a_w=0,11$, για 20,30 °C.....	87
Διάγραμμα 55: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για γλυκό και όξινο ορό από κατσικίσιο γάλα $a_w=0,43$, για 20,30 °C.....	88

Διάγραμμα 56: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για γλυκό και όξινο ορό από αγελαδινό γάλα $a_w=0,43$, για 20,30 °C.....	88
Διάγραμμα 57: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για γλυκό και όξινο ορό από κατσικίσιο γάλα $a_w=0,75$, για 20,30 °C.	88
Διάγραμμα 58: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για γλυκό και όξινο ορό από αγελαδινό γάλα $a_w=0,75$, για 20,30 °C.....	89
Διάγραμμα 59: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για γλυκό και όξινο ορό από κατσικίσιο γάλα $a_w=0,84$, για 20,30 °C.....	89
Διάγραμμα 60: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για γλυκό και όξινο ορό από αγελαδινό γάλα $a_w=0,84$, για 20,30 °C.....	89
Διάγραμμα 61: Καμπύλες ισόθερμης ρόφησης για καθαρή λακτόζη σε θερμοκρασία 20 °C σε χρονικές στιγμές 24, 48, 144 h.....	90
Διάγραμμα 62: Καμπύλες ισόθερμης ρόφησης για μίγμα λακτόζης-10% w/w γαλακτικό οξύ σε θερμοκρασία 20 °C σε χρονικές στιγμές 24, 48, 144 h.	90
Διάγραμμα 63: Καμπύλες ισόθερμης ρόφησης για καθαρή λακτόζη σε θερμοκρασία 30 °C σε χρονικές στιγμές 8, 24, 72 h.	91
Διάγραμμα 64: Καμπύλες ισόθερμης ρόφησης για μίγμα λακτόζης-10 % w/w πρωτεΐνες ορού σε θερμοκρασία 30 °C σε χρονικές στιγμές 8, 24, 72 h.....	92
Διάγραμμα 65: Θερμογραφήματα για καθαρή λακτόζη.....	94
Διάγραμμα 66: Θερμογράφημα για λακτόζη σε κρυσταλλική μορφή.....	94
Διάγραμμα 67: Θερμογράφημα για λακτόζη- 5% w/w γαλακτικό οξύ (0 d αποθήκευσης).....	95
Διάγραμμα 68: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ (0 d αποθήκευσης).....	96
Διάγραμμα 69: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,23 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).....	97
Διάγραμμα 70: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,43 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).....	98
Διάγραμμα 71: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,54 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).....	98
Διάγραμμα 72: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,23 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).....	99
Διάγραμμα 73: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,43 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).....	99
Διάγραμμα 74: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,54 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).....	100
Διάγραμμα 75: Θερμογράφημα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού (0 d αποθήκευσης).....	101
Διάγραμμα 76: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,23 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).	101
Διάγραμμα 77: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,43 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).	102
Διάγραμμα 78: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,54 (1, 2 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).	103
Διάγραμμα 79: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,23 (1, 3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).	104
Διάγραμμα 80: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,43 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).	104

Διάγραμμα 81: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,54 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).....	105
Διάγραμμα 82: Θερμογραφήματα για όξινο (αριστερά) και γλυκό (δεξιά) ορό από αγελαδινό γάλα (0 d αποθήκευσης).....	106
Διάγραμμα 83: Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και θερμότητα κρυστάλλωσης συναρτήσει της συγκέντρωσης γαλακτικού οξέος.....	108
Διάγραμμα 84: Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και θερμότητα κρυστάλλωσης για τα μίγματα λακτόζης-γαλακτικού οξέος συναρτήσει του χρόνου ($T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).....	108
Διάγραμμα 85: Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και θερμότητα κρυστάλλωσης για τα μίγματα λακτόζης- πρωτεΐνες ορού συναρτήσει του χρόνου ($T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).....	108
Διάγραμμα 86: Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και θερμότητα κρυστάλλωσης για τα μίγματα λακτόζης-γαλακτικού οξέος συναρτήσει του χρόνου ($T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).....	109
Διάγραμμα 87: Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και θερμότητα κρυστάλλωσης για τα μίγματα λακτόζης- πρωτεΐνες ορού συναρτήσει του χρόνου ($T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).....	109
Διάγραμμα 88: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,23 (2,4 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).....	120
Διάγραμμα 89: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,43 (2,4 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).....	121
Διάγραμμα 90: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,54 (2 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).....	122
Διάγραμμα 91 : Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,23 (4 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).....	122
Διάγραμμα 92: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,43 (2,4 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).....	123
Διάγραμμα 93: Θερμογράφημα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,23 (2 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).....	124
Διάγραμμα 94: Θερμογράφημα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,43 (2 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).....	124
Διάγραμμα 95: Διάγραμμα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,54 (2 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).....	125
Διάγραμμα 96: Διάγραμμα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,23 (2 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).....	125
Διάγραμμα 97: Διαγράμματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,43 (2 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).....	126
Διάγραμμα 98: Διαγράμματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,54 (2 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).....	126

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το γάλα είναι μια σημαντική τροφή για τον άνθρωπο παρέχοντάς του μια ποικιλία θρεπτικών συστατικών. Το τυρί και το γιαούρτι έχουν καθιερωθεί ως καθημερινά τρόφιμα, συμμετέχοντας όλο και περισσότερο στην παγκόσμια οικονομία. Τα τελευταία χρόνια όμως, εγείρονται πολλές οικολογικές ανησυχίες σχετικά με τα απόβλητα που προκύπτουν από τη συνεχώς αυξανόμενη παραγωγική διαδικασία γαλακτοκομικών προϊόντων. Η διαχείριση των αποβλήτων αυτών αποτελεί μείζον περιβαλλοντικό θέμα, αφού κατά τις διαδικασίες παραγωγής τυριού και γιαουρτιού παράγονται μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων με υψηλό οργανικό φορτίο. Μέχρι πρότινος, ο ορός γιαουρτιού χαρακτηριζόταν ως απόβλητο και αποβαλλόταν στον ωκεανό ή στις εγκαταστάσεις της επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Σήμερα, η μη επεξεργασμένη διάθεση όξινου ορού γιαουρτιού και τυρογάλακτος απαγορεύεται μέσω αυστηρών περιβαλλοντικών κανονισμών, καθώς ο ορός παρουσιάζει υψηλές απαιτήσεις σε Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand-BOD) και Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand-COD), οι οποίες ξεπερνούν τα 35000 ppm και τα 60000 ppm, αντίστοιχα. Ως αποτέλεσμα, η απόρριψη των ορών στο περιβάλλον επηρεάζει τη φυσική και χημική σύνθεση του εδάφους κι έτσι μειώνεται η απόδοση της ευφορίας του. Ακόμη, η απόρριψη τους σε ρεύματα νερού μειώνει την υδρόβια ζωή, καθώς εξαντλείται το διαλυμένο οξυγόνο. Τα χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης του οξυγόνου έχουν ως αποτέλεσμα οι οργανισμοί του υγρότοπου να μην μπορούν να αναπτυχθούν και να πεθαίνουν λόγω ασφυξίας.

Συνεπώς, κρίνεται επιτακτική η αξιοποίηση των ορών αυτών, μέσω καινοτόμων τεχνολογιών, με στόχο την παραγωγή νέων συστατικών ή/και προϊόντων και αποτελεί αντικείμενο μελέτης από πολλούς ερευνητές. Με βάση τα στατιστικά δεδομένα, η παγκόσμια παραγωγή γάλακτος το έτος 2019 έφτασε τα 827 εκατομμύρια τόνους, παρουσιάζοντας αύξηση 2% από το έτος 2018 (Food And Agriculture Organization Of The United Nations, 2018). Σύμφωνα με διαθέσιμα στατιστικά στοιχεία, εκτιμάται ότι το 33% της παγκόσμιας γαλακτοβιομηχανίας αφορά στην παραγωγή γιαουρτιού, με τον εκτιμώμενο όγκο όξινου ορού που παραμένει μετά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας να ανέρχεται στο 85-90% του όγκου του γάλακτος που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή στραγγιστού γιαουρτιού. Επίσης, περίπου το 45 % της παγκόσμιας γαλακτοβιομηχανίας αφορά στην παραγωγή τυριού και από αυτό το ήμισυ αξιοποιείται βιομηχανικά.

Μετά την παραγωγή του τυριού, ο γλυκός ορός μεταφέρεται και αξιοποιείται στην παρασκευή άλλων τυριών, όπως η μυζήθρα και το ανθότυρο. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ζωοτροφές νεαρών ζώων, ως πρώτη ύλη για την παραγωγή αιθυλικής αλκοόλης, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του χρησιμοποιείται για την παραγωγή πρωτεϊνικών συμπυκνωμάτων, καθαρής πρωτεΐνης ορού και κρυσταλλικής λακτόζης. Η αξιοποίηση, όμως του όξινου ορού δεν έχει αναπτυχθεί τόσο, όσο αυτή του γλυκού ορού, λόγω του - μέχρι πρότινος - πολύ χαμηλότερου όγκου παραγωγής του και των λιγότερο ευνοϊκών φυσικών και γευστικών ιδιοτήτων του. Ο όξινος ορός θεωρείται δύσκολο να

υποστεί επεξεργασία, κυρίως λόγω της αποτυχίας κρυστάλλωσης της λακτόζης, η οποία κατά συνέπεια παραμένει στην άμορφη μορφή της κατά τη διάρκεια της διεργασίας και εμποδίζει την περαιτέρω διαχείριση του ορού. Ανάμεσα στις καινοτόμες μεθόδους αξιοποίησης των ορών εντοπίζεται και η ενζυμική μετατροπή της περιεχόμενης σε αυτούς λακτόζης σε συστατικά με υψηλή προστιθέμενη αξία, όπως είναι οι γαλακτοολιγοσακχαρίτες (Galactooligosaccharides, GOS). Είναι σάκχαρα που αποτελούνται από μόρια γαλακτόζης και γλυκόζης και εμφανίζουν παρόμοια δράση με τους ολιγοσακχαρίτες του μητρικού γάλακτος. Αποτελούν, λοιπόν, πρεβιοτικά με κύρια εφαρμογή σε βρεφικές και παιδικές τροφές, και παρέχουν στον ανθρώπινο οργανισμό πολλές ευεργετικές ιδιότητες. Έχει παρατηρηθεί ότι η κρυστάλλωση της λακτόζης που περιέχουν οι οροί, αν και απαιτείται για την παραλαβή της λακτόζης από τους ορούς, μπορεί να αποτελέσει πρόβλημα και να δράσει παρεμποδιστικά για τη δημιουργία γαλακτοολιγοσακχαριτών.

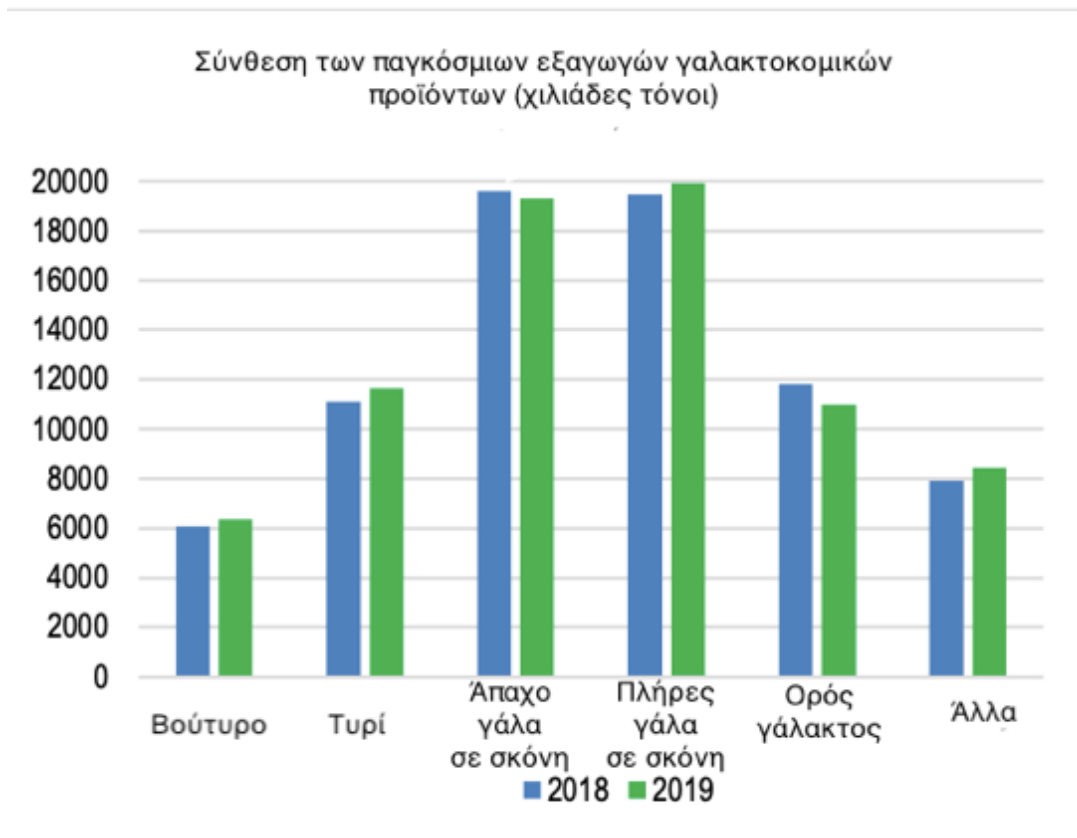
Το πρόβλημα της κρυστάλλωσης αποτέλεσε και το βασικό αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Αναλυτικότερα, στο πρώτο κεφάλαιο περιγράφεται η σύσταση του γλυκού και όξινου ορού, τα προβλήματα που δημιουργούν ως απόβλητα, καθώς και οι τρόποι που μπορούν να αξιοποιηθούν. Στο δεύτερο κεφάλαιο αναλύεται η δομή της λακτόζης, η παραγωγή της, οι εφαρμογές της και τα παράγωγά της. Στο τρίτο κεφάλαιο αναλύεται το φαινόμενο της κρυστάλλωσης της λακτόζης, καθώς και οι διάφοροι παράγοντες που το επηρεάζουν και ακολουθεί ανασκόπηση σχετικών ερευνών που έχουν ήδη πραγματοποιηθεί στο παρελθόν. Με βάση τα παραπάνω, στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε με σκοπό να γίνει η χημική ανάλυση των δύο τύπων ορών, η μελέτη του φαινομένου της κρυστάλλωσης της λακτόζης και η επίδραση διαφόρων παραγόντων σε αυτό. Η παρουσίαση και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης γίνεται στο πέμπτο κεφάλαιο και η εργασία ολοκληρώνεται με τα βασικά συμπεράσματα και μερικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα, βασιζόμενες σε παρατηρούμενες ελλείψεις και προβλήματα που προέκυψαν, τόσο από τη μελέτη αυτή, όσο και από τη διαθέσιμη βιβλιογραφία.

Κεφάλαιο 1^ο: Ορός : Από παραπροϊόν σε χρήσιμο συστατικό

1.1 Εισαγωγή

Οι βιομηχανίες παραγωγής γαλακτοκομικών προϊόντων κατέχουν μεγάλο ποσοστό στη συνολική βιομηχανική παραγωγή τροφίμων στον κόσμο. Με βάση τα στατιστικά δεδομένα, η παγκόσμια παραγωγή γάλακτος το έτος 2019 έφτασε τα 827 εκατομμύρια τόνους, παρουσιάζοντας αύξηση 2% από το έτος 2018 (Food And Agriculture Organization Of The United Nations, 2018). Πιο συγκεκριμένα, στην Εικόνα 1 παρουσιάζεται η κατανομή των γαλακτοκομικών προϊόντων στο συνολικό όγκο της παγκόσμιας παραγωγής γαλακτοκομικών προϊόντων για τα έτη 2018 και 2019. Όσον αφορά στην Ελλάδα, σύμφωνα με τα στατιστικά δεδομένα του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, το έτος 2019, η παραγωγή γάλακτος (αγελαδινό και αιγοπρόβειο) ανέρχεται σε περίπου 105 χιλιάδες τόνους. Σύμφωνα με στοιχεία της ICAP για τα γαλακτοκομικά προϊόντα, η ελληνική αγορά γιαουρτιού παρουσίασε σημαντική αύξηση σε όγκο το 2017 σε σχέση με το 2016 (62,2 χιλιάδες τόνοι), με συνολικές εξαγωγές 65,9 χιλιάδων τόνων.

Ωστόσο, η λειτουργία των βιομηχανιών αυτών σε παγκόσμιο επίπεδο οδηγεί στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων με υψηλό οργανικό φορτίο. Το πρόβλημα της ρύπανσης από τις βιομηχανίες επεξεργασίας γάλακτος και ειδικότερα από τα τυροκομεία έχει πάρει μεγάλες διαστάσεις ακόμη και στην Ελλάδα. Στην προσπάθεια τους για έυρεση λύσεων στο πρόβλημα αυτό, οι χημικές, φαρμακευτικές και παρόμοιων τομέων απασχόλησης βιομηχανίες διαμορφώνουν τις παραγωγικές διαδικασίες τους, ενθαρρύνοντας τη βιώσιμη τεχνολογία και την αειφόρο ανάπτυξη. Όλες οι ενεργοβόρες και ρυπογόνες τεχνολογίες πρέπει να αντικατασταθούν από νέες φιλικές προς το περιβάλλον παραγωγικές διαδικασίες. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα η παραγωγή να έχει λιγότερες ενεργειακές απαιτήσεις και να παρέχεται η δυνατότητα μετατροπής αποβλήτων και παραπροϊόντων σε χρήσιμα, και τις περισσότερες φορές, υψηλής προστιθέμενης αξίας προϊόντα.



Εικόνα 1: Όγκος παραγωγής γαλακτοκομικών προϊόντων παγκοσμίως για τα έτη 2018 και 2019, ανά κατηγορία (Food And Agriculture Organization Of The United Nations, 2019).

Η συνεχώς αυξανόμενη παραγωγή γαλακτοκομικών προϊόντων έχει σαν αποτέλεσμα την αυξημένη παραγωγή και αποβλήτων. Στη βιομηχανία μεγάλο περιβαλλοντικό πρόβλημα αποτελεί ο ορός γάλακτος. Ως ορός γάλακτος καλείται το κίτρινο ημιδιαφανές κλάσμα που προκύπτει μετά την πήξη του γάλακτος και το διαχωρισμό της καζεΐνης κατά την παραγωγική διαδικασία του τυριού και του γιαουρτιού. Ο ορός αποτελεί το κύριο παραπροϊόν της γαλακτοβιομηχανίας και αντιπροσωπεύει το 90% του όγκου και το 50% των στερεών συστατικών του γάλακτος. Η σύνθεση του ορού σε υγρή μορφή είναι κατά 50% παρόμοια με εκείνη του γάλακτος και πιο συγκεκριμένα με 6-7% στέρεα συστατικά και το 25% των αρχικών πρωτεϊνών του γάλακτος. Αποτελείται κατά κύριο λόγο από νερό, λακτόζη, πρωτεΐνες, βιταμίνες, ιχνοστοιχεία και λίπος, αλλά περιέχει και πλήθος άλλων στοιχείων, όπως ένζυμα, ορμόνες και αυξητικούς παράγοντες. Η αναλυτική σύσταση και τα χαρακτηριστικά του ορού εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από την παραγωγική διαδικασία από την οποία προκύπτει ως παραπροϊόν. Επίσης, εξαρτάται από το είδος του γάλακτος (αγελαδινό, αιγοπρόβειο, κατσικίσιο), καθώς επίσης από τη διατροφή, το είδος, τη φυλή και το επίπεδο υγείας του ζώου από το οποίο προέρχεται το γάλα (Mirjana B. Pesic, 2011).

Ανάλογα με την τεχνική επεξεργασίας που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό της καζεΐνης από το γάλα, υπάρχουν τέσσερις τύποι ορού, ο όξινος, ο γλυκός, ο αλμυρός και ο φυσικός ορός με τους δύο πρώτους τύπους να αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής. Ο γλυκός ορός έχει τιμή pH μεγαλύτερη ή ίση με 5,9, σε αντίθεση με τον όξινο ορό που έχει τιμή pH το πολύ 5,1 (Nishanthi, Vasiljevic and Chandrapala, 2017). Ο

όξινο ορός προκύπτει από τη ζύμωση του γάλακτος σε γιαούρτι ή νωπά τυριά, όπως τυρί κρέμας, Cottage και Ricotta, ενώ ο γλυκός ορός αποτελεί παραπροϊόν της πήξης του γάλακτος κατά την παραγωγή σκληρών και ημίσκληρων τυριών. Αφού ο γλυκός ορός εντοπίζεται στην παραγωγή τυριού, είναι ευρέως γνωστός και ως τυρόγαλα. (Jelen ,2011).

1.2 Τα συστατικά του όξινου και γλυκού ορού

Τα κύρια συστατικά του όξινου και του γλυκού ορού, μετά το νερό, είναι η λακτόζη (περίπου 70-72% των συνολικών στερεών), οι πρωτεΐνες (περίπου 8-10%) και τα ανόργανα άλατα (περίπου 12-15%) (Gupta, 2000).

1.2.1 Λακτόζη

Η λακτόζη είναι το κύριο συστατικό του ορού. Η περιεκτικότητα του ορού σε λακτόζη εξαρτάται από τον τύπο του ορού και είναι περίπου το 70% των συνολικών στερεών του (Jelen, 1992). Ο όξινο ορός είναι χαμηλότερης περιεκτικότητας σε λακτόζη σε σχέση με το γλυκό ορό, λόγω των διαδικασιών ζύμωσης για την παρασκευή των προϊόντων από τα οποία προέρχεται αυτός ο τύπος ορού, αφού ένα μέρος της λακτόζης μετατρέπεται σε γαλακτικό οξύ.

1.2.2 Πρωτεΐνες

Αν και η λακτόζη είναι το συστατικό με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα στον ορό, το πιο χρήσιμο συστατικό του, μέχρι στιγμής φαίνεται να είναι οι πρωτεΐνες του ορού που αποτελεί περίπου το 0,7% w/v του. Οι πρωτεΐνες του ορού χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, στις κύριες και τις δευτερεύουσες πρωτεΐνες. Οι κύριες πρωτεΐνες ορού είναι η β-γαλακτογλοβουλίνη, σε ποσοστό 65%, η α-γαλακτοαλβουμίνη σε ποσοστό 25% και η αλβουμίνη ορού σε ποσοστό 8%, επί τη βάση των συνολικών πρωτεϊνών ορού. Στις δευτερεύουσες πρωτεΐνες ανήκουν τα γλυκομακροπεπίδια (Glycomacropetides, GMP), η αλβουμίνη ορού βοοειδών, η λακτοφερρίνη, η ανοσοσφαιρίνη και οι φωσφολιποπρωτεΐνες. Οι πρωτεΐνες του ορού έχουν υψηλή βιολογική αξία (Biological value, BV=110) που υπερβαίνει εκείνη της πρωτεΐνης αυγού κατά περίπου 15% (Smihers, 2015). Επίσης, είναι θερμοευαίσθητες και μπορούν να καθιζάνουν με θερμική επεξεργασία υπό κατάλληλες συνθήκες pH και ιοντικής ισχύος. Έχει παρατηρηθεί ότι οι πρωτεΐνες του ορού έχουν πολλές βιολογικές λειτουργίες στα τρόφιμα. Αυτές οι βιολογικές ιδιότητες έχουν σημασία στη διατροφή και την υγεία του ανθρώπου. Πιο συγκεκριμένα οι πρωτεΐνες του ορού έχουν αντιμικροβιακή δράση, συμβάλλουν στην ενίσχυση της ανάπτυξης της ωφέλιμης μικροχλωρίδας του εντέρου και στην ενίσχυση του ανοσοποιητικού (Macwan, Dabhi & Parmar, 2016).

1.2.3 Άλατα

Κύριο συστατικό του ορού είναι τα άλατα και η περιεκτικότητά τους τόσο στον όξινο, όσο και στο γλυκό ορό σχετίζεται με τη διαδικασία παρασκευής τους. Γενικά, ο όξινο

ορός έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε φωσφόρο, ασβέστιο, ψευδάργυρο, σίδηρο και χαλκό σε σχέση με το γλυκό ορό, ενώ σχετικά με τις περιεκτικότητες σε κάλιο, μαγνήσιο, νάτριο, μαγγάνιο και αλουμίνιο, η διαφοροποίηση μεταξύ των δύο τύπων ορού δεν είναι σημαντική. Η σύσταση του γλυκού ορού εμφανίζει αυτές τις διαφορές από τον όξινο ορό, κάτι που αποδίδεται στη διαφορετική παραγωγική τους διαδικασία. (Papademas, Kotsaki, 2020).

1.2.4 Λίπη

Η περιεκτικότητα του ορού σε λιπαρά αμέσως μετά τον διαχωρισμό του από το πήγμα του γιαουρτιού κυμαίνεται από 0,5-1,0% κ.β. ανάλογα με το είδος του γάλακτος και την αποδοτικότητα της διεργασίας. Ωστόσο, συνήθως το λίπος ανακτάται κατά τη διεργασία της φυγοκέντρωσης και πηγαίνει στη φάση του προϊόντος (τυρί ή γιαούρτι) ή αξιοποιείται. Έτσι, τυπικά η περιεκτικότητα του ορού σε λιπαρή ύλη είναι συνήθως μικρότερη του 0,1% κ.β.

1.2.5 Βιταμίνες

Κατά τη διαδικασία παραλαβής του ορού από το γιαούρτι, οι υδατοδιαλυτές βιταμίνες μεταφέρονται από το γιαούρτι στον ορό. Συγκεκριμένα, ο ορός γάλακτος περιέχει το 40-70% της βιταμίνης B12, 55-75% της βιταμίνης B6 και του παντοθενικού οξέος (B5), 70-80% της ριβοφλαβίνης (B2) και βιοτίνης (B7), και 80-90% των θειαμίνης (B1), νικοτινικού, φολικού και ασκορβικού οξέος του γάλακτος από το οποίο παράγεται.

Στον Πίνακα 1 φαίνονται τα συστατικά του γλυκού και όξινο ορού, ώστε να υπάρξει μια εκτίμηση της σύστασής τους, αλλά και της διαφοροποίησης του περιεχομένου τους. Συγκεντρωτικά, οι κύριες διαφορές μεταξύ των δύο ορών είναι η περιεκτικότητα σε ασβέστιο, φωσφορικό οξύ και γαλακτικό οξύ, η οποία είναι υψηλότερη στον όξινο από ό,τι στο γλυκό ορό. Η ιδιαίτερα υψηλή τιμή της οξύτητας του όξινο ορού προκύπτει από την μετατροπή μέρους της λακτόζης σε γαλακτικό οξύ από βακτήρια του γαλακτικού οξέος αλλά και από προσθήκη διαφόρων μέσων οξίνισης. Επιπλέον, ο όξινο ορός έχει υψηλή συγκέντρωση γαλακτόζης λόγω της διάσπασης της λακτόζης σε γλυκόζη και γαλακτόζη. Τέλος, ο γλυκός ορός εμφανίζει υψηλότερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες (Macwan et al, 2016).

Πίνακας 1: Τυπική σύσταση γλυκού και όξινου ορού (Fischer, Kleinschmidt, 2015).

Συστατικά	Γλυκός Ορός	Όξινος Ορός
Συνολικά σάκχαρα (g/L)	38,7 ± 0,75	39,1 ± 1,17
Γλυκόζη (g/L)	0,30 ± 0,02	Δεν ανιχνεύθηκε
Γαλακτόζη (g/L)	0,43 ± 0,05	1,10 ± 0,09
Λακτόζη (g/L)	38,0 ± 0,68	38,0 ± 1,08
Γαλακτικό οξύ (g/L)	0,50 ± 0,01	8,11 ± 0,08
Συνολική πρωτεΐνη (g/L)	5,56 ± 0,08	3,02 ± 0,03
Πρωτεΐνη ορού (g/L)	5,11 ± 0,07	2,42 ± 0,70
Καζεΐνη (g/L)	0,45 ± 0,09	0,60 ± 0,18
Λίπη (g/L)	0,47 ± 0,01	0,18 ± 0,01
Τέφρα (g/L)	4,33 ± 0,01	7,42 ± 0,01
Na⁺ (mM)	16,5 ± 0,35	18,6 ± 0,25
K⁺ (mM)	29,6 ± 0,95	45,2 ± 0,59
NH₄⁺ (mM)	2,41 ± 0,05	10,4 ± 0,25
Mg²⁺ (mM)	2,81 ± 0,09	4,90 ± 0,09
Ca²⁺ (mM)	8,44 ± 0,22	25,5 ± 0,70
NO₃⁻ (mM)	0,81 ± 0,04	0,33 ± 0,02
Cl⁻ (mM)	21,5 ± 0,53	42,6 ± 0,56
SO₄²⁻ (mM)	1,14 ± 0,18	0,64 ± 0,02
PO₄²⁻ (mM)	8,35 ± 0,19	17,6 ± 0,37

1.3 Προβλήματα γλυκού και όξινου ορού και αξιοποίησή τους

Ο γλυκός ορός είναι το παραπροϊόν της παραγωγής τυριού. Παρόλο που αποτελεί ένα παραπροϊόν με υψηλή θρεπτική αξία, δυστυχώς, αποτελεί και ένα ρυπογόνο προϊόν λόγω των οργανικών και ανόργανων ουσιών που περιέχει. Πιο συγκεκριμένα, η μέση τιμή του Βιολογικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (Biochemical Oxygen Demand-BOD) του τυρογάλακτος είναι περίπου 44 g/L. Δεδομένου ότι η μέση κατανάλωση νερού ανά άτομο είναι περίπου 100 L ημερησίως και το αντίστοιχο BOD είναι 54 g, η χύτευση 1 L τυρογάλακτος ισοδυναμεί με την ποσότητα των αποβλήτων ενός ατόμου για μία ημέρα. Έτσι λοιπόν, η απόρριψή του στο υδάτινο περιβάλλον καθίσταται αδύνατη, καθώς θα έχει σοβαρές συνέπειες τόσο για το περιβάλλον, όσο και για την έμβια ζωή γύρω από την τυροκομική μονάδα.

Ετησίως στον κόσμο παράγονται περίπου $24 \cdot 10^6$ τόνοι τυριού, με αποτέλεσμα περίπου $21,6 \cdot 10^6$ τόνους τυρογάλακτος. Κατά συνέπεια, η διάθεση του τυρογάλακτος αποτελεί σοβαρό πρόβλημα τόσο από οικονομική, όσο και από περιβαλλοντική άποψη (Lopes, Hikichi Eda, Andrade, Amorim, Duarte, 2019).

Ο όξινος ορός είναι το κύριο παραπροϊόν του στραγγιστού γιαουρτιού. Είναι ένα λεπτόρευστο παραπροϊόν, το οποίο δεν μπορεί να απορριφθεί απλά στο περιβάλλον, καθώς η αποσύνθεση του ορού είναι τοξική, γι' αυτό και απαιτεί τεράστια ποσά οξυγόνου. Έτσι, η άμεση απόρριψή του στο περιβάλλον θα ήταν σε μεγάλη έκταση καταστροφική για την υδρόβια ζωή. Είναι γεγονός ότι για κάθε 100 κιλά γάλακτος που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή γιαουρτιού, μόνο το ένα τρίτο καταλήγει στο τελικό προϊόν, ενώ τα άλλα δύο τρίτα είναι ο όξινος ορός. Με το πέρασμα του χρόνου έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι διαχείρισης του όξινου ορού, όπως είναι ο ψεκασμός του σε χωράφια ως λίπασμα, η ξήρασή του προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως ζωοτροφή, αλλά και η απόρριψή του σε υδρολογικές λεκάνες ή σε συστήματα βιολογικής διαχείρισης αστικών αποβλήτων (De Wit, 2001). Στο παρελθόν, για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα, οι βιομηχανίες απέρριπταν τον όξινο ορό σε υδάτινους πόρους. Αυτή η μέθοδος «διαχείρισης» ήταν ανεκτή για ένα διάστημα, όμως οι απαιτήσεις του ορού σε BOD και Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand-COD), οι οποίες ξεπερνούν τα 35000 ppm και τα 60000 ppm αντίστοιχα, οδήγησαν στην αυστηροποίηση της περιβαλλοντικής νομοθεσίας, η οποία πλέον απαγορεύει τη διάθεση ανεπεξέργαστου ορού στο περιβάλλον (Smithers, 2015).

Η αξιοποίηση, όμως του όξινου ορού δεν έχει αναπτυχθεί τόσο, όσο αυτή του γλυκού ορού, λόγω του - μέχρι στιγμής - πολύ χαμηλότερου όγκου παραγωγής του και των λιγότερο ευνοϊκών φυσικών και γευστικών ιδιοτήτων του. Από το γλυκό ορό μπορούν να παραχθούν προϊόντα, όπως η σκόνη ορού, η βρώσιμη λακτόζη και συμπυκνώματα πρωτεΐνης ορού, συνήθως μέσω ξήρασης με ψεκασμό. Ωστόσο, ο όξινος ορός θεωρείται δύσκολο να γίνεται αντικείμενο επεξεργασίας, κυρίως λόγω της αποτυχίας κρυστάλλωσης της λακτόζης, η οποία κατά συνέπεια παραμένει στην άμορφη μορφή της κατά τη διάρκεια της διεργασίας και εμποδίζει την ξήρανση με ψεκασμό. Επιπλέον, το γιαούρτι είναι ένα γαλακτοκομικό προϊόν, το οποίο συχνά μπορεί να υφίσταται προσθήκη συμβατικών σακχάρων, όπως η σακχαρόζη και η γλυκόζη, σε υψηλά επίπεδα. Για αυτό το λόγο, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των αποβλήτων γιαουρτιού είναι μεγαλύτερες από αυτές που προκύπτουν από το τυρόγαλα. Η ρύπανση που προκαλούν οφείλεται κυρίως στην καθίζηση φωσφορικού ασβεστίου, στη χαμηλή τιμή pH του, στη δυσκολία που δημιουργείται για κάποιες πρωτεΐνες του ορού να διαλυθούν στο νερό, καθώς και στην παρουσία αλάτων. Σήμερα, οι χημικές, φυσικές, βιολογικές και θρεπτικές ιδιότητες του ορού έχουν ανακαλυφθεί και έτσι οι γαλακτοβιομηχανικές μονάδες έχουν εξελιχθεί στην επεξεργασία του και στην εκμετάλλευσή του για την παραγωγή νέων συστατικών. Η χρήση του ως υπόστρωμα σε διάφορες φυσικοχημικές και βιοτεχνολογικές διεργασίες οδηγεί στην παραγωγή πολύτιμων προϊόντων.

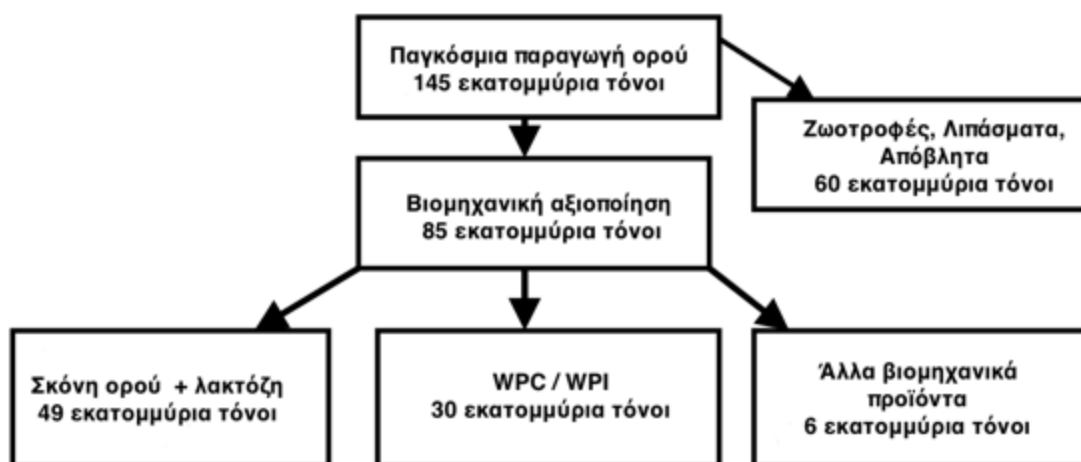
Ο όξινος αλλά ειδικότερα και ο γλυκός ορός που χαρακτηρίζεται από υψηλότερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, καταλαμβάνουν κύρια θέση στην παραγωγή βρεφικών παρασκευασμάτων και ροφημάτων, που αποτελούν πηγή πρωτεΐνης υψηλής ποιότητας. Η χρήση ορών προσφέρει μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση, καθώς δεν υπάρχει ανάγκη για χρήση σύνθετης τεχνολογίας εκτός από την παστερίωση. Λόγω των ανόργανων συστατικών και της λακτόζης που περιέχουν και οι δύο τύποι ορού έχει δοκιμαστεί η παραγωγή αλκοολούχων ποτών, όπως το κρασί, η μπύρα και η σαμπάνια, τα οποία χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα σε αλκοόλ ($\leq 1,5\%$) (Macwan et al 2016). Φυσικά, οι οροί μπορούν να αξιοποιηθούν και από άλλους τομείς πέρα από τα τρόφιμα,

όπως από τον τομέα των καυσίμων όπου μελετάται η χρήση τους για παραγωγή βιοαερίου (Chung, Yamini, Trumbo, 2012).

Οι βιομηχανίες γαλακτοκομικών προϊόντων σε όλο τον κόσμο παράγουν πολύ μεγάλες ποσότητες ορού ανά λίτρο επεξεργασμένου γάλακτος, ανάλογα με τις διαδικασίες που χρησιμοποιούνται, αλλά και τα προϊόντα που επεξεργάζονται. Η συνολική παγκόσμια παραγωγή γλυκού και όξινου ορού ανέρχεται σε 145 εκατομμύρια τόνους (Affertsholt & Nielsen, 2003). Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2, από αυτούς, 60 εκατομμύρια τόνοι περίπου χρησιμοποιούνται απευθείας σε υγρές ζωοτροφές ή ψεκάζονται σε χωράφια ως λίπασμα. Βέβαια, η χρήση του όξινου ορού ως λίπασμα προκαλεί έντονη δυσσομία όταν εκτεθεί στον ήλιο, οδηγώντας σε μη επιθυμητές συνθήκες τόσο για τους γεωργούς, όσο και για τους ανθρώπους που μένουν στις γύρω περιοχές (Erickson 2017). Περίπου 85 εκατομμύρια τόνοι μπορούν να θεωρηθούν βιομηχανικά χρησιμοποιούμενοι και από αυτούς 50 εκατομμύρια τόνοι γίνονται αντικείμενο βιομηχανικής επεξεργασίας είτε ως βρώσιμη λακτόζη είτε ως σκόνη ορού. Οι υπόλοιποι 30 εκατομμύρια τόνοι ορού, που προέρχονται κυρίως από την παραγωγή τυριού βοοειδών, μεταποιούνται σε συμπυκνώματα εμπλουτισμένα με πρωτεΐνες, που αναφέρονται ως συμπυκνώματα πρωτεΐνης ορού (WPC), για προϊόντα που περιέχουν έως και 80% πρωτεΐνη ορού, και προϊόντα απομόνωσης (WPI), για προϊόντα που περιέχουν > 90% πρωτεΐνη (Clark, 2004).

Τα οφέλη των WPC και WPI στις εφαρμογές τροφίμων περιλαμβάνουν:

- την υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και αμινοξέα.
- τη χαμηλή περιεκτικότητα σε θερμιδική αξία, λιπαρά και νάτριο.
- την έλλειψη παθογόνων και τοξικών ενώσεων.
- την καλή συμβατότητα με άλλα συστατικά.
- την αντίληψη ότι είναι ένα «φυσικό» προϊόν (Renner and Abd El-Salam, 1991).



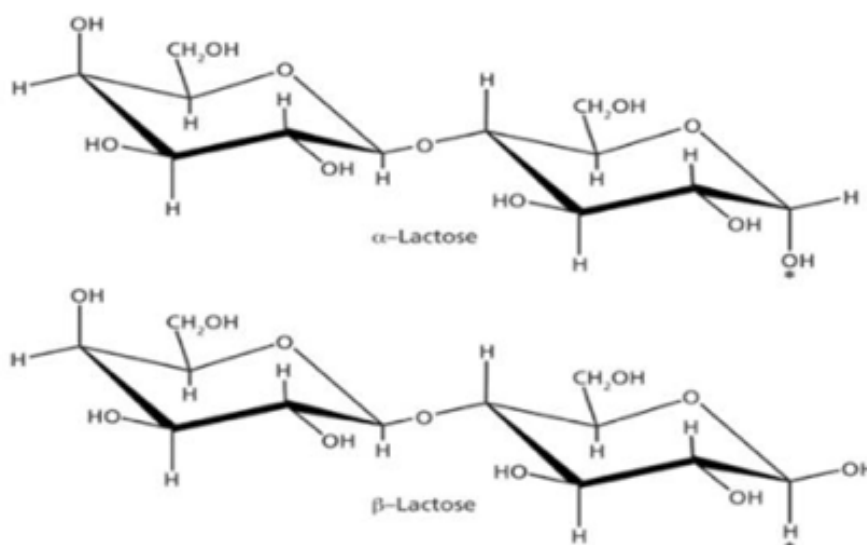
Εικόνα 2 : Η ισορροπία της Παγκόσμιας χρήσης του ορού (Tsakali, Petrotos, Goulas, 2010).

Λαμβάνοντας υπόψιν όσα αναφέρθηκαν παραπάνω και λόγω της συνεχώς αυξανόμενης ποσότητας ορού που απορρίπτεται, κρίνεται αναγκαία η εύρεση εναλλακτικών μεθόδων αξιοποίησής των ορών, με σκοπό την απομόνωση και τη χρήση τους ως συστατικά τροφίμων ή τη χρήση του ως πρώτη ύλη για την παραγωγή συστατικών υψηλής διατροφικής και προστιθέμενης αξίας, όπως είναι οι γαλακτοολιγοσακχαρίτες (galactooligosaccharides, GOS), οι οποίοι ανήκουν στην κατηγορία των πρεβιοτικών συστατικών (prebiotics) (Román, Wang, Csanádi, Hodúr, Vatai, 2009). Η β-γαλακτοζιδάση, η οποία αναφέρεται και ως λακτάση, είναι ένα ένζυμο που καταλύει την υδρόλυση της λακτόζης σε γλυκόζη και γαλακτόζη, προς παραγωγή προϊόντων ελεύθερων λακτόζης (lactose free). Επίσης, το ένζυμο αυτό συμμετέχει στην αντίδραση τρανσγαλακτοζυλίωσης, που οδηγεί στην παραγωγή ολιγοσακχαριτών (Fischer and Kleinschmidt, 2018). Μέχρι στιγμής το μεγαλύτερο μέρος της έρευνας για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης των GOS έχει πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας καθαρή λακτόζη, ως υπόστρωμα της ενζυμικής αντίδρασης, αλλά όλο και περισσότερες έρευνες διεξάγονται τώρα χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα, λακτόζη από γαλακτοκομικά προϊόντα. Η περιεκτικότητα σε λακτόζη τόσο του όξινου, όσο και του γλυκού ορού, τους καθιστά ιδανικό υπόστρωμα για να παραχθούν βιομηχανικά οι GOS. (Barukčić, Lisak Jakorović, Božanić, 2019).

Κεφάλαιο 2^ο: Η λακτόζη

2.1 Εισαγωγή

Η λακτόζη είναι το κύριο σάκχαρο της πλειοψηφίας των γαλακτοκομικών προϊόντων, εντοπίζεται μόνο στο γάλα των θηλαστικών και αποτελεί μοναδική πηγή ενέργειας. Η συγκέντρωση της λακτόζης κατά προσέγγιση στο γάλα των θηλαστικών κυμαίνεται μεταξύ 2% και 10% (Gänzle, 2008). Είναι δισακχαρίτης που αποτελείται από ένα μόριο γλυκόζης και ένα μόριο γαλακτόζης συνδεδεμένα με β-1-4 γλυκοζιτικό δεσμό και μοριακό τύπο $C_{12}H_{22}O_{11}$. Η λακτόζη συναντάται σε δύο μορφές ανωμερών, την α-λακτόζη και τη β-λακτόζη (Εικόνα 3). Η ύπαρξη των δύο αυτών ανωμερών οφείλεται στην ομάδα υδροξυλίου του C-1 άνθρακα του μορίου της γλυκόζης. Η ομάδα υδροξυλίου αυτή είναι ελεύθερη και μπορεί να υπάρξει είτε πάνω είτε κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου (Johnson, Conforti, 2003).



Εικόνα 3 :Μορφές ανωμερών λακτόζης (Harper,1992).

2.2 Σημασία και ιδιότητες της λακτόζης

Η παρουσία της λακτόζης στο γάλα και στα προϊόντα του παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί:

- Είναι πρωταρχικός παράγοντας στον έλεγχο των ζυμώσεων σε διάφορα γαλακτοκομικά προϊόντα.
- Προσδίδει θρεπτική αξία στο γάλα και στα γαλακτοκομικά προϊόντα.
- Η γεύση και η διαλυτότητα αποθηκευμένων γαλακτοκομικών προϊόντων επηρεάζονται από αυτή.
- Παίζει βασικό ρόλο στην εμφάνιση του χρώματος και της γεύσεως στα υπερθερμασμένα γαλακτοκομικά προϊόντα.
- Για τον άνθρωπο και αρκετά ζώα δεν αποτελεί μόνο πηγή ενέργειας αλλά και πηγή γαλακτόζης, που αποτελεί συστατικό των νευρικών ιστών.

Η λακτόζη εμφανίζει ορισμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες, οι οποίες παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω:

- Η λακτόζη είναι ένα αναγωγικό σάκχαρο, δηλαδή έχει μια ελεύθερη, καρβονυλομάδα (μια ομάδα αλδεϋδης). Όπως όλα τα αναγωγικά σάκχαρα, η λακτόζη μπορεί να συμμετάσχει στην αντίδραση Maillard (μη ενζυματική αμαύρωση), με αποτέλεσμα την παραγωγή αρωματικών ενώσεων. Η αντίδραση Maillard συμβάλλει θετικά στη γεύση και το χρώμα πολλών τροφίμων, π.χ. κρούστα ψωμιού, τوست και τσιγαρισμένα προϊόντα, αλλά οι επιπτώσεις στα γαλακτοκομικά προϊόντα είναι συνήθως αρνητικές και πρέπει να αποφεύγονται. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να προκύψουν αλλαγές στη γεύση, το χρώμα, τη θρεπτική αξία και το pH.
- Η λακτόζη έχει χαμηλό επίπεδο γλυκύτητας σε σχέση με τη φρουκτόζη και τη σακχαρόζη, αλλά και σε σχέση με τη γλυκόζη και τη γαλακτόζη, οι οποίες αποτελούν παράγωγα της υδρόλυσής της. Ως εκ τούτου έχει περιορισμένη αξία ως γλυκαντικός παράγοντας, αλλά είναι ένας χρήσιμος παράγοντας διόγκωσης, όταν η υπερβολική γλυκύτητα είναι ανεπιθύμητη (Yang&Silva,1995 and Ganze, 2008).
- Το μόριο λακτόζης έχει ημιακεταλική δομή. Η δομή του δακτυλίου επιτρέπει στο μόριο να εναλλάσσεται μεταξύ ενός α- και β- ανωμερούς, φαινόμενο γνωστό ως πολυστροφισμός (Wong & Hartel ,2014) .

2.3 Πηγές παραγωγής λακτόζης

Η λακτόζη είναι ένα από τα κύρια συστατικά του ανθρώπινου και ζωικού γάλακτος και όπως φαίνεται στον Πίνακα 2, υπάρχει σε πολλά γαλακτοκομικά προϊόντα. Ως δισακχαρίτης που αποτελείται από γλυκόζη και γαλακτόζη, η λακτόζη δρα ως φορέας

ενέργειας στο γάλα. Λόγω των φυσιολογικών και λειτουργικών χαρακτηριστικών της, η βιομηχανικά παρασκευασμένη λακτόζη χρησιμοποιείται σήμερα σε μεγάλο αριθμό τροφίμων καθώς και στη φαρμακευτική βιομηχανία. Η λακτόζη παράγεται από τον ορό, κρυσταλλώνοντας ένα κορεσμένο διάλυμα συμπυκνώματος ορού. Η παγκόσμια ζήτηση για λακτόζη έχει αυξηθεί αισθητά τα τελευταία 10 χρόνια, ενώ η βιομηχανία λακτόζης έχει προσαρμοστεί ανάλογα, ειδικά στις ΗΠΑ και την Ευρώπη. Η παγκόσμια παραγωγή ανέρχεται σε περίπου 500.000 τόνους, ενώ η τάση παραμένει ανοδική (Johnson, Conforti, 2003).

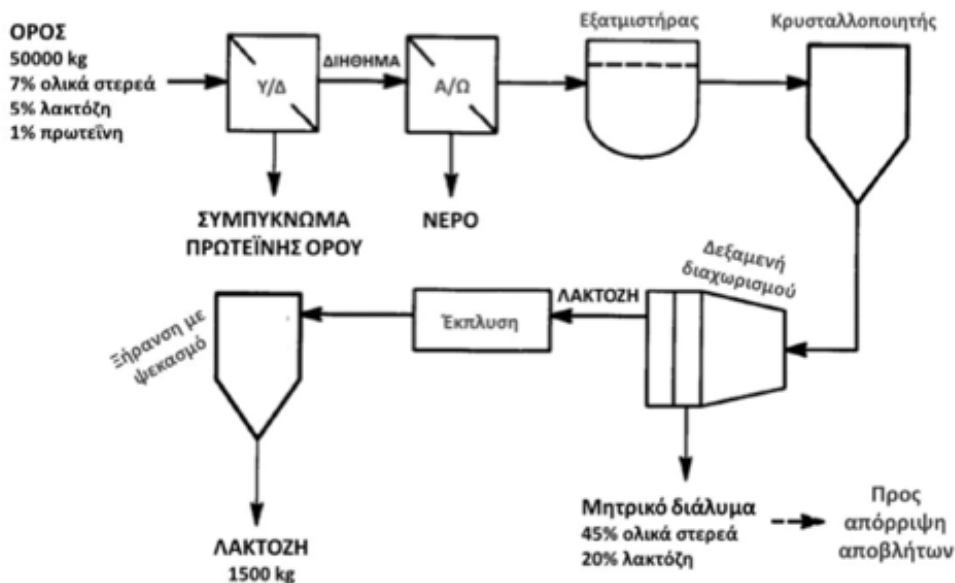
Πίνακας 2: Περιεκτικότητα σε λακτόζη σε επιλεγμένα γαλακτοκομικά προϊόντα. (Johnson, Conforti, 2003).

Γαλακτοκομικό προϊόν	Μάζα (g)	Μάζα λακτόζης (g στο γαλακτομικό προϊόν)
Γάλα (άπαχο ,χαμηλά λιπαρά , πλήρες)	245	8,5-12,8
Γάλα με μειωμένη λακτόζη	244	2,5-3,5
Ξηρό γάλα χωρίς λιπαρά	30	11,6
Τυρί (ωριμασμένο)	28	0,4-0,8
Μεταποιημένο τυρί	28	0,4-4,1
Γιαούρτι	227	4,3-17,6
Βούτυρο	15	0,1
Παγωτό	99	5,5-14,4

2.3.1 Μέθοδοι παραγωγής λακτόζης από τον ορό

Υπάρχουν τρεις μέθοδοι για την παραγωγή λακτόζης από ορό. Η πιο κοινή μέθοδος είναι η κρυστάλλωση από ένα υπέρκορο διάλυμα, αλλά αυτή η μέθοδος είναι οικονομικά εφικτή μόνο για μεγάλης κλίμακας παραγωγή (Harper, 1992). Επίσης, η καταβύθιση της λακτόζης με μεταλλικές αλκαλικές γαίες που σχηματίζουν σύμπλοκα με σάκχαρα, γνωστή ως μέθοδος Steffan, αποτελεί μια δεύτερη μέθοδο παραγωγής λακτόζης, ενώ η χρήση αλκοολών ή άλλων διαλυτών που μειώνουν την διαλυτότητα της λακτόζης, δεδομένου ότι μπορούν επίσης να αξιοποιηθούν στην κρυστάλλωσή της, αποτελεί την τελευταία αλλά μη χρησιμοποιούμενη μέχρι στιγμής μέθοδο.

Στην Εικόνα 4 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα ροής διαχείρισης του ορού σε βιομηχανική κλίμακα με την πιο κοινή μέθοδο, αυτή της κρυστάλλωσης. Αρχικά απομακρύνονται οι πρωτεΐνες ορού με υπερδιήθηση. Σε μερικές διεργασίες, αντίστροφη ώσμωση πραγματοποιείται για να αυξηθεί η περιεκτικότητα του ορού σε στερεά σε ποσοστό περίπου 12-15%.



Εικόνα 4: Διάγραμμα διαχείρισης ορού σε βιομηχανική κλίμακα (όπου Υ/Δ: υπερδιήθηση, Α/Ω: αντίστροφη ώσμωση).

Η ανάκτηση όλου του ποσοστού της λακτόζης που περιέχεται στον ορό μέσω της κρυστάλλωσης δεν είναι οικονομικά βιώσιμη. Ένα ποσοστό της τάξης 20-40% του αρχικού ποσοστού της λακτόζης παραμένει στο αρχικό διάλυμα και λόγω της περιεκτικότητάς του σε άλατα, δεν μπορεί να αξιοποιηθεί βιομηχανικά.

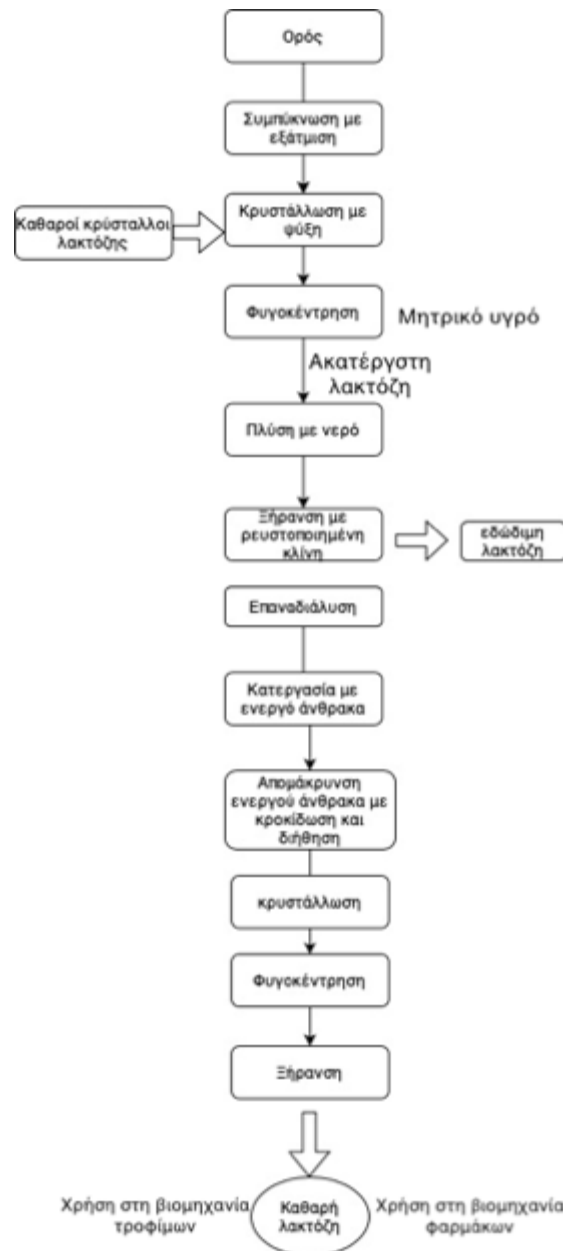
Μια εναλλακτική τεχνολογία είναι ο διαχωρισμός των αλάτων και της λακτόζης στον ορό μέσω νανοδιήθησης. Το ρεύμα που περιλαμβάνει τη λακτόζη μετά τη νανοδιήθηση υφίσταται περαιτέρω καθαρισμό με ηλεκτροδιάλυση και ιοντοεναλλαγή προτού ξηρανθεί με ψεκασμό. Αυτή η διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ελάχιστων αποβλήτων (Yang & Silva 1995).

Ένα παράδειγμα βιομηχανικής παραγωγής της λακτόζης είναι από την εταιρεία "Lactose Company of New Zealand Ltd" στη Νέα Ζηλανδία. Στην Εικόνα 5 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής που ακολουθεί η συγκεκριμένη εταιρεία για την παραγωγή λακτόζης από ορό. Η διαδικασία κρυστάλλωσης παραγωγής λακτόζης έχει τρία βασικά στάδια:

- 1) Συμπύκνωση του ορού γάλακτος με εξάτμιση κενού πολλαπλών σταδίων σε 50-70% συνολικά στερεά, ανάλογα με την περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη του ορού.
- 2) Κρυστάλλωση.
- 3) Απομάκρυνση των κρυστάλλων με φυγοκέντρηση.

Αναφέρεται ότι ο ορός παραλαμβάνεται προσυμπυκνωμένος με περιεκτικότητα σε στερεά 12- 50%. Ακολουθεί συμπύκνωση με εξάτμιση για τελική περιεκτικότητα σε ολικά στερεά περίπου 65%, ώστε το ποσοστό της λακτόζης να είναι αρκετό για να

πραγματοποιηθεί κρυστάλλωση της λακτόζης με ψύξη. Η κρυστάλλωση συνήθως επιταχύνεται με προσθήκη καθαρών κρυστάλλων λακτόζης. Αυτή η διαδικασία μπορεί να διαρκέσει πολλές μέρες μέχρι να ολοκληρωθεί. Κατόπιν, οι κρύσταλλοι εξάγονται από το μητρικό υγρό με φυγοκέντρηση. Σε αυτό το στάδιο παραλαμβάνεται ακατέργαστη λακτόζη, η οποία έχει ένα κίτρινο χρώμα λόγω της παρουσίας ριβοφλαβίνης. Αυτοί οι κρύσταλλοι πλένονται, ανακτώνται με φυγοκέντρηση και ξηραίνονται σε ξηραντήρα ρευστοποιημένης κλίνης, για να παραχθεί λακτόζη σε τέτοιο βαθμό, ώστε να μπορεί να θεωρηθεί εδώδιμη.



Εικόνα 5: Διάγραμμα ροής παραγωγής λακτόζης σε βιομηχανική κλίμακα στη Νέα Ζηλανδία (Kellam).

2.4 Εφαρμογές λακτόζης

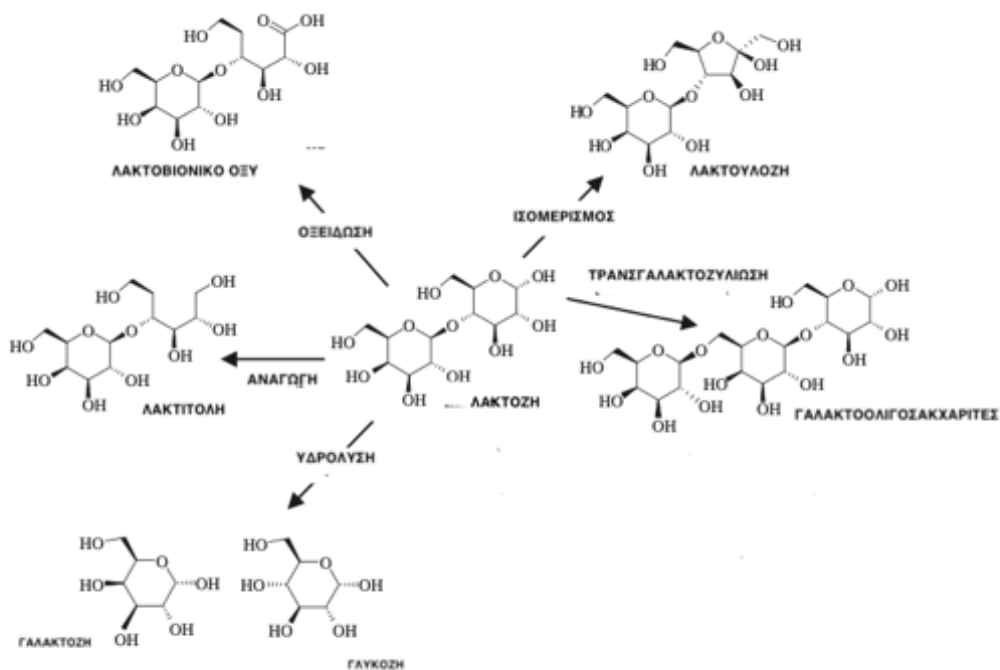
Η πρώτη σημαντική εφαρμογή της λακτόζης ήταν η χρήση της ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη του μύκητα *Penicillium chrysogenum* για την παραγωγή πενικιλίνης. Παρόλο που μετά το 1950 βρέθηκαν αλλά στελέχη του μύκητα που αναπτύσσονται σε φθηνότερα υποστρώματα, ορισμένα προϊόντα της ζύμωσης εξακολουθούν να παράγονται μόνο σε υπόστρωμα λακτόζης, καθώς επωφελούνται από την καθυστερημένη υδρόλυσή της.

Δεδομένου ότι η λακτόζη δεν είναι τόσο γλυκιά, όσο άλλα σάκχαρα του εμπορίου, είναι εξαιρετικά χρήσιμη για την επεξεργασία τροφίμων. Έτσι, χρησιμοποιείται στην παρασκευή μπίρας, επειδή δεν υφίσταται ζύμωση από τη μαγιά και παραμένει στο τελικό προϊόν, για να αυξήσει το ιξώδες και να βελτιώσει την αίσθηση και τη γεύση του στόματος, χωρίς να κάνει το προϊόν πιο γλυκό. Έχει παρόμοιες χρήσεις και σε άλλα ποτά και τρόφιμα, όπως σε γαρνιτούρες, ως γλάσο και ως γέμιση σε πίτες. Επιπρόσθετα, στην παρασκευή αποβουτυρωμένου γάλακτος και ροφημάτων σοκολάτας η χρήση της λακτόζης ως συμπλήρωμα βελτιώνει την απαλότητα και προσδίδει πλούσια υφή, ενισχύοντας την αποδοχή προϊόντος. Στη βιομηχανία κρέατος και λουκάνικων, η λακτόζη μπορεί να προστεθεί στο ωμό λουκάνικο ως πηγή υδατανθράκων για ζύμωση από επιλεγμένες καλλιέργειες για την παραγωγή γαλακτικού οξέος για συντήρηση σε ξηρούς τύπους λουκάνικων, όπως το σαλάμι. Συμβάλλει επίσης στο ελεγχόμενο «μαύρισμα» αυτών των προϊόντων, λόγω αντιδράσεων maillard και βοηθημάτων στην απόκριση των αρωμάτων και γεύσεων που προκαλούνται από γαλακτωματοποιητικά άλατα, φωσφορικά άλατα και άλλες πικρές ενώσεις. Η λακτόζη υπερέχει στην απορρόφηση γεύσεων, αρωμάτων και χρωστικών ουσιών. Χρησιμεύει ως φορέας πτητικών αρωμάτων, ειδικά όταν απαιτείται απελευθέρωση οσμής για μεγάλο χρονικό διάστημα, και χρησιμοποιείται για να παγιδεύει τέτοια αρώματα κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας τους, καθώς χρησιμοποιείται και σε φίλτρα για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων πτητικών. Οι ενέργειες δέσμευσης ορισμένων τυπικών αρωματικών ενώσεων, όπως είναι οι εστέρες, κετόνες και αλδεΐδες, με τη λακτόζη κυμαίνονται από 5 έως 20 kcal/mol. Η λακτόζη είναι, επίσης, φορέας τεχνητών γλυκαντικών, όπως η ασπαρτάμη και η σακχαρίνη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας χρωστικών ουσιών. Η λακτόζη προστίθεται σε συνοδευτικές σάλτσες σαλάτας (salad dressing), μαγιονέζα, σούπες και σάλτσες για ενίσχυση της γεύσης και προσδίδει πρόσθετη σταθερότητα σε διάφορες πρωτεΐνες στα σκευάσματα έναντι της κροκιδώσης σε όξινο pH και της παστερίωσης. Η βιομηχανία ζαχαροπλαστικής χρησιμοποιεί τη λακτόζη σε ορισμένους τύπους γλυκών, επειδή αλλάζει τη συμπεριφορά κρυστάλλωσης άλλων σακχάρων που υπάρχουν στο προϊόν και βελτιώνει την υφή και τη διάρκεια ζωής του. Παράλληλα, μπορεί να προστεθεί σε επίπεδο 20% για να μειώσει τη γλυκύτητα χωρίς να επηρεάσει άλλα χαρακτηριστικά του προϊόντος. Στη βιομηχανία αρτοσκευασμάτων, η λακτόζη μπορεί να ενισχύσει την κρεμώδη υφή των προϊόντων, βελτιώνοντας έτσι την ποιότητά τους. Διευκολύνει επίσης τις διεργασίες ψήσιματος, δίνοντας αυξημένο όγκο στο καρβέλι, βελτιώνοντας την εξωτερική εμφάνιση και παρατείνοντας τη διάρκεια ζωής του. Μέσω των αντιδράσεων Maillard, η λακτόζη συμβάλλει στο χρώμα («καφέτσιασμα») των αρτοσκευασμάτων. Μια σημαντική χρήση της λακτόζης είναι σε βρεφικές τροφές, όπου χρησιμοποιείται για τη διόρθωση της ισορροπίας μεταξύ υδατανθράκων και πρωτεϊνών σε υποκαταστάτες μητρικού γάλακτος με βάση το αγελαδινό γάλα. Λόγω της σχετικά αργής πέψης της, παρέχεται ενέργεια στο βρέφος για διάστημα αρκετών ωρών και θεωρείται απαραίτητη για τη δημιουργία υγιούς εντερικής

χλωρίδας. Τέλος, η λακτόζη επηρεάζει την απορρόφηση των μετάλλων, αυξάνοντας την απορρόφηση του μαγνησίου, ασβεστίου και πιθανώς του ψευδαργύρου, αυξάνοντας τη διαπερατότητα της μεμβράνης του εντέρου. Η λακτόζη χρησιμοποιείται εδώ και πολλά χρόνια στη φαρμακευτική βιομηχανία ως μέσο πλήρωσης ή επικάλυψης δισκίων και φαρμάκων. Ένα φάρμακο μπορεί να διανέμεται ομοιόμορφα σε κονιοποιημένη λακτόζη η οποία στη συνέχεια μορφοποιείται ή συμπιέζεται σε δισκία. (Fox, 1997)

2.5 Παράγωγα της λακτόζης και εφαρμογές τους

Δεδομένου ότι η λακτόζη μοιάζει με έναν αριθμό παρόμοιων υδατανθράκων, αντιδρά σύμφωνα με τους γενικούς κανόνες της χημείας των υδατανθράκων. Τα τρία κύρια παράγωγα της λακτόζης στα οποία ο β 1-4 γλυκοζιτικός δεσμός παραμένει άθικτος, είναι η λακτουλόζη, που παράγεται με ισομερισμό, η λακτιτόλη, που παράγεται με αναγωγή και το γαλακτοβιονικό οξύ, που παράγεται με οξείδωση (Εικόνα 6).



Εικόνα 6: Παράγωγα της λακτόζης (Yang&Silva,1995).

2.5.1 Λακτουλόζη και Λακτιτόλη

Η λακτουλόζη (β -D-galactosyl-D-fructose) και η λακτιτόλη (β -D-galactosylsorbitol) είναι συνθετικά παράγωγα της λακτόζης. Η λακτουλόζη είναι ένας δισακχαρίτης γαλακτόζης και φρουκτόζης και παράγεται με τον αλκαλικό ισομερισμό της λακτόζης. Μπορεί να παραχθεί υπό ήπιες αλκαλικές συνθήκες μέσω της αντίδρασης Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein. Η λακτιτόλη είναι ένας δισακχαρίτης γαλακτόζης και σορβιτόλης και παράγεται από την καταλυτική υδρογόνωση της λακτόζης. Και τα δύο αυτά παράγωγα χρησιμοποιούνται ευρέως για την αντιμετώπιση ασθενειών που σχετίζονται με την ηπατική εγκεφαλοπάθεια (εγκεφαλική δηλητηρίαση από αδυναμία του ήπατος να μετατρέψει την αμμωνία σε ουρία) και σε ασθενείς με χρόνια προβλήματα δυσκοιλιότητας. Τόσο η λακτουλόζη όσο και η λακτιτόλη δεν διασπώνται στο λεπτό έντερο και αποτελούν τροφή για τη μικροχλωρίδα του παχέος εντέρου, καθώς λόγω των πρεβιοτικών ιδιοτήτων τους, μειώνουν την παραγωγή αμμωνίας από τη μικροχλωρίδα του εντέρου. Επιπλέον, όπως και όλοι οι δύσπεπτοι υδατάνθρακες, η λακτουλόζη και η λακτιτόλη ενισχύουν την απορρόφηση του μαγνησίου και του ασβεστίου. Τέλος, η λακτουλόζη και η λακτιτόλη παρά το γεγονός ότι είναι γλυκαντικές ουσίες, δεν προκαλούν τερηδόνα, γεγονός που τις καθιστά ιδιαίτερα ελκυστικές για εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα προϊόντων τροφίμων, όπως στις τσίχλες, τη ζαχαροπλαστική και τα παγωτά. Ωστόσο, η υπερκατανάλωσή τους μπορεί να προκαλέσει γαστρεντερικές δυσλειτουργίες παρόμοιες με αυτές που εμφανίζουν τα άτομα που πάσχουν από δυσανεξία στη λακτόζη (Killer, Luginbuhl, Lang, Wuhl, Wyss, Lebek, 2012) (Schaafsma, 2008).

2.5.2 Λακτοβιονικό οξύ

Το λακτοβιονικό οξύ (β -D-galactosyl-gluconic acid) είναι ένας δισακχαρίτης που σχηματίζεται από γλυκονικό οξύ και γαλακτόζη και παράγεται με οξείδωση της λακτόζης. Το λακτοβιονικό οξύ είναι μια ένωση που ανακαλύφθηκε σχετικά πρόσφατα και έτσι δεν εφαρμόζεται ακόμα στην ευρωπαϊκή αγορά τροφίμων. Το οξύ συνδυάζει τη γλυκιά γεύση με τις ιδιότητες της χαμηλής τιμής pH. Χαρακτηρίζεται, επίσης, από συμπλοκοποίηση με ανόργανες ουσίες, γεγονός που το καθιστά κατάλληλο για συστατικό τροφίμων. Είναι ανθεκτικό στα ένζυμα του πεπτικού συστήματος, αποικοδομείται από την εντερική μικροχλωρίδα και θεωρείται ότι μπορεί να παρουσιάζει προβιοτικές ιδιότητες. Εκτός από τα παραπάνω βρέθηκε ότι έρχεται σε ανταγωνισμό με τη λακτόζη ως προς το ποια από τις δύο ουσίες θα αποτελέσει υπόστρωμα για την β -γαλακτοζιδάση του εντερικού συστήματος. Ωστόσο, θα πρέπει πρώτα να επιβεβαιωθεί η ασφάλειά του, πριν διατεθεί στο εμπόριο (Schaafsma, 2008).

2.5.3 Ταγατόζη

Η ταγατόζη αποτελεί και αυτή μια νέα ένωση που μόλις το 2005 εγκρίθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση ως συστατικό τροφίμων, όμως για οικονομικούς λόγους η παραγωγή της δεν ξεκίνησε πριν τον Απρίλιο του 2006. Η ταγατόζη είναι ένας σπάνιος μονοσακχαρίτης, που αποτελείται από τον ίδιο τύπο εξόζης με τη γλυκόζη, τη γαλακτόζη

και τη φρουκτόζη, αλλά διαφέρουν, ως προς τη διάταξη των ατόμων στο μόριό τους. Η D-ταγατόζη παράγεται με ισομερίωση της D-γαλακτόζης υπό αλκαλικές συνθήκες, με την προσθήκη διαλύματος υδροξειδίου του ασβεστίου και υπό την παρουσία καταλύτη. Η λακτόζη μπορεί να διασπαστεί σε γαλακτόζη και γλυκόζη με ενζυμική υδρόλυση. Το μίγμα σακχάρων που προκύπτουν από αυτή τη διάσπαση διαχωρίζεται με χρήση χρωματογραφικών τεχνικών. Η D-γλυκόζη δίνει ως τελικό προϊόν σιρόπι γλυκόζης, ενώ η γαλακτόζη μπορεί να χρησιμοποιηθεί προς σχηματισμό ταγατόζης. Η αντίδραση της ισομερίωσης είναι αμφίδρομη, και έτσι απαιτείται καθαρισμός και κρυσταλλοποίηση του προκύπτοντος διαλύματος και τελικά η ταγκατόζη εμφανίζεται σαν καθαρό κρυσταλλικό λευκό προϊόν (Beadle, 1992). Περίπου το 80% της ταγατόζης που καταναλώνεται διέρχεται αμετάβλητη στο παχύ έντερο, όπου ασκεί πρεβιοτική δράση. Οι πρεβιοτικές ιδιότητές της αφορούν στην παραγωγή βουτυρικού οξέος και την ανάπτυξη γαλακτικών βακτηρίων, και σε συνδυασμό με το ότι αποτελεί γλυκαντικό συστατικό με χαμηλό θερμιδικό δείκτη (περίπου 2 kcal/g) ενισχύεται η εφαρμογή της σε μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων, όπως τα γαλακτοκομικά προϊόντα, τα προϊόντα ζαχαροπλαστικής και αρτοποιίας, και τα συμπληρώματα διατροφής (Schaafsma, 2008).

2.5.4 Γαλακτοολιγοσακχαρίτες (Galacto-oligo-saccharides, GOS)

Οι γαλακτοολιγοσακχαρίτες (GOS) παράγονται από τη λακτόζη με τη δράση της β-γαλακτοζιδάσης. Αυτού του είδους οι ολιγοσακχαρίτες είναι ανθεκτικοί στα ένζυμα του πεπτικού συστήματος και δρουν ως πρεβιοτικά. Οι GOS χρησιμοποιούνται κυρίως ως συστατικά σε βρεφικά προϊόντα, αν και η εφαρμογή τους σε μια ποικιλία τροφίμων, όλο και αυξάνεται. Ύστερα από μελέτη σχετικά με τα επίπεδα ανεκτικότητας νεαρών ενήλικων ατόμων αρσενικού φύλου σε GOS, βρέθηκε ότι ημερήσια κατανάλωση 15 g αυτών από ενήλικα άτομα δεν παρουσιάζει σοβαρού είδους παρενέργειες (Schaafsma, 2008). Επειδή ανήκουν στην κατηγορία των μη αφομοιώσιμων σακχάρων, χαρακτηρίζονται από την ιδιότητα που πολλά στοιχεία αυτής της κατηγορίας εμφανίζουν. Έχουν ευχάριστη γεύση και βελτιώνουν την υφή και τη μετάγευση των τροφίμων, παρέχοντας ιδιότητες παρόμοιες με αυτές της σακχαρόζης, έχοντας παράλληλα χαμηλό θερμιδικό φορτίο. Έχουν, επίσης, αξιοσημείωτη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και μεταβλητά επίπεδα pH. Επισημαίνεται ότι, η σταθερότητα των GOS είναι καλύτερη από αυτήν των φρουκτο-ολιγοσακχαριτών (FOS) (Voragen, 1998).

Όσον αφορά στις εφαρμογές των GOS, στόχο για τη χρήση τους στις βρεφικές τροφές αποτελεί η παρασκευή ενός προϊόντος που θα ενισχύει την ανάπτυξη μικροοργανισμών του γένους *Bifidobacterium* και θα παρέχει όλα τα πλεονεκτήματα του μητρικού γάλακτος. Ο σημαντικότερος λόγος, που συντέλεσε στην ένταξη των GOS στα βρεφικά και παιδικά τρόφιμα, είναι η δομική και λειτουργική ομοιότητα αυτών με τους ολιγοσακχαρίτες που βρίσκονται φυσικά στο μητρικό γάλα. Οι ολιγοσακχαρίτες του μητρικού γάλακτος έχουν μια μοναδική και πολύπλοκη δομή υδατανθράκων. Ο ρόλος τους είναι να θρέφουν επιλεκτικά και να διεγείρουν την ανάπτυξη των καλών βακτηρίων του γαστρεντερικού συστήματος, να αποτρέπουν την προσκόλληση παθογόνων μικροοργανισμών στην επιφάνεια του εντερικού βλεννογόνου και να ενισχύουν το αναπτυσσόμενο ανοσοποιητικό σύστημα των βρεφών με στόχο την αντιμετώπιση μολύνσεων (Schoterman, 2007).

Εκτός από τη χρήση τους στις βρεφικές τροφές, οι GOS βρίσκουν εφαρμογή σε μια ευρεία ποικιλία προϊόντων τροφίμων, λόγω της σταθερότητάς τους. Παράδειγμα αποτελεί η εφαρμογή τους σε αναψυκτικά, χυμούς και άλλα όξινα ροφήματα, σε υποκατάστατα κρέατος, σε προϊόντα ζαχαροπλαστικής και σε γαλακτοκομικά προϊόντα. Επιπρόσθετα, το ψωμί, καθώς και άλλα προϊόντα αρτοποιίας μπορούν να αποτελέσουν φορείς γαλακτοολιγοσακχαριτών, αφού δεν καταναλώνονται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης. Επιπλέον, λόγω της ικανότητας των GOS να συγκρατούν υψηλά επίπεδα υγρασίας, η παρουσία τους εμποδίζει την υπερβολική ξήρανση των προϊόντων αυτών και προσδίδει καλύτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά στο παρασκεύασμα. Οι GOS δεν αποικοδομούνται με το σάλιο και έτσι δεν συνεισφέρουν στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών της στοματικής κοιλότητας. Κατά συνέπεια, αποτελούν ένα είδος γλυκαντικού που προκαλεί τερηδόνα σε πολύ χαμηλά ποσοστά. Επιπρόσθετα, λόγω του χαμηλού ποσοστού αποικοδόμησής τους, έχουν αμελητέα επίδραση στην αύξηση των επιπέδων της γλυκόζης στο αίμα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει αρχίσει να παρουσιάζεται και για εφαρμογές τους σε τρόφιμα που προορίζονται για ηλικιωμένους και νοσηλεύομενους. Η χρήση των GOS μελετάται προς αυτή την κατεύθυνση, δεδομένου ότι διεγείρει την ανάπτυξη της μικροχλωρίδας του εντέρου και παράλληλα παρέχει οφέλη για την υγεία, όπως καταπολέμηση της δυσκοιλιότητας, ενίσχυση του ανοσοποιητικού συστήματος αλλά και βελτίωση της απορρόφησης των ανόργανων συστατικών (Sangwan, 2011).

2.6 Δυσανεξία στη λακτόζη

Η παρουσία της λακτόζης στα τρόφιμα συχνά συνδέεται με αρνητικές επιπτώσεις στον οργανισμό, εξαιτίας ορισμένων προβλημάτων που μπορεί να προκαλέσει τόσο στα τρόφιμα, όσο και στον άνθρωπο. Στα γαλακτοκομικά προϊόντα η παρουσία της λακτόζης επηρεάζει τη σταθερότητα των προϊόντων, λόγω των αντιδράσεων Maillard, που όταν δεν είναι επιθυμητό πρέπει να αποφεύγονται.

Ένα όμως από τα σημαντικότερα προβλήματα είναι η δυσανεξία στη λακτόζη, μια πάθηση που εντοπίζεται σε πολύ μεγάλο ποσοστό του παγκόσμιου πληθυσμού. Η δυσανεξία στην λακτόζη οφείλεται στην απουσία του ενζύμου λακτάση (β-γαλακτοσιδάση), το οποίο παράγεται φυσικά στο λεπτό έντερο, με αποτέλεσμα ο ανθρώπινος οργανισμός να μην μπορεί να διασπάσει το μόριο της λακτόζης σε γαλακτόζη και γλυκόζη. Οι επιπτώσεις απαντώνται στην υγεία του ανθρώπινου οργανισμού με κυριότερα συμπτώματα το πρήξιμο, το κοιλιακό άλγος και τη ναυτία. Παράλληλα, η αποφυγή κατανάλωσης τροφίμων με λακτόζη, με σκοπό την αποφυγή των δυσάρεστων αυτών συμπτωμάτων, έχει σαν αποτέλεσμα την πρόκληση διαφόρων ασθενειών που οφείλονται στην έλλειψη πρόσληψης σημαντικών βιταμινών και θρεπτικών στοιχείων, όπως είναι το ασβέστιο και το μαγνήσιο. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει τη βιομηχανία τροφίμων στην παραγωγή τροφίμων κατάλληλα επεξεργασμένων, προκειμένου να μην περιέχουν λακτόζη ή ίχνη αυτής ακόμη και σε προϊόντα, όπως το βρεφικό γάλα υπό μορφή σκόνης. Η δυσανεξία στη λακτόζη αντιμετωπίζεται είτε μέσω διαιτητικών περιορισμών είτε μέσω φαρμακευτικής θεραπείας ή με συνδυασμό και των δύο. Πολλοί ασθενείς είναι σε θέση να διαχειριστούν τα συμπτώματά τους, περιορίζοντας απλώς την πρόσληψη προϊόντων που περιέχουν λακτόζη. Η πλήρης εξάλειψη των προϊόντων που περιέχουν λακτόζη πρέπει να χρησιμοποιείται μόνο όταν είναι επιτακτική ανάγκη, επειδή μπορεί να οδηγήσει στην

πρόκληση διαφόρων ασθενειών, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Μία άλλη επιλογή για όσους έχουν διαγνωστεί με δυσανεξία στη λακτόζη είναι η χρήση φαρμακευτικής θεραπείας, είτε με συμπληρώματα ενζύμων λακτάσης, είτε με πρεβιοτικά. Τα πρεβιοτικά περιέχουν μικροοργανισμούς που είναι σε θέση να διασπάσουν τη λακτόζη και μπορούν είτε να χορηγηθούν ως συμπλήρωμα, είτε να προστεθούν σε προϊόντα που περιέχουν λακτόζη. Τέλος, μία άλλη στρατηγική είναι η κατανάλωση γαλακτοκομικών προϊόντων χαμηλής περιεκτικότητας σε λακτόζη. Τέτοια παραδείγματα αποτελούν το τυρί και το γιαούρτι. Στο τυρί το μεγαλύτερο μέρος της λακτόζης χάνεται στον ορό γάλακτος κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παρασκευής, ενώ στο γιαούρτι μεγάλο ποσοστό της λακτόζης μετατρέπεται σε γαλακτικό οξύ με βακτηριακή δράση (Walstra, 2005).

Κεφάλαιο 3^ο: Η κρυστάλλωση της λακτόζης

3.1 Εισαγωγή

Η κρυστάλλωση των άμορφων σακχάρων μικρού μοριακού βάρους αποτελεί μια μετάπτωση φάσεως που λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία, μεταξύ της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και της θερμοκρασίας τήξης και είναι μια διεργασία που σχετίζεται άμεσα με την ποιότητα των τροφίμων (Levenson & Hartel, 2005). Το φαινόμενο αυτό ευθύνεται για μία σειρά σημαντικών αλλαγών που συμβαίνουν στα τρόφιμα τα οποία περιέχουν σάκχαρα και μπορεί να προκαλέσει την υποβάθμιση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους (Hartel, 2011). Η κρυστάλλωση αποτελεί είτε μια επιδιωκόμενη είτε μια ανεπιθύμητη διεργασία, ανάλογα με το επιθυμητό προϊόν και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του (Roos, 2002). Συγκεκριμένα για τη λακτόζη, ο ρυθμός αύξησης των κρυστάλλων της ρυθμίζεται από τη μετάβασή της από την α-λακτόζη με χαμηλή διαλυτότητα (70 g/L στους 20 °C) στη β-λακτόζη με υψηλή διαλυτότητα (500 g/L στους 20 °C), προκαλώντας τελικά υπερκορεσμό α-λακτόζης (Wang, 2015). Η διαλυτότητα της λακτόζης είναι μια ιδιότητα που επηρεάζει τη χρήση της σε εφαρμογές σε τρόφιμα ή και σε άλλους τομείς, με τη β-λακτόζη να κυριαρχεί σε εφαρμογές σε προϊόντα που απαιτούν τη γρήγορη διαλυτοποίηση της λακτόζης (Yang & Silva, 1995).

3.2 Η δομή της λακτόζης

Ανάλογα με τη μοριακή διάταξη της λακτόζης, η δομή της μπορεί να ταξινομηθεί, ως κρυσταλλική και άμορφη. Στην κρυσταλλική κατάσταση, τα μόρια λακτόζης είναι διατεταγμένα σε πλέγμα, ενώ στην άμορφη κατάσταση, τα μόρια λακτόζης δεν διατάσσονται οργανωμένα (Mullin, 2001). Η μετάβαση της λακτόζης από την κρυσταλλική κατάσταση στην άμορφη (μη κρυσταλλική) κατάσταση και αντίστροφα, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το περιεχόμενο νερό στο σύστημα. Η μη κρυσταλλική κατάσταση της λακτόζης είναι ένα σύστημα που δεν είναι σε ισορροπία, το οποίο κατά την απορρόφηση του νερού μεταβαίνει σε σταθερή μορφή λακτόζης. Ωστόσο, η μετάβαση από άμορφη σε κρυσταλλική μορφή είναι ένα φαινόμενο που εξαρτάται από το χρόνο και συχνά επιταχύνεται από παράγοντες, όπως η σχετική υγρασία (RH) και η θερμοκρασία (Roos, 2002). Η άμορφη λακτόζη σχηματίζεται κατά την ξήρανση ενός διαλύματος λακτόζης, όταν συμβαίνει μια ταχεία αύξηση του ιξώδους και αποτρέπει την κρυστάλλωση. Η μετάβαση της άμορφης κατάστασης στην ελαστική κατάσταση ονομάζεται υαλώδης μετάπτωση, και η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται αυτή

η μετάβαση αναφέρεται ως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) (McSweeney and Fox, 2009). Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της άνυδρης λακτόζης είναι 101°C , αλλά μειώνεται, όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα σε υγρασία. Η T_g μειώνεται στους 24°C σε ενεργότητα νερού 0,37, που αντιστοιχεί σε περιεκτικότητα σε νερό 6,8% w/w. Όταν η άμορφη λακτόζη απορροφά υγρασία, αυξάνεται η κινητικότητα των μορίων λακτόζης. Σε ορισμένο σημείο, μια κατάρρευση στη δομή οδηγεί στην κρυσταλλική μορφή. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται κρυστάλλωση, συνοδευόμενη από απελευθέρωση προσροφημένου νερού. Η προκύπτουσα κρυσταλλική λακτόζη είναι ένα μείγμα άνυδρων και ένυδρων μορφών σε αναλογίες ανάλογα με τις συνθήκες περιβάλλοντος (Carpin et al, 2016). Οι έξι γνωστές μορφές λακτόζης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Κατάσταση και μορφές λακτόζης (Lisiohadi, 2009).

Κατάσταση της λακτόζης	Μορφή της λακτόζης
Άμορφη	<ul style="list-style-type: none"> • Μίγμα από α- και β- λακτόζη
Κρυσταλλική	<ul style="list-style-type: none"> • μονοένυδρη α-λακτόζη • άνυδρη σταθερή α-λακτόζη • άνυδρη α-λακτόζη - ασταθής • σύνθεση β-/α- λακτόζη • β-λακτόζη

Παρά το γεγονός ότι η α -λακτόζη και η β -λακτόζη διαφέρουν μόνο ως προς το ανωμερές της γλυκόζης και όχι ως προς τον δεσμό των μονομερών, οι διαφορετικές μορφές της λακτόζης παρουσιάζουν και διαφορετικές φυσικές ιδιότητες, κάποιες από τις οποίες αναγράφονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Φυσικές ιδιότητες της α - και β -λακτόζης (Harper, 1992).

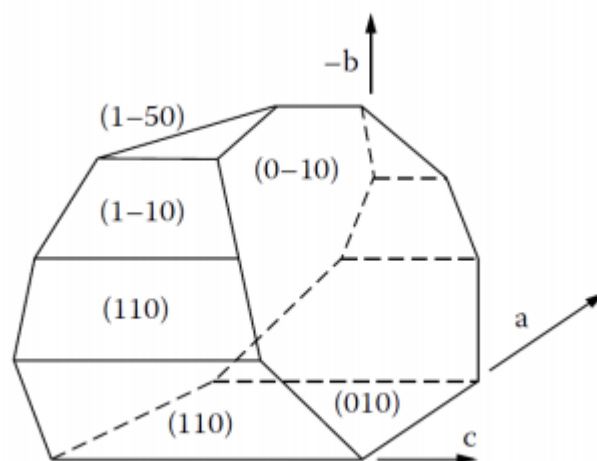
Ιδιότητες	α -λακτόζη	β -λακτόζη
Μοριακό βάρος (Da)	360	342
Πυκνότητα (g/mL)	1,54	1,59
Σημείο τήξης ($^\circ\text{C}$)	202	252
Θερμότητα διαλυτοποίησης (J/g)	-50,2	9,62
Ειδική στροφική ικανότητα ($^\circ$)	+88	+34
Διαλυτότητα σε νερό στους 20°C (g/ 100 g)	7,40	55,0

Στα υδατικά διαλύματα, η α - και β - λακτόζη συνυπάρχουν σε ισορροπία. Ανεξάρτητα από τη μορφή λακτόζης που χρησιμοποιείται για την προετοιμασία του διαλύματος, λαμβάνει χώρα το φαινόμενο του πολυστροφισμού και έτσι υπάρχουν στο διάλυμα και οι δύο ανωμερείς μορφές της λακτόζης, μέχρι στην ισορροπία να υπάρχει 37,3% α -

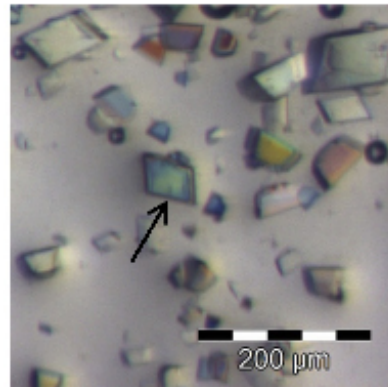
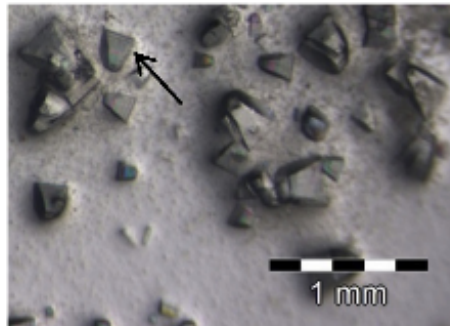
λακτόζη και 62,7% β-λακτόζη. Αυτή η αναλογία ισορροπίας επηρεάζεται ελαφρώς από τις διαφορές στη θερμοκρασία, αλλά όχι από τις διαφορές στο pH. Ο ρυθμός της μετάβασης αυτής είναι αργός σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά αυξάνεται 2,8 φορές με κάθε 10 °C αύξησης της θερμοκρασίας, ενώ γίνεται σχεδόν στιγμιαίος στους 75 °C. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, μειώνεται η β-λακτόζη. (Gänzle, 2008)

Σημαντική διαφορά υπάρχει, επίσης, στη δομή των κρυστάλλων των δύο ανωμερών μορφών της λακτόζης. Η α-λακτόζη κρυσταλλώνεται σχηματίζοντας σκληρούς κρυστάλλους που διαλύονται αργά, δεν εμφανίζουν υγροσκοπικότητα, ενώ έχουν διαφορετικά σχήματα με επικρατέστερο το σχήμα Tomahawk. Αντιθέτως, η β-λακτόζη σχηματίζει κρυστάλλους άνυδρης μορφής σε θερμοκρασία υψηλότερη των 93,5°C. Οι κρύσταλλοι της β-λακτόζης είναι πιο μικρού μεγέθους και έχουν σχήμα διαμαντιού (McSweeney & Fox 2009). Η διαλυτότητά τους είναι έως και 10 φορές υψηλότερη από εκείνη της α-λακτόζης και, λόγω αυτής της υψηλότερης διαλυτότητας, η β-λακτόζη είναι πιο γλυκιά (Johnson, 2003). Γρήγορη ξήρανση διαλύματος λακτόζης, όπως στην παραγωγή σκόνης γάλακτος, αποδίδει ένα υγροσκοπικό και άμορφο μίγμα α- και β-λακτόζης σε χημική ισορροπία.

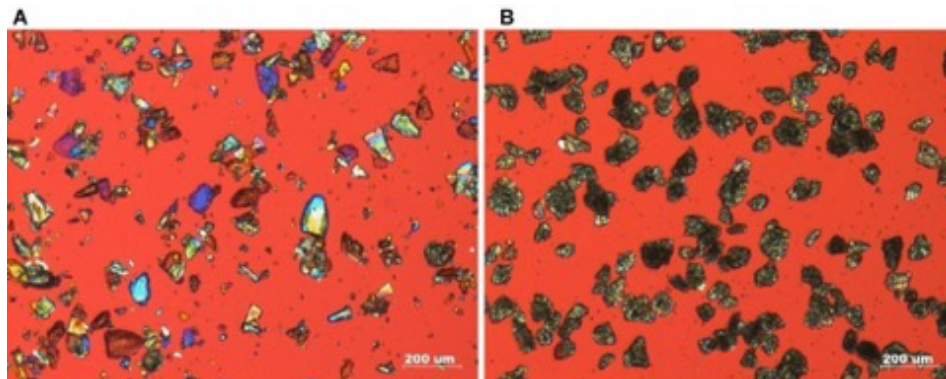
Οι μορφές των πυραμίδων, των Tomahawk και των πρισμάτων (Εικόνα 7, Εικόνα 8) είναι οι πιο κοινές μορφές των κρυστάλλων, αλλά οι κρύσταλλοι λακτόζης μπορούν να παρατηρηθούν σε μια ποικιλία από άλλα σχήματα, ανάλογα με τις συνθήκες της κρυστάλλωσης. Ο κύριος παράγοντας που διέπει τη μορφή των κρυστάλλων λακτόζης είναι ο υπερκορεσμός του διαλύματος. Ο υψηλός υπερκορεσμός οδηγεί σε σχηματισμό μόνο πρισμάτων, ενώ όσο ο υπερκορεσμός μειώνεται παρατηρείται δημιουργία κρυστάλλων σε σχήματα διαμαντιού, πυραμίδας και τέλος Tomahawk (Nickerson, 1979, Jelen and Coulter, 1973). Οι κρύσταλλοι της α-λακτόζης είναι μονοκλινικοί, σφαιροειδείς και έχουν μόνο έναν άξονα συμμετρίας. Έχουν τραπεζοειδείς πλευρικές όψεις, ρομβικές κορυφές και λοξή όψη στη βάση και την κορυφή, δίνοντας στον κρύσταλλο μια ξεχωριστή εμφάνιση. Η δομή των κρυστάλλων τόσο της α- όσο και της β-λακτόζης παρουσιάζεται στην Εικόνα 9 και τα σχήματα και χρώματα ποικίλουν, ανάλογα με τον τύπο και τις συνθήκες κρυστάλλωσης (Wong & Hartel 2014).



Εικόνα 7: Μορφή Tomahawk κρυστάλλου της λακτόζης (Jane Selia dos Reis Coimbra, 2009).



Εικόνα 8: Τυπικά σχήματα Tomahawk (αριστερή εικόνα) και πρίσμα (δεξιά εικόνα) μονοϋδρικής α-λακτόζης.



Εικόνα 9: Απεικόνιση σε μικροσκόπιο της δομής της α-μονοϋδρικής λακτόζης (A) και της β-άνυδρης λακτόζης (B) (Wong & Hartel 2014).

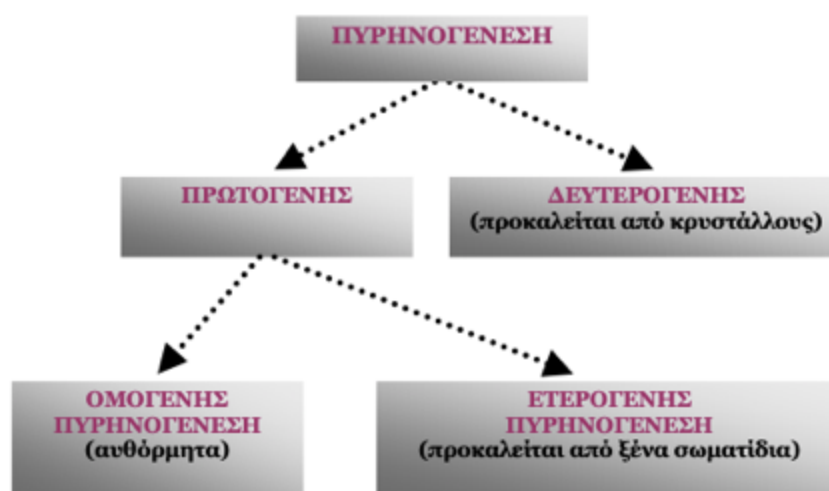
3.3 Η διαδικασία της κρυστάλλωσης

Η κρυστάλλωση είναι μια διεργασία κυρίως δύο σταδίων, που περιλαμβάνει την πυρηνογένεση (σχηματισμός πυρήνων κρυστάλλωσης) και την κρυσταλλική ανάπτυξη (ανάπτυξη και τελειοποίηση των σχηματιζόμενων κρυστάλλων). Για την κρυστάλλωση ενός μορίου, κινητήρια δύναμη είναι η διαφορά στο χημικό δυναμικό μεταξύ ενός μορίου που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας και ενός μορίου στην υπερκορεσμένη του κατάσταση (Hartel, 2001).

3.3.1 Πυρηνογένεση

Η διαδικασία της αρχικής δημιουργίας κρυστάλλων (πυρήνες) ονομάζεται πυρηνογένεση και εξαρτάται από τον υπερκορεσμό. Η πυρηνογένεση αποτελεί τον σχηματισμό μοριακών συμπλεγμάτων, τα οποία έχουν ένα κρίσιμο μέγεθος πάνω από το οποίο συνεχίζουν να αναπτύσσονται, ενώ κάτω από αυτό είναι πολύ ασταθή. Η ανάπτυξη των κρυστάλλων προϋποθέτει την παρουσία αυτών των μικροσκοπικών στερεών σωματιδίων που θα δράσουν ως κέντρα κρυστάλλωσης και καλούνται έμβρυα ή φύτρες ή πυρήνες των κρυστάλλων. Κατά την πυρηνογένεση, τα συσσωματώματα που δημιουργούνται είναι σταθερά και αναπτύσσονται σε ανιχνεύσιμο μέγεθος. Η πυρήνωση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε πρωτογενή και δευτερογενή πυρήνωση (Εικόνα 10). Η πρωτογενής πυρήνωση συμβαίνει είτε παρουσία (ετερογενής πυρήνωση) είτε απουσία (ομοιογενής) αιωρούμενων σωματιδίων που καταλύουν το σχηματισμό των σταθερών συσσωματωμάτων. Σε χαμηλά επίπεδα υπερκορεσμού και σε χαμηλές θερμοκρασίες, η διαθέσιμη ενέργεια στο υπερκορεσμένο διάλυμα δεν επαρκεί για να προκαλέσει σχηματισμό των πυρήνων με ομοιογενή πυρήνωση, με αποτέλεσμα η ετερογενής πυρήνωση να είναι η κύρια πηγή της αρχικής παραγωγής πυρήνων. Μετά από αυτό το στάδιο κυριαρχεί η δευτερογενής πυρήνωση.

Μεταξύ των κυριότερων παραγόντων που επηρεάζουν την πυρηνογένεση συγκαταλέγονται ο βαθμός υπερκορεσμού, η θερμοκρασία, ο ρυθμός ψύξης, το ιξώδες του διαλύματος, η ταχύτητα ανάδευσης, η παρουσία άλλων ουσιών καθώς και η φύση του σακχάρου. Είναι γεγονός ότι, η πυρηνογένεση καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την μετέπειτα κρυσταλλική ανάπτυξη. Αναλυτικότερα, η αύξηση του βαθμού υπερκορεσμού συνιστά αύξηση του ρυθμού πυρηνογένεσης. Όμως, υπάρχει μία μέγιστη τιμή υπερκορεσμού που μπορεί να αποκτήσει το διάλυμα σε δεδομένες συνθήκες, με αποτέλεσμα, όταν ξεπεραστεί η τιμή αυτή, να παρατηρείται μείωση του ρυθμού (Hartel, 2001).



Εικόνα 10: Κατηγοριοποίηση του μηχανισμού πυρηνογένεσης (Agrawal, 2012).

3.3.2 Κρυσταλλική ανάπτυξη

Η ανάπτυξη των κρυστάλλων, αποτελεί το επόμενο στάδιο της διεργασίας της κρυστάλλωσης, όπου οι σταθεροί πυρήνες κρυστάλλωσης συνεχίζουν να αναπτύσσονται μέχρι να δημιουργηθούν οι κρύσταλλοι. Η κρυσταλλική ανάπτυξη των περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια (Hartel & Shastry, 1991):

1. Διάχυση των δομικών μονάδων (συστάδες μορίων σακχάρου) από τον κύριο όγκο της υδατικής φάσης, στη στερεά διεπιφάνεια.
2. Πολυστροφισμός των σακχάρων, ώστε να μετασχηματιστούν στις κατάλληλες ανωμερείς μορφές.
3. Αποβολή των μορίων του νερού που συνδέονται με τα μόρια των σακχάρων, προερχόμενα από την υδατική φάση.
4. Απομάκρυνση των μορίων του νερού, που έχουν επικαθήσει πάνω στο κρυσταλλικό πλέγμα.
5. Προσανατολισμός των δομικών μονάδων στη στοιβάδα διάχυσης που δημιουργείται, μεταξύ της υδατικής και κρυσταλλικής φάσης.
6. Επιφανειακή διάχυση των δομικών μονάδων σε κατάλληλο σημείο ενσωμάτωσης στο κρυσταλλικό πλέγμα.
7. Ενσωμάτωση στο κρυσταλλικό πλέγμα με ταυτόχρονη αποβολή λανθάνουσας θερμότητας.

3.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυστάλλωση της λακτόζης

Τα άμορφα σάκχαρα, βρίσκονται σε μία μετασταθή κατάσταση και είναι ιδιαίτερα επιρρεπή σε αλλαγές της θερμοκρασίας ή υγρασίας, καθώς τείνουν πάντα να μεταβούν σε μία θερμοδυναμικά σταθερή κατάσταση, όπως η κρυσταλλική. Η θερμοκρασία καθώς και το μέγεθος της διακύμανσης της, η σχετική υγρασία του αέρα, ο βαθμός υπερκορεσμού αλλά και η παρουσία διαλυτών, προσθέτων και γενικά ξένων διεπαφών επιδρούν σημαντικά στις αλλαγές ήδη υφιστάμενων κρυσταλλικών δομών, αλλά και στο ρυθμό κρυστάλλωσης που λαμβάνει χώρα κατά την αποθήκευση και διανομή των τροφίμων. Επιπρόσθετα, ο ρυθμός κρυστάλλωσης επηρεάζεται από τη σύνθεση του τροφίμου, δεδομένου ότι πολλά συστατικά επηρεάζουν τόσο την πυρηνογένεση, όσο και την κρυσταλλική ανάπτυξη (Hartel, 2001). Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την κρυστάλλωση αναλύονται παρακάτω.

3.4.1 Επίδραση του βαθμού υπερκορεσμού

Ομοίως με τη διεργασία της πυρηνογένεσης, ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης επηρεάζεται σημαντικά από τον βαθμό υπερκορεσμού του συστήματος. Αρχικά, καθώς αυξάνεται ο βαθμός υπερκορεσμού, αυξάνεται και ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης. Υπάρχει όμως, ένα κρίσιμο σημείο υπερκορεσμού, στο οποίο παρατηρείται μείωση της μοριακής κινητικότητας και κατ' επέκταση της διάχυσης των μορίων, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός κρυστάλλωσης (Hartel, 2001). Για παράδειγμα, σε θερμοκρασία δωματίου η αύξηση της συγκέντρωσης του σακχάρου πάνω από την διαλυτότητά του (συγκέντρωση στο κορεσμένο διάλυμα), θα επιφέρει την αύξηση του βαθμού

κρυστάλλωσης. Μόλις όμως η συγκέντρωση αυξηθεί τόσο, ώστε να περιορίζει τη διάχυση των μορίων, λόγω σημαντικής αύξησης του ιξώδους, ο ρυθμός κρυστάλλωσης θα αρχίσει να μειώνεται. Στη περίπτωση που η συγκέντρωση του σακχάρου είναι αρκετά υψηλή (ελάχιστη περιεκτικότητα υγρασίας), η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης θα εξισωθεί με τη θερμοκρασία δωματίου, οπότε η μοριακή κινητικότητα θα μειωθεί δραστικά και ο ρυθμός κρυστάλλωσης σχεδόν θα εκμηδενιστεί.

3.4.2 Επίδραση της οξύτητας και της αλκαλικότητας

Το pH είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την κρυστάλλωση της λακτόζης. Η επίδρασή του έχει αποδοθεί στην επίδρασή που έχει στο ρυθμό του πολυστροφισμού, καθώς η κρυστάλλωση απομακρύνει μόνο ένα ανωμερές από την ισορροπία, το οποίο μπορεί να εξαντληθεί στην κρυσταλλική μορφή, εάν ο πολυστροφισμός είναι αργός. Η μετάβαση από α - σε β -λακτόζη επιταχύνεται σε αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH} > 7$) και σε αρκετά όξινο περιβάλλον ($\text{pH} < 1$). Ωστόσο, τα οργανικά οξέα που απαντώνται συνήθως στον ορό, όπως το οξικό και γαλακτικό οξύ, δεν παράγουν το χαμηλό απαιτούμενο pH και ως εκ τούτου, δρουν ως αναστολές στην κρυστάλλωση της λακτόζης. Στην ιδανική περίπτωση, η λακτόζη πρέπει να κρυσταλλώνεται από γλυκό ορό με όσο το δυνατόν υψηλότερο pH. Με βάση μελέτες που έχουν γίνει, οι αλκαλικές συνθήκες επιταχύνουν την κρυστάλλωση, αλλά επίσης ευνοούν το σχηματισμό προϊόντων αποδόμησης της λακτόζης, που μπορεί να οδηγήσουν σε αναστολή της κρυστάλλωσης. Ωστόσο, η προσθήκη γαλακτικού ασβεστίου ή όξινου φωσφορικού καλίου (K_2HPO_4), (και τα δύο αυξάνουν το pH), οδήγησε σε αντίθετα αποτελέσματα στην κρυστάλλωση, δείχνοντας επιπρόσθετα αποτελέσματα της μεταλλικής σύνθεσης και της ιοντικής ισχύος (Gänzle, 2008) (Wong & Hartel 2014).

3.4.3 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η κρυστάλλωση των άμορφων ελαστοπλαστικών σακχάρων πραγματοποιείται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και μικρότερη από τη θερμοκρασία τήξης (T_m). Η επίδραση της θερμοκρασίας στη διεργασία της κρυστάλλωσης σχηματικά αποδίδεται με μια καμπύλη σχήματος καμπάνας, όπου η μέγιστη κορυφή βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές T_g και T_m . Η κρυστάλλωση των άμορφων σακχάρων επιταχύνεται με την μείωση του ιξώδους και την αύξηση της διαχυτότητας και μοριακής κινητικότητας, ως αποτέλεσμα της αύξησης της θερμοκρασιακής διαφοράς $T - T_g$ (Eliasson, 2006). Γενικότερα, εφόσον η κρυσταλλική ανάπτυξη είναι το αποτέλεσμα του συνδυασμού διαφορετικών μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, η θερμοκρασία επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό αφενός τον ρυθμό ενσωμάτωσης στην επιφάνεια του κρυσταλλικού πλέγματος και αφετέρου την μεταφορά μάζας (διάχυση) από το σύστημα προς την κρυσταλλική επιφάνεια. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι κρύσταλλοι αυξάνουν κυρίως λόγω του μηχανισμού ενσωμάτωσης στην επιφάνεια του κρυστάλλου, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες η μεταφορά μάζας αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό, καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας συντελεί στην μείωση του ιξώδους του συστήματος και συνεπώς στην αύξηση της μοριακής κινητικότητας.

Συνεπώς, η τιμή της θερμοκρασίας καθορίζει τον μηχανισμό που αποτελεί τον περιοριστικό παράγοντα της διεργασίας της κρυστάλλωσης (Hartel, 2001).

3.4.4 Επίδραση της παρουσίας πρόσθετων συστατικών

Οι τιμές της διαλυτότητας της λακτόζης σε διαλύματα ορού φαίνεται να σχετίζονται άμεσα με τους ρυθμούς της κρυσταλλικής ανάπτυξης της λακτόζης. Ειδικότερα, ο ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων είναι χαμηλότερος σε διαλύματα ορού από ό,τι σε καθαρά διαλύματα λακτόζης. Η παρουσία προσμίξεων, όπως η ριβοφλαβίνη ή το χλωριούχο κάλιο (KCl) θα μπορούσε να είναι υπεύθυνη για αυτό το αποτέλεσμα. Επίσης, το γαλακτικό οξύ θεωρείται αναστολέας της κρυστάλλωσης της λακτόζης, αν και δεν έχει γίνει ακόμη συστηματική μελέτη για να αποδειχθεί (Chandrapala, Wijayasinghe, Vasiljevic, 2016). Πολλά είδη ορυκτών αλάτων, όπως το χλωριούχο λίθιο (LiCl), το θεικό μαγνήσιο ($MgSO_4$) και το διυδροφωσφορικό κάλιο (K_2HPO_4), αναστέλλουν την κρυστάλλωση της λακτόζης μεταβάλλοντας τη διαλυτότητά της. Η προσθήκη διαφόρων αλάτων σε καθαρά διαλύματα λακτόζης έχει πολύ διαφορετικά αποτελέσματα στους ρυθμούς ανάπτυξης των κρυστάλλων. Ορισμένα άλατα οδηγούν σε σημαντικά υψηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης κρυστάλλων και το αποτέλεσμα τους εξαρτάται και από τη συγκέντρωση των αλάτων. Έτσι, οι συγκεντρώσεις των αλάτων φαίνεται να είναι σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τους ρυθμούς ανάπτυξης, με κάθε άλας να ασκεί διαφορετικό αποτέλεσμα. Επιπλέον, ορισμένα άλατα φαίνεται να αλλάζουν και το σχήμα των κρυστάλλων (Gänzle, 2008) (Wong, Hartel, 2014).

Μια αλλαγή στη διαλυτότητα της λακτόζης θεωρείται ότι είναι η αιτία για τις αλλαγές συμπεριφοράς κρυστάλλωσης παρουσία ακαθαρσιών. Η παρουσία ιόντων με υψηλή πυκνότητα φορτίου (Ca^{2+} , Ba^{2+}) πιστεύεται ότι προσανατολίζει τη δομή του νερού, λόγω της ικανότητάς τους να οργανώνουν ηλεκτροστατικά τη δομή του νερού. Ωστόσο, ορισμένα ιόντα με χαμηλή πυκνότητα φορτίου (Cl^- , Br^- , I^-) οδήγησαν σε διαταραχή και διάσπαση της δομής των μορίων του νερού. Ως εκ τούτου, οι αλλαγές στη δομή του νερού επηρεάζουν άμεσα τη διαλυτότητα και συνεπώς τον υπερκορεσμό του διαλύματος λακτόζης, ο οποίος είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που διέπουν την κρυστάλλωση της λακτόζης (Wijayasinghe, Vasiljevic, Chandrapala, 2015).

Επιπρόσθετα, η παρουσία άλλων σακχάρων έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει ελαφρώς το ρυθμό κρυστάλλωσης. Αποτελέσματα από μελέτες των Nickerson και Moore (1974) δείχνουν ότι τουλάχιστον σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (5%), τα σάκχαρα όπως η γλυκόζη και η μαλτόζη έχουν μόνο μια μικρή επίδραση στη συνολική ανάπτυξη της μονοϋδρικής α-λακτόζης, και πιο συγκεκριμένα αυξάνουν ελαφρώς το ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης.

Πέρα από τα παραπάνω, η παρουσία πρωτεϊνών προωθεί την πυρήνωση, αλλά επιβραδύνει την ανάπτυξη κρυστάλλων λακτόζης. Ο Mimouni et al. (2005) το εξήγησε λαμβάνοντας υπόψη ότι η πρόσδεση νερού από τις πρωτεΐνες δημιουργεί περιοχές υπερκορεσμού της λακτόζης, οι οποίες είναι ευνοϊκές για την πυρήνωση. Παρά την ταχεία πυρήνωση που οδήγησε στο σχηματισμό πολλών μικρών κρυστάλλων, η ανάπτυξη των κρυστάλλων βρέθηκε να γίνεται με σχετικά αργό ρυθμό.

Η κρυστάλλωση της λακτόζης μπορεί, επίσης, να επιβραδυνθεί με την παρουσία πολυσακχαριτών ή άλλων μακρομορίων (Elliason,2006). Οι πολυσακχαρίτες ενδέχεται να παρεμποδίσουν τη διάχυση των μορίων της λακτόζης και να οδηγήσουν σε μειωμένη πυρήνωση και ανάπτυξη κρυστάλλων. Τέλος, έχει αποδειχτεί ότι η παρουσία GOS οδηγεί σε αξιοσημείωτη επιβράδυνση στην κρυστάλλωση της λακτόζης (Smart & Smith, 1991).

Η επίδραση ορισμένων πρόσθετων συστατικών παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Επίδραση πρόσθετων συστατικών στην κρυστάλλωση της λακτόζης (Wong, Hartel, 2014).

Πρόσθετα / ακαθαρσίες	Επίδραση
Χλωριούχο λίθιο (LiCl), Θεϊκό μαγνήσιο (MgSO₄)	Αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης, μείωση της διαλυτότητας της λακτόζης.
Διυδροφωσφορικό κάλιο (K₂HPO₄)	Μείωση του ρυθμού ανάπτυξης, αύξηση της διαλυτότητας της λακτόζης.
Χλωριούχο ασβέστιο (CaCl₂)	Αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης, μείωση της διαλυτότητας της λακτόζης. Προωθεί (<10% επίπεδο ακαθαρσίας) και αναστέλλει την ανάπτυξη (> 10% επίπεδο ακαθαρσίας).
Χλωριούχο κάλιο (KCl)	Προωθεί (<5% επίπεδο ακαθαρσίας) και αναστέλλει την ανάπτυξη (> 5% επίπεδο ακαθαρσίας).
Δισόξινο φωσφορικό νάτριο (NaHPO₄)	Προωθεί την ανάπτυξη.
Γαλακτικό οξύ	Επιβραδύνει την κρυστάλλωση της λακτόζης.
Πρωτεΐνη	Ευνοεί την πυρηνογένεση τοπικά, με αποτέλεσμα την παραγωγή μικρών κρυστάλλων/πυρήνων και καθυστερεί την ανάπτυξη των κρυστάλλων.
Ριβοφλαβίνη	Αναστέλλει την ανάπτυξη όλων των κρυσταλλικών επιφανειών.

3.4.5 Επίδραση της ενεργότητας νερού

Η κρυστάλλωση της λακτόζης μπορεί να συμβεί, όταν η σχετική υγρασία κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης είναι υψηλότερη από την κρίσιμη σχετική υγρασία αποθήκευσης στη θερμοκρασία αποθήκευσης. Τέτοιες κρίσιμες σχετικές υγρασίες αποθήκευσης σε θερμοκρασία δωματίου φαίνονται στον Πίνακα 6. Ο ρυθμός κρυστάλλωσης έχει αποδειχθεί ότι αυξάνεται με την αύξηση της σχετικής υγρασίας

αποθήκευσης σε σταθερή θερμοκρασία ή με αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης σε σταθερή περιεκτικότητα σε νερό (Eliasson, 2006).

Πίνακας 6: Κρίσιμες τιμές περιεχόμενου νερού και σχετικής υγρασίας (Eliasson, 2006).

	Θερμοκρασία (°C)	Κρίσιμη τιμή περιεχόμενου νερού (g H ₂ O/100 g στερεού)	Κρίσιμη σχετική υγρασία RH (%)
Λακτόζη ξήρανση με λυοφιλίωση	24	6,8	37
Λακτόζη, ξήρανση με ψεκάσμο	23	7,5	37
Λακτόζη	25	7,2	33
Λακτόζη με WPI, ξήρανση με ψεκάσμο	23	6,9	36

3.5 Κρυστάλλωση: Χρησιμότητα και Προβλήματα

Στη βιομηχανία τροφίμων η διαδικασία κρυστάλλωσης χρησιμοποιείται για δύο συγκεκριμένους σκοπούς. Πρώτον, χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό μιας στερεάς φάσης διαφορετικής σύνθεσης από την υγρή φάση, όπου το ένα ή και τα δύο κλάσματα μπορεί να είναι πολύτιμα. Εναλλακτικά, η κρυστάλλωση χρησιμοποιείται χωρίς να πραγματοποιείται διαχωρισμός των κλασμάτων, για τον έλεγχο ή την επίτευξη επιθυμητών αλλαγών στην υφή που έχει το στερεό προϊόν. Η κρυστάλλωση μπορεί να χρησιμεύσει για την ανάκτηση κρυσταλλικών προϊόντων (γλυκόζη, λακτόζη, κιτρικό οξύ, άλας), για την απομάκρυνση ορισμένων ανεπιθύμητων συστατικών ή για τροποποίηση ορισμένων προϊόντων διατροφής προκειμένου να ληφθεί μια επιθυμητή δομή.

Ο έλεγχος της διαδικασίας κρυστάλλωσης μπορεί να επηρεάσει εάν ένα συγκεκριμένο προϊόν μπορεί να έχει απαλή υφή ή εάν θα προσδίδει χαλικώδη αίσθηση στο στόμα. Αυτή η δομή, μαζί με άλλα δομικά στοιχεία (γαλακτώματα, κυψέλες αέρα, κ.λπ.), καθορίζουν την εμφάνιση του προϊόντος (π.χ., δημητριακά), τις μηχανικές ιδιότητες κατά τη διάρκεια του χειρισμού (π.χ., ικανότητα επάλειψης του βουτύρου), την αίσθηση στο στόμα κατά την κατανάλωση (π.χ., απαλότητα του παγωτού), και σταθερότητα στο ράφι (π.χ., λιπαρότητα). Σε ορισμένες περιπτώσεις, η δημιουργία κρυστάλλων είναι κάτι επιθυμητό, σε άλλες είναι κάτι που πρέπει να αποφευχθεί. Είναι σημαντικό να είναι γνωστά τα χαρακτηριστικά και η ποιότητα των κρυστάλλων σε διαφορετικά τρόφιμα. Το βούτυρο, η μαργαρίνη, το παγωτό, η ζάχαρη και η σοκολάτα περιέχουν διαφορετικούς τύπους κρυστάλλων, αν και όλοι περιέχουν κρυστάλλους λίπους. Για παράδειγμα, το παγωτό έχει κρυστάλλους λίπους, κρυστάλλους πάγου και μερικές φορές κρυστάλλους λακτόζης.

Οι αρχές κρυστάλλωσης και οι παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη των κρυστάλλων λακτόζης έχουν εφαρμοστεί στα γαλακτοκομικά προϊόντα για να γίνουν κατανοητές οι συνέπειες των συνθηκών επεξεργασίας γαλακτοκομικών προϊόντων που περιέχουν λακτόζη, στην ποιότητά τους. Ένα από τα πιο δυσάρεστα ελαττώματα υφής στα γαλακτοκομικά προϊόντα είναι η αίσθηση “άμμου” κατά τη γεύση, που μπορεί να εμφανιστεί ιδιαίτερα στο παγωτό και το Νορβηγικό τυρί. Το πρόβλημα αυτό προκαλείται από κρύσταλλους λακτόζης που είναι αρκετά μεγάλοι για να είναι ανιχνεύσιμοι στο στόμα, αλλά δεν διαλύονται εύκολα, δημιουργώντας έτσι ακατέργαστη ή κοκκώδη αίσθηση. Το “αμμώδες” παγωτό προκαλείται από την παρουσία κρυστάλλων α- λακτόζης. Αν ένα διάλυμα που περιέχει α- και β-λακτόζη σε ισορροπία συμπυκνώνεται έτσι ώστε το διάλυμα να υπερκορεστεί στη μορφή α-, η α- παρά η β-λακτόζη κρυσταλλώνεται καθώς αυτή η μορφή είναι λιγότερο διαλυτή. Σε ορισμένα γαλακτοκομικά προϊόντα, η κρυστάλλωση λακτόζης μπορεί να αποφευχθεί. Σε άλλα, αυτό είναι αδύνατο ή ανεπιθύμητο, έτσι ώστε η προσοχή να εστιάζεται απαραίτητως στον περιορισμό του μεγέθους των κρυστάλλων σε ακατάλληλα μεγέθη. Στη φαρμακευτική βιομηχανία, η λακτόζη χρησιμοποιείται συνήθως ως παράγοντας διογκώσεως σε φαρμακευτικές συνταγές τόσο για τον άνθρωπο όσο και για κτηνιατρικά φαρμακευτικά προϊόντα. Η ομοιομορφία των κρυστάλλων, η ομαλή επιφάνεια καθώς και τα ευνοϊκά σχήματα έχουν κρίσιμη σημασία για τις ιατρικές εφαρμογές. Η πηγή και η ποιότητα της λακτόζης μπορεί να έχει ουσιαστική επίδραση στην παραγωγή του φαρμάκου. Η σταθεροποίηση της λακτόζης με τη μορφή άμορφης (δηλαδή μη κρυσταλλικής μορφής) είναι η βασική απαίτηση για τη διατήρηση της ποιότητας των σχετικών τροφίμων και φαρμακευτικών προϊόντων (Roos, 2002). Η εμφάνιση κομματιών διαφόρων μεγεθών σε σκόνη λακτόζης, που αναφέρεται ως “caking” είναι ένα ακόμη πρόβλημα που σχετίζεται με την κρυστάλλωση της λακτόζης και χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό στερεών γεφυρών μεταξύ των μορίων της, λόγω υγρασίας, μεταβολών θερμοκρασίας και πίεσης. Το “caking” είναι ένα επαναλαμβανόμενο πρόβλημα σε διάφορες βιομηχανίες, είτε συμβαίνει κατά την παραγωγή, αποθήκευση ή μεταφορά σκόνης. Η κονιοποιημένη σκόνη έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερους χρόνους επεξεργασίας και μειωμένη ποιότητα προϊόντος, οδηγώντας σε σημαντική οικονομική απώλεια (Carpin et. al, 2016).

Κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων ενζυμικών αντιδράσεων, έχει παρατηρηθεί ότι η κρυστάλλωση της λακτόζης μπορεί να αποτελέσει πρόβλημα και να δράσει παρεμποδιστικά για τη δημιουργία γαλακτοολιγοσακχαριτών, GOS. Η κρυστάλλωση συνδέεται γενικά με την διαχείριση των ορών πριν και μετά τις ενζυμικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για τη σύνθεση των GOS. Πιο συγκεκριμένα, απαιτείται διαχείριση του ορού με διάφορες εναλλαγές της θερμοκρασίας και πιο συγκεκριμένα, η κατάψυξη αυτού ή η θέρμανσή του σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες έως και 60 °C, καθώς επίσης και συμπύκνωσή του κοντά στο σημείο κορεσμού της λακτόζης, για την επίτευξη μεγαλύτερης απόδοσης των αντιδράσεων ολιγομερισμού. Επίσης, μετά την ενζυμική αντίδραση απαιτείται απενεργοποίηση του ενζύμου, με θέρμανση του ορού στους 100°C. Οι διεργασίες πριν και μετά την ενζυμική αντίδραση επιταχύνουν την κρυστάλλωση, η οποία είναι ανεπιθύμητη καθώς μετά ο ορός δε μπορεί να είναι χρήσιμος.

3.6 Προηγούμενες Μελέτες

Παρακάτω αναφέρονται ορισμένες μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με το φαινόμενο της κρυστάλλωσης της λακτόζης και την επίδραση της θερμοκρασίας, των αλάτων και της σχετικής υγρασίας σε αυτό.

Οι Mazzobre, Aguilera και Buera, (2001,2003) μελέτησαν την κινητική της κρυστάλλωσης άμορφης λακτόζης και μίγματος λακτόζης-τρεαλόζης, σε διαφορετικές θερμοκρασίες αποθήκευσης και παρατήρησαν ότι υπήρξε μία ξεκάθαρη τάση αύξησης του ρυθμού κρυστάλλωσης, αυξανομένης της θερμοκρασίας. Ωστόσο ανέφεραν ότι η προσθήκη της τρεαλόζης σε άμορφο σύστημα λακτόζης καθυστέρησε την κρυστάλλωση, χωρίς να επηρεάσει την T_g . Η αιτιολόγηση βασίστηκε σε πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο σακχάρων στο κρυσταλλικό πλέγμα ή στη στερεοχημική παρεμπόδιση (steric hindrance), που επιβράδυναν τόσο το ρυθμό πυρηνογένεσης όσο και της κρυστάλλωσης. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι οι τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης των δύο αυτών σακχάρων είναι παρόμοιες, όποτε η ανάμιξη τους σε οποιοδήποτε ποσοστό δεν έχει άμεση επίδραση στη T_g του μίγματος.

Οι Elmonsef-Omar και Roos (2007), προσδιόρισαν την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε λυοφιλωμένα δείγματα λακτόζης και μίγματος λακτόζης με άλατα (διένυδρο χλωριούχο ασβέστιο, ένυδρο χλωριούχο μαγνήσιο, χλωριούχο νάτριο και χλωριούχο κάλιο) (9:1 w/w) σε διάφορες περιεκτικότητες υγρασίας. Το νερό είναι γνωστό ότι λειτουργεί ως πλαστικοποιητής και διευκολύνει την κρυστάλλωση. Η κρυστάλλωση στην παρούσα μελέτη είχε ως αποτέλεσμα την απώλεια ροφημένου νερού από τη λακτόζη. Η κρυστάλλωση των καθαρών μιγμάτων λακτόζης και λακτόζης-άλατος παρατηρήθηκε σε $RVP \geq 44,0\%$ εντός 24 ωρών. Σε $RVP \geq 54,4\%$ το περιεχόμενο νερού ήταν μεγαλύτερο σε μίγματα λακτόζης/ $CaCl_2$ και λακτόζης / $MgCl_2$ από ότι στην καθαρή λακτόζη και σε μίγματα λακτόζης/ $NaCl$, λακτόζης/ KCl . Τα μίγματα άνδρης λακτόζης/ $CaCl_2$ και λακτόζης/ $MgCl_2$ είχαν υψηλότερες θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης από την καθαρή λακτόζη, αλλά τα άλλα άλατα ($NaCl$ και KCl) μαζί με τη λακτόζη είχαν χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης από την άμορφη λακτόζη. Φαίνεται ότι τα δισθενή άλατα σε μίγματα με λακτόζη έχουν υψηλότερη T_g από τα μικρότερα μονοσθενή ιόντα. Τελικά, συμπέραναν ότι η επίδραση στην κρυστάλλωση λακτόζης ήταν υψηλότερη με χλωριούχο ασβέστιο ($CaCl_2$) και χαμηλότερη με χλωριούχο κάλιο (KCl). Φαίνεται ότι διαφορετικά άλατα αλληλεπιδρούν με τη λακτόζη σε διαφορετικά επίπεδα και κατέληξαν η τιμή της T_g μειώνεται, αυξανομένης της περιεχόμενης υγρασίας.

Αρκετά παλαιότερα οι Roos και Karel (1992) μελέτησαν την κρυστάλλωση άμορφης λακτόζης σε σταθερή περιεκτικότητα σε νερό και σε σταθερή σχετική υγρασία πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Ο ρυθμός κρυστάλλωσης μελετήθηκε χρησιμοποιώντας διαφορεική θερμοδομετρία σάρωσης. Η κρυστάλλωση σε σταθερό υγρό περιεχόμενο αύξησε την ποσότητα νερού στην υπόλοιπη άμορφη μήτρα, η οποία μείωσε την T_g και επιτάχυνε την κρυστάλλωση. Σε σταθερή σχετική υγρασία η κρυστάλλωση προχώρησε με ρυθμό που καθορίστηκε από $T-T_g$ ο οποίος αυξήθηκε με την κρυσταλλικότητα. Επιβεβαιώθηκε ότι η εξάρτηση της θερμοκρασίας από το χρόνο ολοκλήρωσης της κρυστάλλωσης ακολουθεί την εξίσωση Williams-Landel-Ferry (WLF).

Οι Chandrapala, Wijayasinghe και Vasiljevic (2016) μελέτησαν τη φυσική κατάσταση και τη θερμική συμπεριφορά της λακτόζης κατά την κρυστάλλωση παρουσία γαλακτικού οξέος (LA) και ασβεστίου (Ca), προκειμένου να αναπτυχθούν κατάλληλες στρατηγικές για τη βελτίωση της επεξεργασίας του ορού. Συγκεκριμένα, η παρουσία υψηλής συγκέντρωσης LA (1% w/w) οδήγησε σε μείωση των κρυστάλλων λακτόζης (~ 59%). Αυτό το αποτέλεσμα μετριάστηκε μειώνοντας την περιεκτικότητα σε LA (0,2% w/w) που βελτίωσε την απόδοση (~ 77%). Σε υψηλή περιεκτικότητα σε LA, μικρές ποσότητες Ca (0,072% w / w) φάνηκαν να μειώνουν την αρνητική επίδραση της παρουσίας LA αυξάνοντας την απόδοση. Το καθαρό διάλυμα λακτόζης απέδωσε σωματίδια λακτόζης ~ 84 μm. Το μέγεθος των κρυστάλλων αυξήθηκε ελαφρώς στα ~ 91 μm στο σύστημα που περιείχε υψηλές συγκεντρώσεις LA μαζί με χαμηλή συγκέντρωση Ca παρόλο που η παρουσία χαμηλών συγκεντρώσεων τόσο LA (0,2% w/ w) όσο και Ca (0,072% w/ w) είχε ως αποτέλεσμα κρυστάλλους μεγέθους ~ 163 μm. Τα μόρια νερού στο στρώμα ενυδάτωσης γύρω από τα μόρια λακτόζης φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο που διέπει τη συμπεριφορά κρυστάλλωσης και τα χαρακτηριστικά των κρυστάλλων λακτόζης παρουσία LA και Ca. Ως εκ τούτου, η απομάκρυνση κάποιου Ca σε συγκεντρώσεις 0,072% w/w από όξινο ορό μπορεί να βελτιώσει την κρυστάλλωση της λακτόζης και έτσι να οδηγήσει σε βελτίωση της επεξεργασίας του ορού.

Οι Fu, Miao, Ma, Ding, Ye και Liu (2019) διερεύνησαν τις φυσικοχημικές ιδιότητες της άμορφης λακτόζης αναμεμιγμένης με γαλακτο-ολιγοσακχαρίτες (GOS). Συγκεκριμένα, η απορρόφηση νερού, η θερμοκρασία μετάπτωσης T_g και η συμπεριφορά κρυστάλλωσης της λακτόζης με την παρουσία GOS (1: 1 w/w) μετρήθηκαν σε διάφορες ενεργότητες νερού (0,11-0,75 aw, 25 ° C) και αξιολογήθηκε επίσης ο πολυστροφισμός της λακτόζης. Όλα συγκρίθηκαν με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των συστημάτων τρεαλόζης-λακτόζης (1: 1 w/w). Η προσθήκη GOS στη λακτόζη αύξησε την υγροσκοπικότητα του μίγματος, καθώς επίσης αύξησε ελαφρώς τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε σύγκριση με την καθαρή λακτόζη. Η κρίσιμη ενεργότητα νερού (0,68 aw) κατά την κρυστάλλωση της λακτόζης αυξήθηκε με την προσθήκη GOS σε σύγκριση με εκείνη της τρεαλόζης-λακτόζης (1: 1 w/w) (0,58 aw) ή της καθαρής λακτόζης (0,44 aw). Μελετήθηκε η αναστολή της κρυστάλλωσης της λακτόζης με μια χαμηλότερη κινητική σταθερά κρυστάλλωσης και η εναλλαγή των κρυσταλλικών μορφών λακτόζης παρουσία GOS σε σύγκριση με τη συμπεριφορά κρυστάλλωσης της τρεαλόζης-λακτόζης (1:1 w/w) και της καθαρής λακτόζης σε ενεργότητα 0,68 και 0,75 aw στους 25°C. Συμπεράναν ότι, χωρίς να επηρεάζεται η T_g , κρυστάλλωση της λακτόζης, με σημαντική χρονική καθυστέρηση, στο μίγμα GOS-λακτόζης (1:1 w/w) ήταν πιο πιθανή λόγω της αλλαγής στον πολυστροφισμό της λακτόζης. Σε σύγκριση με την τρεαλόζη που είναι αποτελεσματικός αναστολέας, οι GOS έχουν ισχυρότερη ικανότητα να αποτρέπουν τη λακτόζη από την κρυστάλλωση σε ένυδρες μήτρες.

Οι Jelen και Coulter (2006) μελέτησαν την επίδραση του χλωριούχου ασβεστίου, φωσφορικού νατρίου και χλωριούχου καλίου στο ρυθμό ανάπτυξης κρυστάλλων μονοένυδρης α-λακτόζης από γλυκό ορό (η πρωτεΐνη αφαιρείται) στους 50 °C. Υπό αυτές τις συνθήκες, βρέθηκε ότι καθένα από τα άλατα προκάλεσε σημαντική αύξηση του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης. Για το χλωριούχο ασβέστιο και το χλωριούχο κάλιο, υψηλότερες συγκεντρώσεις (> 5 έως 10%) οδήγησαν σε επακόλουθες μειώσεις του ρυθμού ανάπτυξης. Δηλαδή, η επίδραση του ρυθμού ανάπτυξης βρέθηκε να εξαρτάται από τη συγκέντρωση του άλατος, με τον μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης να εμφανίζεται μεταξύ 5 έως 10% προσθήκης αυτών των αλάτων. Το φωσφορικό νάτριο, από την άλλη

πλευρά, έδειξε μια συνεχή αύξηση του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης για συγκέντρωση του άλατος έως και 20%.

Γενικά, η επίδραση των αλάτων, των πρωτεϊνών και της ενεργότητας νερού στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και στην κρυστάλλωση της λακτόζης δεν είναι αρκετά κατανοητές. Επιπλέον, επειδή μία από τις κύριες διαφορές σύνθεσης μεταξύ όξινου και γλυκού ορού γάλακτος είναι η παρουσία γαλακτικού οξέος, θα ήταν ωφέλιμο να διαπιστωθεί η επίδραση της παρουσίας γαλακτικού οξέος στην αλλαγή της συμπεριφοράς του νερού και έτσι να προβλεφθεί η συμπεριφορά κρυστάλλωσης της λακτόζης. Από αυτή την άποψη λείπει μια συστηματική μελέτη, που θα συμβάλλει επίσης στην επεξεργασία του ορού και κατά συνέπεια στην ανάκτηση κρυστάλλων λακτόζης. Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να εξεταστεί το φαινόμενο της κρυστάλλωσης της λακτόζης και οι παραγόντες που το επηρεάζουν με έμφαση στα περιεχόμενα συστατικά του όξινου και του γλυκού ορού. Αν και η παραλαβή καθαρής λακτόζης προϋποθέτει την κρυστάλλωσή της, από την άλλη η κρυστάλλωση αποτελεί βασικό ανασταλτικό παράγοντα κατά την ενζυμική διεργασία ολιγομερισμού της λακτόζης για την παραγωγή GOS. Προκειμένου, λοιπόν, για τον ολοκληρωμένο σχεδιασμό και την αριστοποίηση της ενζυμικής διεργασίας παραγωγής GOS από όξινο και γλυκό ορό, κρίνεται απαραίτητη η διεξοδική μελέτη των τεχνολογικών χαρακτηριστικών και του φαινομένου της κρυστάλλωσης της λακτόζης, καθώς και των παραγόντων που το επηρεάζουν.

Κεφάλαιο 4^ο: Υλικά και Μέθοδοι

4.1 Σκοπός

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι, η μελέτη του φαινομένου της κρυστάλλωσης της λακτόζης. Για να πραγματοποιηθεί η μελέτη του φαινομένου είναι απαραίτητη η φυσικοχημική ανάλυση του όξινου και γλυκού ορού, με σκοπό τον προσδιορισμό των περιεχόμενων συστατικών των ορών. Η κρυστάλλωση της λακτόζης, αν και απαιτείται για την παραλαβή της, από την άλλη αποτελεί βασικό ανασταλτικό παράγοντα κατά την ενζυμική διεργασία ολιγομερισμού της λακτόζης για την παραγωγή GOS. Έτσι, κρίνεται απαραίτητη η διεξοδική μελέτη των τεχνολογικών χαρακτηριστικών και του φαινομένου της κρυστάλλωσης της λακτόζης, καθώς και των παραγόντων που το επηρεάζουν.

4.2 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται αναλυτικά οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τη χημική ανάλυση της σύστασης των τεσσάρων ορών, όξινος και γλυκός ορός από αγελαδινό γάλα, όξινος και γλυκός ορός από κατσικίσιο γάλα. Στη συνέχεια, αναλύονται οι μέθοδοι προσδιορισμού για τα τεχνολογικά χαρακτηριστικά της λακτόζης, τόσο σε πρότυπα μίγματα, όσο και σε δείγματα ορού καθώς και η κρυστάλλωση της λακτόζης και η εξάρτηση του φαινομένου από διάφορες παραμέτρους, όπως η θερμοκρασία, η τιμή pH του συστήματος, η ενεργότητα του νερού και η παρουσία άλλων συστατικών, όπως διάφορα άλατα. Στα χαρακτηριστικά που θα μελετηθούν περιλαμβάνονται η θερμοκρασία της κρυστάλλωσης (T_{cr}), η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), καθώς και οι δυναμικές καμπύλες ρόφησης νερού της λακτόζης ως συνάρτηση τόσο της θερμοκρασίας, όσο και της τιμής του pH. Παράλληλα, θα μελετηθεί ο ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων, καθώς και το μέγεθος αυτών. Κύρια μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη των παραπάνω παραμέτρων είναι η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).

4.3 Υλικά-Αντιδραστήρια

Τα υλικά-αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

- Χλωριούχος σίδηρος III (Panreac, Ισπανία)
- Λακτόζη (Sigma Aldrich, Γερμανία)
- Γαλακτικό οξύ 85% w/w (Sigma Aldrich, Γερμανία)
- H₂O υψηλού βαθμού καθαρότητας (Sigma-Aldrich, Γερμανία)
- Χλωριούχο βάριο (Acros Organics, Βέλγιο)

- Άνυδρο Θειικό νάτριο (Sigma Aldrich, Γερμανία)
- Ισοπροπανόλη 95% v/v (Carlo Erba, Γαλλία)
- Γλυκερόλη (Sigma Aldrich, Γερμανία)
- Χρωμικό Κάλιο (Merck, Γερμανία)
- Νιτρικός Άργυρος 0.1N (Sigma Aldrich, Γερμανία)
- Ανθρακικό Ασβέστιο (Sigma Aldrich, Γερμανία)
- Ένυδρος Θειικός Χαλκός (Merck, Γερμανία)
- Πυρήνες βρασμού
- Θειικό οξύ (Fischer, Αγγλία)
- Δείκτης ερυθρό μεθυλίου-κυανό μεθυλενίου
- Μολυβδαινικό αμμώνιο (Merck, Γερμανία)
- Οξικός ψευδάργυρος (Sigma Aldrich, Γερμανία)
- Υδροχλώριο (Merck, Γερμανία)
- Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (Sigma Aldrich, Γερμανία)
- Whey Pro-80 (Ηπειρωτικές πρωτεΐνες, Ελλάδα)
- Αμμωνία (Merck, Γερμανία)
- Αιθανόλη 96% v/v (Sigma Aldrich, Γερμανία)
- Διαιθυλαιθέρας (Sigma Aldrich, Γερμανία)
- Χλωριούχο λίθιο (Penta, Τσεχία)
- Οξικό κάλιο (Panreac, Ισπανία)
- Χλωριούχο μαγνήσιο (Penta, Τσεχία)
- Ανθρακικό κάλιο (Honeywell Fluka, Γερμανία)
- Νιτρικό μαγνήσιο (Penta, Τσεχία)
- Ιωδιούχο κάλιο (Panreac, Ισπανία)
- Χλωριούχο νάτριο (Honeywell Fluka, Γερμανία)
- Θειικό αμμώνιο (Sigma Aldrich, Γερμανία)
- Χλωριούχο κάλιο (Panreac, Ισπανία)
- Θειικό κάλιο (Panreac, Ισπανία)

4.4 Όργανα-Σκεύη-Συσκευές

Τα όργανα, τα σκεύη και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

- Κυψελίδα χαλαζία 1 cm και χωρητικότητας 3,5 mL
- Επωαστικός θάλαμος σταθερής θερμοκρασίας
- Δοκιμαστικοί σωλήνες
- Ογκομετρικές φιάλες 100 mL
- Πιπέτα 200-1000 μ L, 20-200 μ L
- Σιφώνιο πλήρωσεως 2-10 mL
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Διαχωριστική χοάνη των 500 mL με πώμα
- Σφαιρική φιάλη των 100 και 500 mL
- Φούρνος κενού
- Πυριατήριο
- Ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων

- Ποτήρια ζέσεως 25,100 mL
- Ογκομετρικός κύλινδρος 50,100,1000 mL

4.5 Χημική ανάλυση ορού

Στο πρώτο μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε ανάλυση των συστατικών που περιέχονται στους διάφορους τύπους ορού (όξινο και γλυκό ορός από αγελαδινό και κατσικίσιο γάλα), όπως το στερεό υπόλειμμα, η τέφρα, η τιμή του pH, η περιεκτικότητα σε γαλακτικό οξύ, θειικά ιόντα, χλωριόντα, πρωτεΐνες και λιπαρά. Σκοπός αυτής της μελέτης ήταν ο χημικός χαρακτηρισμός των ορών κι η ποσοτικοποίηση των συστατικών που περιέχονται σε αυτούς, προκειμένου στη συνέχεια να παρασκευασθούν πρότυπα μίγματα λακτόζης με τα κυριότερα συστατικά. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να πραγματοποιηθεί μελέτη της επίδρασης καθενός συστατικού ξεχωριστά στο φαινόμενο της κρυστάλλωσης της λακτόζης, στα εύρη συγκεντρώσεων των συστατικών που απαντώνται στους διάφορους τύπους ορού.

4.5.1 Προσδιορισμός Στερεού Υπολείμματος και Τέφρας

Για να υπάρχει καλή επαναληψιμότητα των μετρήσεων χρησιμοποιούνται 3 κάψες πορσελάνης. Αφού οι κάψες καθαριστούν καλά και ξηρανθούν στο πυριατήριο, μεταφέρονται σε ξηραντήρα, μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολουθεί η ζύγιση της κάθε κάψας ($m_{\text{κάψας}}$) σε αναλυτικό ζυγό ακρίβειας 4 δεκαδικών ψηφίων του γραμμαρίου. Στη συνέχεια, προστίθενται σε κάθε κάψα περίπου 45 mL δείγματος γλυκού και όξινο αγελαδινού ορού. Οι κάψες ζυγίζονται ξανά και καταγράφεται το τελικό τους βάρος ($m_{\text{μικτό}}$). Έπειτα, τοποθετούνται ξανά στο πυριατήριο για 24 h. Μετά τις 24h, οι κάψες μεταφέρονται ξανά σε ξηραντήρα, μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος (Εικόνα 11), και ακολουθεί ζύγισή τους στον αναλυτικό ζυγό ($m_{\text{ξηρό}}$). Ακολούθως, για τον προσδιορισμό της τέφρας οι κάψες τοποθετούνται σε φούρνο, ο οποίος λειτουργεί στους 550 °C, για περίπου 16 h. Μετά το πέρας της αποτέφρωσης, οι κάψες μεταφέρονται σε ξηραντήρα και μόλις αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό.

Ο υπολογισμός του στερεού υπολείμματος και της τέφρας γίνεται με εφαρμογή του ακόλουθου τύπου:

$$\% \text{ ολικά στερεά ή τέφρα} = \frac{w_3 - w_1}{w_2 - w_1} \cdot 100$$

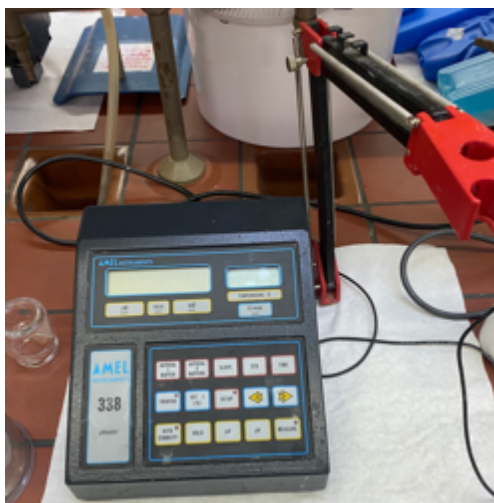
Όπου, w_1 , το βάρος της άδειας κάψας, w_2 το βάρος της κάψας πορσελάνης και δείγματος, και w_3 , το βάρος της κάψας και βάρος στερεού υπολείμματος ή τέφρας.



Εικόνα 11: Στερεό Υπόλειμμα ορού.

4.5.2 Μέτρηση pH

Το pH των δειγμάτων ορού μετρήθηκε με πεχάμετρο υψηλής ακριβείας (AMEL 338, AMEL Instruments, Ιταλία) και χρήση ηλεκτροδίου υάλου (HI1131, Hanna Instruments, ΗΠΑ) (Εικόνα 12) και τα δείγματα βρίσκονται σε θερμοκρασία 30 °C . Η μέτρηση του pH γίνεται με ειδικά ηλεκτρόδια που βρίσκονται σε κάθε πεχάμετρο. Τα πεχάμετρα χρησιμοποιούν την αρχή της ποτενσιομετρικής μέτρησης του pH, που προσδιορίζει την ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου σε ένα διάλυμα. Η μέτρηση γίνεται με τη χρήση ενός ενδεικτικού ηλεκτροδίου και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς. Η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια, έπειτα από βαθμονόμηση, δίνει με ακρίβεια το pH.



Εικόνα 12: Ηλεκτρονικό πεχάμετρο.

4.5.3 Προεπεξεργασία όξινου και γλυκού ορού

4.5.3.1 Συμπύκνωση όξινου και γλυκού ορού

Ο όξινος και γλυκός ορός που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα προέρχεται από αγελαδινό και κατσικίσιο γάλα. Προκειμένου να αυξηθεί η περιεκτικότητα των στερεών

στα δείγματα χρειάστηκε να συμπυκνωθούν οι οροί. Για τη συμπύκνωση (1:2) των ορών χρησιμοποιήθηκε περιστροφικός εξάτμιστήρας υπό κενό (Büchi 461 Water bath, Ελβετία). Στην Εικόνα 13 αριθμούνται τα επιμέρους τμήματα του συστήματος συμπύκνωσης:

1. Υδατόλουτρο, όπου είναι τοποθετημένη η φιάλη εξάτμισης και συλλογής του συμπυκνωμένου ορού. Η θερμοκρασία του λουτρού ρυθμίζεται κατάλληλα ενώ η φιάλη αναδεύεται προκειμένου όλα τα σημεία να βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία και να αποφευχθούν φαινόμενα βρασμού.
2. Ρυθμιστής θερμοκρασίας, ρυθμιστής ρυθμού ανάδευσης φιάλης
3. Φιάλη συλλογής νερού που εξατμίζεται
4. Φιάλη εξάτμισης και συλλογής συμπυκνωμένου ορού
5. Παροχή νερού στον ψυκτήρα
6. Ψυκτήρας
7. Αντλία κενού



Εικόνα 13: Σύστημα συμπύκνωσης ορού.

Το σύστημα λειτουργεί υπό κενό, ώστε να μπορεί να γίνει η συμπύκνωση σε χαμηλές θερμοκρασίες και με μεγαλύτερη απόδοση. Το κενό δημιουργείται μέσω μιας αντλίας, η οποία είναι συνδεδεμένη με τον ψυκτήρα. Ο ψυκτήρας διαθέτει μια στρόφιγγα, η οποία ανάλογα με τη θέση στην οποία βρίσκεται, επιτυγχάνεται ή όχι κενό. Ο ψυκτήρας επικοινωνεί μέσω σωλήνα με τη χοάνη, από όπου το δείγμα εισέρχεται στο σύστημα λόγω διαφοράς πίεσης, και καταλήγει στη φιάλη συλλογής του συμπυκνώματος. Στην παρούσα εργασία, ο συμπυκνωτήρας εξάτμισης λειτουργούσε υπό κενό και με συνεχή ανάδευση, προκειμένου κάθε σημείο του δείγματος να έχει την ίδια θερμοκρασία και να αποφεύγονται φαινόμενα βρασμού και αναρρόφησης του δείγματος στον ψυκτήρα.

4.5.4 Προσδιορισμός Γαλακτικού Οξέος

Αρχικά, παρασκευάζεται διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου (FeCl_3) περιεκτικότητας 0,2% w/v. Εντός ογκομετρικής φιάλης των 100 mL μεταφέρονται 0,3333 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και η φιάλη πληρούται με απιονισμένο νερό. Το διάλυμα αναδεύεται μέχρι να διαλυθεί το άλας. Για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς του γαλακτικού οξέος παρασκευάζεται αρχικά μητρικό διάλυμα περιεκτικότητας 1% w/v σε γαλακτικό οξύ. Εντός ογκομετρικής φιάλης των 100 mL μεταφέρονται 1,1765 g DL-γαλακτικού οξέος 85% w/v και η φιάλη πληροίται με απιονισμένο νερό. Η φιάλη ανακινείται καλά. Από το μητρικό διάλυμα παρασκευάζονται διαλύματα με περιεκτικότητες 0,1 έως 0,8 % w/v σε γαλακτικό οξύ με τις κατάλληλες αραιώσεις. Για καθένα από τα παραπάνω πρότυπα διαλύματα μεταφέρονται εις τριπλούν εντός δοκιμαστικού σωλήνα 2 mL διαλύματος FeCl_3 και προστίθενται 50 μL πρότυπου διαλύματος γαλακτικού οξέος. Το περιεχόμενο των σωλήνων αναδεύεται έντονα με τη βοήθεια συσκευής Vortex. Καταγράφεται η απορρόφηση του διαλύματος στα 390 nm εντός 15 min από την ανάμειξη, με τη βοήθεια φασματοφωτομέτρου UV-Vis (Hitachi U-2900 Spectrometer, Ιαπωνία) (Εικόνα 14) και κυψελίδας χαλαζία. Τέλος, κατασκευάζεται το διάγραμμα της απορρόφησης συναρτήσει της περιεκτικότητας του γαλακτικού οξέος και προσδιορίζεται η βέλτιστη ευθεία που διέρχεται από τα πειραματικά σημεία. Για τη μέτρηση του γαλακτικού οξέος στα δείγματα ορού απαιτείται κατάλληλη αραιώση, ούτως ώστε η περιεκτικότητα του γαλακτικού οξέος να βρίσκεται εντός του εύρους των τιμών για τις οποίες η καμπύλη αναφοράς είναι γραμμική. Εντός δοκιμαστικού σωλήνα μεταφέρονται 2 mL διαλύματος FeCl_3 και προστίθενται 50 μL αραιωμένου δείγματος. Το περιεχόμενο των σωλήνων αναδεύεται έντονα με τη βοήθεια συσκευής Vortex. Καταγράφεται η απορρόφηση του διαλύματος στα 390 nm εντός 15 min από την ανάμειξη. Με βάση την καμπύλη αναφοράς υπολογίζεται η περιεκτικότητα του δείγματος σε γαλακτικό οξύ. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται εις τριπλούν για κάθε δείγμα ορού που χρησιμοποιείται.



Εικόνα 14: Εικόνα 14: Φασματοφωτόμετρο UV-Vis.

4.5.5 Προσδιορισμός Θεικών Ιόντων

Για τον προσδιορισμό των θεικών ιόντων (SO_4^{2-}) στους ορούς χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος EPA Method 9038. Η αρχή της μεθόδου είναι η μετατροπή των θεικών ιόντων σε αιώρημα θεικού βαρίου, υπό κατάλληλες συνθήκες. Η θολότητα που προκύπτει στο εξεταζόμενο δείγμα αναλύεται σε θολωσίμετρο ή φασματοφωτόμετρο. Για να είναι αξιόπιστη η μέθοδος πρέπει η περιεκτικότητα των SO_4^{2-} στο δείγμα να μην ξεπερνά τα 40 mg/L.

Για τη μέτρηση των SO_4^{2-} παρασκευάζεται διάλυμα συντήρησης, όπου σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl) περιεκτικότητας 15% w/v προστίθενται 20 mL ισοπροπανόλης υπό ανάδευση. Ακολουθεί προσθήκη 30 mL πυκνού υδροχλωρίου (HCl) με αργό ρυθμό και 10 mL γλυκερόλης υπό συνεχή ανάδευση, μέχρι την πλήρη διάλυση των συστατικών. Με σκοπό τη χάραξη της καμπύλης αναφοράς και την εύρεση της βέλτιστης ευθείας που διέρχεται από τα πειραματικά σημεία, παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα περιεκτικότητας σε SO_4^{2-} από 0 mg/L έως 40 mg/L. Τα πρότυπα δείγματα όγκου 100 mL, μεταφέρονται σε κωνική φιάλη των 250 mL που βρίσκεται σε μαγνητικό αναδευτήρα. Γίνεται προσθήκη 5 mL από το διάλυμα συντήρησης. Καθώς γίνεται η ανάδευση του διαλύματος προστίθενται περίπου 0,3 g κρυστάλλων χλωριούχου βαρίου (BaCl_2). Η ανάδευση συνεχίζεται για ακριβώς 1 min μετά την προσθήκη των κρυστάλλων. Αμέσως μετά την πάροδο του 1 min, 3 mL διαλύματος λαμβάνονται με τη βοήθεια πιπέτας και μεταφέρονται σε κυψελίδα χαλαζία όγκου 3,5 mL. Το δείγμα φασματοφωτομετρείται για χρονικό διάστημα 4 min, με χρήση φασματοφωτομέτρου UV-Vis. Καταγράφεται η μέγιστη απορρόφηση που παρατηρήθηκε στα 410 nm. Για την ανάλυση των δειγμάτων του ορού πραγματοποιείται η παραπάνω διαδικασία, για κάθε ορό εις τριπλούν. Τα δείγματα αυτά πρέπει να είναι όγκου 100 mL και κατάλληλης αραιώσης. Η απορρόφηση που μετρήθηκε, μετατρέπεται σε περιεκτικότητα SO_4^{2-} με τη βοήθεια της καμπύλης αναφοράς.

4.5.6 Προσδιορισμός Χλωριόντων (Αλατότητας)

Τα ιόντα χλωρίου (Cl^-) ενός διαλύματος μπορούν να προσδιοριστούν με τιτλοδότηση χρησιμοποιώντας διάλυμα AgNO_3 (Μέθοδος Mohr). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο σχηματισμό λευκού ιζήματος κατά την αντίδραση και δέσμευση των Cl^- από τα Ag^+ . Το τέλος της αντίδρασης γίνεται αντιληπτό με τη βοήθεια δείκτη K_2CrO_4 που αρχικά χρωματίζει το διάλυμα με κίτρινο χρώμα και στο τέλος μεταβάλλεται σε κεραμέρυθρο, σηματοδοτώντας και την ολοκλήρωση της τιτλοδότησης.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης χλωριόντων στους ορούς, μεταφέρονται 2 mL δείγματος ορού σε κωνική φιάλη των 100 mL. Στη συνέχεια, προστίθενται 25 mL απιονισμένου νερού, ώστε να αυξηθεί ο όγκος του διαλύματος, και να διευκολυνθεί η ανάδευση και η ανάγνωση του τελικού σημείου. Ακολουθεί προσθήκη 0,5 g CaCO_3 και 4–5 σταγόνες δείκτη K_2CrO_4 . Έπειτα, πραγματοποιείται η τιτλοδότηση με χρήση προχοΐδας των 25 mL και διάλυμα AgNO_3 0,1 N και καταγράφεται ο όγκος που καταναλώθηκε. Η αλατότητα του διαλύματος υπολογίζεται με χρήση της παρακάτω σχέσης:

$$S = \frac{T \cdot N \cdot 0,05845 \cdot 100}{V}$$

Όπου S, η αλατότητα, T, ο όγκος του AgNO₃ που καταναλώθηκε σε mL, N η κανονικότητα του διαλύματος AgNO₃, V ο όγκος του δείγματος σε mL, 0,05845 παράγοντας μετατροπής σε NaCl που αντιδρά με 1 mL κανονικού AgNO₃ και 100 παράγοντας μετατροπής αποτελεσμάτων σε % κατά βάρος ή όγκο.

4.5.7 Προσδιορισμός Πρωτεϊνών

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών σε ένα διάλυμα μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους. Η διαθέσιμη ποσότητα πρωτεΐνης και η συμβατότητά της με την εκάστοτε μέθοδο, η ευαισθησία και η αξιοπιστία της μεθόδου, η παρουσία ουσιών που μπορεί να δρουν ανασταλτικά στη μέτρηση καθώς και η ευκολία εφαρμογής της μεθόδου, αποτελούν τα κριτήρια για την επιλογή της μεθόδου σε κάθε περίπτωση. Στην παρούσα διπλωματική εργασία εφαρμόστηκε η μέθοδος Kjeldhal, καθώς αποτελεί την πιο αξιόπιστη και διαδεδομένη τεχνική για τον προσδιορισμό των πρωτεϊνών στα τρόφιμα. Εκμεταλλευόμενοι το γεγονός ότι οι πρωτεΐνες αποτελούν τα κύρια αζωτούχα συστατικά των τροφίμων, προσδιορίζεται το συνολικό ποσό αζώτου, θεωρώντας ότι οι μη πρωτεϊνικές ενώσεις του αζώτου στα τρόφιμα βρίσκονται σε χαμηλά ποσοστά. Αρχή της μεθόδου είναι η καύση του δείγματος με περίσσεια πυκνού θειικού οξέος, παρουσία μεταλλικών καταλυτών και αλάτων καλίου ή νατρίου. Το οργανικό δεσμευμένο άζωτο μετατρέπεται σε αμμωνία, η οποία απομακρύνεται με απόσταξη και δεσμεύεται σε περίσσεια διαλύματος θειικού οξέος γνωστής συγκέντρωσης. Ακολουθεί τιτλοδότηση με αλκαλικό διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης. Από την ποσότητα της αμμωνίας υπολογίζεται η εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε άζωτο που ανάγεται σε εκατοστιαία περιεκτικότητα πρωτεϊνών.

Για τον προσδιορισμό των πρωτεϊνών με τη μέθοδο Kjeldhal απαιτείται προηγουμένως ξήρανση του δείγματος που πραγματοποιήθηκε σε συσκευή λυοφυλίωσης (Freeze Drying Christ / Alpha 1- 4DL – Martin Christ, Γερμανία). Η μέθοδος Kjeldhal αποτελείται από 3 στάδια. Το 1^ο στάδιο είναι η υγρή πέψη ή χώνευση αζώτου. Χρησιμοποιούνται 4 σωλήνες Kjeldhal, όγκου 500 mL ο κάθε ένας. Στους 3 καθαρούς και στεγνούς σωλήνες Kjeldhal τοποθετούνται από 1-2 g ξηρού ορού, ενώ ο τέταρτος σωλήνας διατηρείται κενός δείγματος, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως τυφλό. Και στους 4 σωλήνες προστίθενται 1 g ένυδρου CuSO₄, 10 g K₂SO₄ και 25 mL πυκνού H₂SO₄ (98 % v/v), με τη βοήθεια σιφωνίου πληρώσεως, καθώς και πυρήνες βρασμού. Έπειτα, οι σωλήνες τοποθετούνται στις ειδικές θέσεις του μανδύα θέρμανσης του συστήματος Kjeldhal (Εικόνα 15) και το σύστημα σφραγίζεται και τίθεται σε εφαρμογή το σύστημα κενού (Venturi). Αρχικά, οι σωλήνες θερμαίνονται ήπια για 20 min, έως ότου το μελανόχρωμο νεφέλωμα που θα αναπτυχθεί να "σκάσει" και να αρχίσει να υποχωρεί. Συνεχίζει ήπιος βρασμός για τουλάχιστον 15 min μέχρι να γίνει διαυγές το περιεχόμενο των σωλήνων, και στη συνέχεια ακολουθεί έντονος βρασμός, για 30 min. Στο τέλος του βρασμού το περιεχόμενο των σωλήνων έχει λάβει διαυγές σμαραγδένιο χρώμα. Τέλος, οι φιάλες αφήνονται να ψυχθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Εικόνα 15).



Εικόνα 15: Σύστημα Kjeldhal.

Το 2^ο στάδιο περιλαμβάνει την απόσταξη της αμμωνίας. Η συσκευή απόσταξης Kjeldhal (Büchi K-350, Büchi, Ελβετία) (Εικόνα 16) συνδέεται με δεξαμενές για απιονισμένο νερό και διάλυμα NaOH 32% w/w. Ο κάθε σωλήνας Kjeldhal προσαρμόζεται στη συσκευή απόσταξης και στην απόληξη του ψυκτήρα τοποθετείται κωνική φιάλη των 250 mL, η οποία περιέχει 50 mL πρότυπου διαλύματος H₂SO₄ 0,5 N. Η συσκευή απόσταξης τίθεται σε λειτουργία, όπου στο σωλήνα διαβιβάζονται 75 mL απιονισμένου νερού και 125 mL NaOH 32% w/w από τις αντίστοιχες δεξαμενές. Η απόσταξη διαρκεί 5 min για κάθε σωλήνα και συλλέγεται στην κωνική φιάλη απόσταγμα όγκου 150 mL, οπότε συλλέγονται περίπου 200 mL αποστάγματος.



Εικόνα 16: Συσκευή απόσταξης Kjeldhal.

Τέλος, ακολουθεί ο προσδιορισμός της αμμωνίας που αποτελεί το 3^ο στάδιο. Σε κάθε κωνική φιάλη προστίθενται 2 σταγόνες δείκτη ερυθρό μεθυλίου-κυανό μεθυλενίου και ακολουθεί τιτλοδότηση του υπολειπόμενου θεικού οξέος, χρησιμοποιώντας προχοΐδα των 25 mL και διάλυμα NaOH 0,5 N ως τίτλο. Καταγράφεται ο καταναλωθείς όγκος του NaOH 0,5 N. Η περιεκτικότητα του δείγματος σε οργανικό άζωτο (N%) γίνεται με χρήση της παρακάτω σχέσης:

$$\% N = \frac{1,4007 \cdot (V_S - V_B) \cdot N}{w}$$

Όπου, V_S , ο καταναλωθείς όγκος πρότυπου διαλύματος NaOH για την τιτλοδότηση του δείγματος (mL), V_B , ο καταναλωθείς όγκος πρότυπου διαλύματος NaOH για την τιτλοδότηση του τυφλού δείγματος (mL), N, ή κανονικότητα του πρότυπου διαλύματος NaOH, w, το βάρος του δείγματος που αναλύθηκε.

Για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας του δείγματος σε πρωτεΐνες (% P) πολλαπλασιάζεται η περιεκτικότητα του δείγματος σε οργανικό άζωτο επί κατάλληλο συντελεστή (6,28). Επομένως, το ποσοστό πρωτεϊνών υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\% w/w \text{ πρωτεΐνες} = 6,28 \cdot \% N$$

4.5.8 Προσδιορισμός Λιπαρών Οξέων

Για τον προσδιορισμό λίπους στα δείγματα ορού γάλακτος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Röse – Gottlieb. Πραγματοποιήθηκε η ακόλουθη διαδικασία σε δείγματα τόσο συμπυκνωμένου, όσο και μη συμπυκνωμένου όξινου ορού γάλακτος. Αρχικά, σε σφαιρική φιάλη των 100 mL ξηραίνεται σε πυριατήριο που λειτουργεί στους 120 °C και μετρείται το καθαρό της βάρος $m_{\text{καθαρό}}$, με τη χρήση του ζυγού ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Εντός της διαχωριστικής χοάνης των 500 mL μεταφέρονται περίπου 30-35 g δείγματος και προστίθενται 4,5 mL διαλύματος αμμωνίας (πυκνότητα 0,88 g/mL), προκειμένου να γίνει διαλυτοποίηση της καζεΐνης του δείγματος. Στη συνέχεια, προστίθενται 30 mL αιθανόλης 96% v/v, προκειμένου να πραγματοποιηθεί διάσπαση του γαλακτώματος του λίπους και διευκόλυνση της εκχύλισης των λιπιδίων. Η διαχωριστική χοάνη πωματίζεται και ανακινείται ελαφρώς και ακολούθως προστίθενται σε αυτή 75 mL διαιθυλαιθέρα για την εκχύλιση του μη γαλακτωματοποιημένου λίπους. Η χοάνη πωματίζεται ξανά και ανακινείται αρκετές φορές, ώστε να εκχυλιστούν τα λιπαρά στην οργανική φάση. Έπειτα, αφήνεται σε ηρεμία, έως ότου σχηματιστεί μια διαυγής υπερκείμενη οργανική φάση, ευκρινώς διακριτή από την υποκείμενη υδατική φάση. Η υποκείμενη υδατική φάση μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως και η υπερκείμενη οργανική φάση σε σφαιρική φιάλη των 500 mL. Η υδατική φάση μεταφέρεται εκ νέου εντός της διαχωριστικής χοάνης και επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία εκχύλισης άλλες δύο φορές. Τελικά, η υδατική φάση απορρίπτεται και οι οργανικοί διαλύτες του μίγματος εντός της σφαιρικής φιάλης εξατμίζονται με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα υπό κενό. Ακολούθως, το

περιεχόμενο της σφαιρικής φιάλης αναδιαλύεται σε 50 mL διαιθυλαιθέρα, το μίγμα μεταφέρεται εντός σφαιρικής φιάλης των 100 mL και ο διαιθυλαιθέρας εξατμίζεται πλήρως με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα υπό κενό. Κατόπιν, η σφαιρική φιάλη ξηραίνεται σε πυριατήριο που λειτουργεί στους 102 °C. Τέλος, η σφαιρική φιάλη με το ξηρό λίπος ζυγίζεται στον αναλυτικό ζυγό $m_{\text{μικτό}}$ και από τη διαφορά μικτού και καθαρού βάρους υπολογίζεται σταθμικά η περιεκτικότητα του δείγματος σε λίπη.

4.6 Μελέτη φαινομένου κρυστάλλωσης της λακτόζης

4.6.1 Καμπύλες ισόθερμης ρόφησης

Η ισόθερμος ρόφησης νερού εκφράζει τη σχέση περιεχόμενης υγρασίας και ενεργότητας νερού ενός τροφίμου σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η ενεργότητα νερού, a_w , εκφράζεται από τη σχέση $a_w = p/p_0$ (p η τάση ατμών του νερού στο σύστημα και p_0 η τάση ατμών καθαρού νερού στην ίδια θερμοκρασία). Η διαδικασία προσδιορισμού των ισόθερμων ρόφησης των διαφόρων υπό εξέταση συστημάτων βασίζεται στην εξισορρόπηση των δειγμάτων σε ελεγχόμενο περιβάλλον σταθερής σχετικής υγρασίας (ERH) (Εικόνα 17). Σε συνθήκες «ισορροπίας» η ενεργότητα του νερού a_w δίνεται από τη σχέση: $a_w = ERH/100$. Η σταθερή σχετική υγρασία επιτυγχάνεται σε χώρο υπερκείμενο και ευρισκόμενο σε ισορροπία με συγκεκριμένο κορεσμένο υδατικό διάλυμα άλατος. Η τάση υδρατμών του κορεσμένου διαλύματος, για σταθερή θερμοκρασία, αποτελεί φυσική σταθερά του άλατος. Τα δείγματα σε «ισορροπία» έχουν γνωστή a_w και η περιεκτικότητά τους σε υγρασία, m (σε g H₂O / 100 g ξηρού βάρους), μπορεί να υπολογιστεί σταθμικά (με αφαίρεση του προζυγισμένου ξηρού βάρους ή κατόπιν ξήρανσης). Τα σημεία (m_i , a_{wi}) της συνάρτησης $m=f(a_w)$ καθορίζουν την ισόθερμο ρόφησης για τη θερμοκρασία ισορροπίας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η δυναμική ρόφηση νερού σε συστήματα καθαρής λακτόζης και λακτόζης με προσμίξεις γαλακτικού οξέος και πρωτεϊνών ορού (σε εύρος περιεκτικότητας 5-20 % w/w ως προς τη λακτόζη) συναρτήσει της ενεργότητας νερού (a_w) στο εύρος 0,11-0,97, της θερμοκρασίας (T) στο εύρος 20-50°C και του χρόνου αποθήκευσης των προτύπων συστημάτων, έως τις 15 d. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μελέτη της κρυστάλλωσης της λακτόζης και την επίδραση των κυριότερων συστατικών του ορού (γαλακτικό οξύ, πρωτεΐνες) σε αυτή, παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 17: Ελεγχόμενο περιβάλλον σταθερής σχετικής υγρασίας.

Για την κατασκευή των δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού σε πρότυπα συστήματα λακτόζης-συστατικών του ορού, αλλά και την κατασκευή των καμπυλών ισόθερμης ρόφησης μελετήθηκαν πρότυπα μίγματα λακτόζης-γαλακτικού οξέος, πρότυπα μίγματα λακτόζης- πρωτεΐνης Whey Pro 80, καθώς και δείγματα 4 ορών, σε θερμοκρασίες 20-50°C.

4.6.1.1 Πρότυπα μίγματα λακτόζης-γαλακτικού οξέος

Αρχικά, ζυγίζονται 50 ποτήρια ζέσεως των 25 mL στον αναλυτικό ζυγό, καταγράφεται το καθαρό τους βάρος και παρασκευάζονται 5 διαλύματα λακτόζης-γαλακτικού οξέος. Για το σκοπό αυτό, ζυγίζονται 10 g καθαρής λακτόζης και 0%,5%,10%,15%,20% w/w γαλακτικού οξέος 85% w/v (ως προς τη λακτόζη). Τα παραπάνω μίγματα αναδεύονται πολύ καλά υπό ήπια θέρμανση με 80 mL απιονισμένου νερού, μέχρι να διαλυθούν και να είναι διαυγή. Στη συνέχεια, τοποθετείται το κάθε ένα σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL που το περιεχόμενο της συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό, μέχρι τη χαραγή και μεταφέρονται σε ποτήρια ζέσεως των 100 mL. Ακολούθως, με σιφώνιο πλήρωσεως μεταφέρονται 10 mL για κάθε ένα από τα 5 διαλύματα που παρασκευάστηκαν, σε 10 ποτήρια ζέσεως των 25 mL και οδηγούνται προς κατάψυξη στους -40°C. Ακολουθεί λυωφιλίωση (freeze-drying) των διαλυμάτων, η οποία διαρκεί 48 h. Πραγματοποιείται καταγραφή του βάρους τους για το χρόνο 0 h, υπολογισμός του ξηρού τους βάρους ($m_{0h}-m_{vial}$) και έπειτα τοποθετούνται σε 10 φιάλες σταθερής σχετικής υγρασίας (ERH) (A-J),κάθε μία από τις οποίες περιέχει ένα κορεσμένο διάλυμα άλατος με γνωστή

ενεργότητα a_w (Πίνακας 7) και εισέρχονται σε θερμοαντήρα ρυθμισμένο στους 20 °C. Αμέσως μετά, ξεκινάει η καταγραφή του βάρους των δειγμάτων για 1-8 h, 24, 48, 72, 96, 144, 168, 192, 216, 240, 264, 336 και 360 h. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται για θερμοκρασία 30°C, 40 °C και 50 °C, με τη διαφορά ότι στους 50 °C η καταγραφή τερματίζεται στις 240 h. Από τις τιμές της σχετικής υγρασίας του πίνακα 4.1, υπολογίζονται οι τιμές της ενεργότητας των αλάτων, σύμφωνα με τη σχέση:

$$a_w = \frac{\%ERH}{100}$$

Πίνακας 7: Πίνακας σχετικής υγρασίας ισορροπίας (% ERH).

T (°C)	Lithium Chloride (A)	Potassium Acetate (B)	Magnesium Chloride (C)	Potassium Carbonate (D)	Magnesium Nitrate (E)	Potassium Iodide (F)	Sodium Chloride (G)	Ammonium Sulfate (H)	Potassium Chloride (I)	Potassium Sulfate (J)
0	11.23±0.54		33.66±0.33	43.13±0.66	60.35±0.55		75.51±0.34	82.27±0.90	88.61±0.53	98.77±2.90
5	11.26±0.47		33.60±0.28	43.13±0.50	58.86±0.43	73.30±0.34	75.65±0.27	82.42±0.68	87.67±0.45	98.48±0.91
10	11.29±0.41	23.38±0.53	33.47±0.24	43.14±0.39	57.36±0.33	72.11±0.31	75.67±0.22	82.06±0.51	86.77±0.39	98.18±0.76
15	11.30±0.35	23.40±0.32	33.30±0.21	43.15±0.33	55.87±0.27	70.98±0.28	75.61±0.18	81.70±0.38	85.92±0.33	97.89±0.63
20	11.31±0.31	23.11±0.25	33.07±0.18	43.16±0.33	54.38±0.23	69.90±0.26	75.47±0.14	81.34±0.31	85.11±0.29	97.59±0.53
25	11.30±0.27	22.51±0.32	32.78±0.16	43.16±0.39	52.89±0.22	68.86±0.24	75.29±0.12	80.99±0.28	84.34±0.26	97.30±0.45
30	11.28±0.24	21.61±0.53	32.44±0.14	43.17±0.50	51.40±0.24	67.89±0.23	75.09±0.11	80.63±0.30	83.62±0.25	97.00±0.40
35	11.25±0.22		32.05±0.13		49.91±0.29	66.96±0.23	74.87±0.12	80.27±0.37	82.95±0.25	96.71±0.38
40	11.21±0.21		31.60±0.13		48.42±0.37	66.09±0.23	74.68±0.13	79.91±0.49	82.32±0.25	96.41±0.38
45	11.16±0.21		31.10±0.13		46.93±0.47	65.26±0.24	74.52±0.16	79.56±0.65	81.74±0.28	96.12±0.40
50	11.10±0.22		30.54±0.14		45.44±0.60	64.49±0.26	74.43±0.19	79.20±0.87	81.20±0.31	95.82±0.45
55	11.03±0.23		29.93±0.16			63.78±0.28	74.41±0.24		80.70±0.35	
60	10.95±0.26		29.26±0.18			63.11±0.31	74.50±0.30		80.25±0.41	
65	10.86±0.29		28.54±0.21			62.50±0.34	74.71±0.37		79.85±0.48	
70	10.75±0.33		27.77±0.25			61.93±0.38	75.06±0.45		79.49±0.57	
75	10.64±0.38		26.94±0.29			61.43±0.43	75.58±0.55		79.17±0.66	
80	10.51±0.44		26.05±0.34			60.97±0.48	76.29±0.65		78.90±0.77	
85	10.38±0.51		25.11±0.39			60.56±0.54			78.68±0.89	
90	10.23±0.59		24.12±0.46			60.21±0.61			78.50±1.00	
95	10.07±0.67		23.07±0.52							
100	9.90±0.77		21.97±0.60							

4.6.1.2 Πρότυπα μίγματα λακτόζης- πρωτεΐνης

Αρχικά, ζυγίζονται 50 ποτήρια ζέσεως των 25 mL στον αναλυτικό ζυγό, καταγράφεται το καθαρό τους βάρος και παρασκευάζονται 5 διαλύματα λακτόζης- πρωτεΐνης Whey Pro 80. Για το σκοπό αυτό, ζυγίζονται 10 g καθαρής λακτόζης και 0, 5, 10, 15 και 20% w/w, Whey Pro 80 10% w/w. Στη συνέχεια, τοποθετείται το κάθε ένα σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL που το περιεχόμενό της συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό, μέχρι τη χαραγή και μεταφέρονται σε ποτήρια ζέσεως των 100 mL. Ακολούθως, με σιφώνιο πληρώσεως μεταφέρονται 10 mL για κάθε ένα από τα 5 διαλύματα που παρασκευάστηκαν, σε 10 ποτήρια ζέσεως των 25 mL και οδηγούνται προς ψύξη στους -40°C. Ακολουθεί λυωφιλίωση (freeze-drying) των διαλυμάτων. Πραγματοποιείται καταγραφή του βάρους τους για το χρόνο 0 h, υπολογισμός του ξηρού τους βάρους (m_{0h} -

m_{vial}) και έπειτα τοποθετούνται σε 10 φιάλες σταθερής σχετικής υγρασίας (ERH) (A-J), κάθε μία από τις οποίες περιέχει ένα κορεσμένο διάλυμα άλατος με γνωστή ενεργότητα a_w (Πίνακας 7) και εισέρχονται σε θερμοκράτηρα ρυθμισμένο στους 20 °C. Αμέσως μετά, ξεκινάει η καταγραφή του βάρους των δειγμάτων για 1-8 h, 24, 48, 72, 96, 144, 168, 192, 216, 240, 264, 336 και 360 h. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται για 30°C, 40 °C και 50 °C, με τη διαφορά ότι στους 50 °C που η καταγραφή τερματίζεται στις 240 h.

4.6.1.3 Δείγματα όξινο και γλυκού ορού

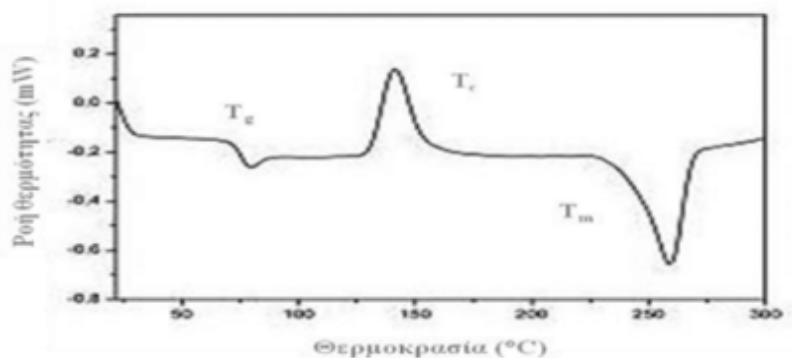
Αρχικά, ζυγίζονται 40 ποτήρια ζέσεως των 25 mL στον αναλυτικό ζυγό και καταγράφεται το καθαρό τους βάρος. Στη συνέχεια, μεταφέρονται με σιφώνιο πλήρώσεως 10 mL από όξινο ορό (συμπυκνωμένο) από αγελαδινό γάλα σε 10 ποτήρια ζέσεως των 25 mL, 10 mL από γλυκό ορό (συμπυκνωμένο) από αγελαδινό γάλα σε 10 ποτήρια ζέσεως των 25 mL, 10 mL από όξινο ορό (συμπυκνωμένο) από κατσικίσιο γάλα και 10 mL από γλυκό ορό (συμπυκνωμένο) από κατσικίσιο γάλα σε 10 ποτήρια ζέσεως των 25 mL και οδηγούνται προς ψύξη στους -40°C. Ακολουθεί λυωφιλίωση (freeze-drying) των διαλυμάτων. Πραγματοποιείται καταγραφή του βάρους τους για το χρόνο 0 h, υπολογισμός του ξηρού τους βάρους ($m_{0h}-m_{\text{vial}}$) και έπειτα τοποθετούνται σε 4 ποτήρια ζέσεως από κάθε ορό σε κάθε μία από τις 10 φιάλες σταθερής σχετικής υγρασίας (ERH) (A-J) που περιέχει ένα κορεσμένο διάλυμα άλατος με γνωστή ενεργότητα a_w (Πίνακας 7) και εισέρχονται σε θερμοκράτηρα ρυθμισμένο στους 20 °C. Αμέσως μετά, ξεκινάει η καταγραφή του βάρους των δειγμάτων για 1-8 h, 24, 48, 72, 96, 144, 168, 192, 216, 240, 264, 336 και 360 h. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται για 30, 40 και 50 °C, με τη διαφορά ότι στους 50 °C που η καταγραφή τερματίζεται στις 240 h.

Μετά τη συλλογή των δεδομένων, υπολογίζονται οι τιμές (g H₂O/ g ξηρού βάρους) για κάθε ένα από τα παραπάνω δείγματα και χαράσσονται οι ισόθερμες ρόφησεις τους στις 4 θερμοκρασίες. Το φαινόμενο της κρυστάλλωσης της λακτόζης πραγματοποιείται τη χρονική στιγμή κατά την οποία γίνεται απώλεια της προσροφημένης υγρασίας του δείγματος.

4.6.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

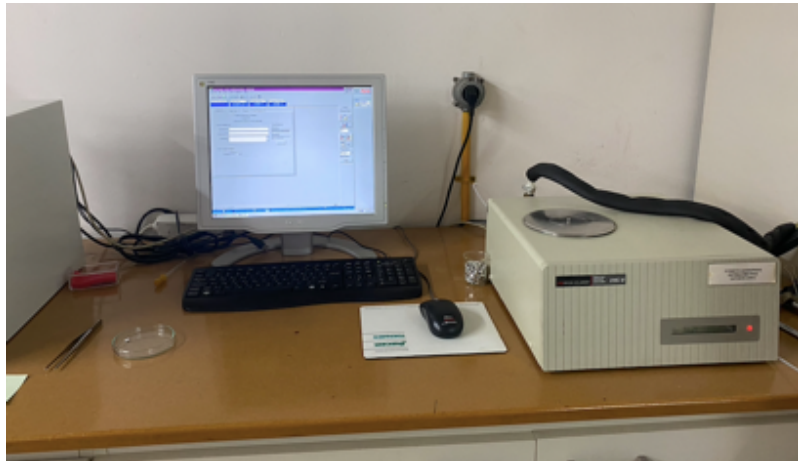
Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης αποτελεί ίσως την πιο διαδεδομένη πειραματική τεχνική θερμικής ανάλυσης. Είναι μία από τις κλασικότερες πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων ή του ποσοστού της άμορφης και κρυσταλλικής κατάστασης ενός δείγματος σακχάρων. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς ένα δείγμα και ένα δείγμα αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν τα δύο υλικά υπόκεινται ταυτόχρονα σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή ψύξης. Για το λόγο αυτό, σε δυο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δυο σφραγισμένα καψίδια (από αλουμίνιο), όπου το ένα είναι κενό και στο άλλο περιέχεται το δείγμα (1-10 mg). Στο εσωτερικό περιβάλλον, όπου βρίσκονται οι υποδοχείς, δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου ενώ η θερμοκρασία τους προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια

μέσω θερμοστοιχείων. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου μετράται η διαφορά στη ροή θερμότητας που προσλαμβάνεται ή αποβάλλεται από το εξεταζόμενο δείγμα, προκειμένου να αυξηθεί (ή να μειώσει) τη θερμοκρασία του, έναντι της αντίστοιχης ροής θερμότητας στο δείγμα αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Κατά την μετατροπή φάσης του δείγματος, μεταβάλλεται η ποσότητα της προσφερόμενης θερμότητας σε αυτό, προκειμένου η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς. Μελετώντας τις διαφορές στη ροή θερμότητας, ανάμεσα στο προς μέτρηση δείγμα και το δείγμα αναφοράς, είναι εφικτό να προσδιοριστούν τα ποσά ενέργειας που απορροφώνται ή απάγονται κατά τις διάφορες μετατροπές φάσεων (Hartel et al., 2011). Η ροή θερμότητας καταγράφεται συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου, τόσο για εξώθερμα όσο και ενδόθερμα φυσικοχημικά φαινόμενα. Η κρυστάλλωση αποτελεί μία εξώθερμη διεργασία, οπότε το δείγμα απορροφάει λιγότερη εξωτερική θερμότητα από ότι το δείγμα αναφοράς. Η διαφορά αυτή ανιχνεύεται μέσω αισθητήρα, οπότε διοχετεύεται μεγαλύτερη ροή ρεύματος μέσω του θερμοστοιχείου και η αλλαγή αυτή στο ηλεκτρικό ρεύμα, αποδίδεται με το σχηματισμό κορυφής στο αντίστοιχο γράφημα, όπου παριστάνεται η ροή θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία. Ένα τυπικό παράδειγμα θερμογραφήματος DSC παρουσιάζεται παρακάτω στην Εικόνα 18.



Εικόνα 18: Τυπικό θερμογράφημα DSC.

Για τις αναλύσεις DSC έγινε χρήση της συσκευής Perkin Elmer DSC 6 (Εικόνα 19). Η διαδικασία μέτρησης των δειγμάτων περιλαμβάνει τη ζύγιση ποσότητας 1-10 mg. Στη συνέχεια η ποσότητα αυτή τοποθετείται σε κατάλληλο καψίδιο αλουμινίου, το οποίο σφραγίζεται αεροστεγώς και τοποθετείται στον έναν εκ των δύο θερμαινόμενων υποδοχέων του οργάνου. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε έχοντας μια άδεια κυψελίδα ως δείγμα αναφοράς, σε ατμόσφαιρα αζώτου και με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας (ταχύτητα θέρμανσης) 6°C/min. Η σάρωση πραγματοποιήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή από -10°C έως 250°C.



Εικόνα 19: Πειραματική διάταξη Perkin Elmer DSC 6 και Η/Υ.

Κεφάλαιο 5^ο: Αποτελέσματα

5.1 Χημική ανάλυση γλυκού και όξινου ορού

Πρώτη ενότητα της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η χημική ανάλυση τεσσάρων δειγμάτων ορών, η οποία αποσκοπούσε στον προσδιορισμό των συστατικών που περιέχονται στους διάφορους τύπους ορού, προκειμένου στη συνέχεια να δημιουργηθούν πρότυπα συστήματα για τη μελέτη της επίδρασης των μελετώμενων συστατικών στην κρυστάλλωση της λακτόζης, στο εύρος συγκεντρώσεων που αυτά απαντώνται στους ορούς. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν σταθμικά το στερεό υπόλειμμα και η τέφρα του κάθε ορού, η τιμή του pH αυτών, η συγκέντρωση γαλακτικού οξέος, θειικών ανιόντων, και η συγκέντρωση χλωριόντων. Επιπλέον, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των πρωτεϊνών στους ορούς με τη μέθοδο Kjeldahl που εφαρμόζεται ευρέως στα γαλακτοκομικά προϊόντα.

5.1.1 Στερεό υπόλειμμα, τέφρα και pH

Με την πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε στις ενότητες 4.5.1 και 4.5.2, υπολογίστηκαν για τον όξινο ορό από αγελαδινό γάλα και το γλυκό ορό από κατσικίσιο γάλα, το στερεό υπόλειμμα, η τέφρα και η τιμή του pH, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8: Στερεό υπόλειμμα, τέφρα και τιμή pH όξινου ορού από αγελαδινό γάλα και γλυκού ορού από κατσικίσιο γάλα.

Ορός	Στερεό Υπόλειμμα (% w/w)	Τέφρα (% w/w)	pH (30°C)
Όξινος ορός από αγελαδινό γάλα	5,504±0,030	0,7627±0,0135	4,607±0,034
Γλυκός ορός από κατσικίσιο γάλα	7,349±0,140	0,4489±0,0960	6,243±0,007

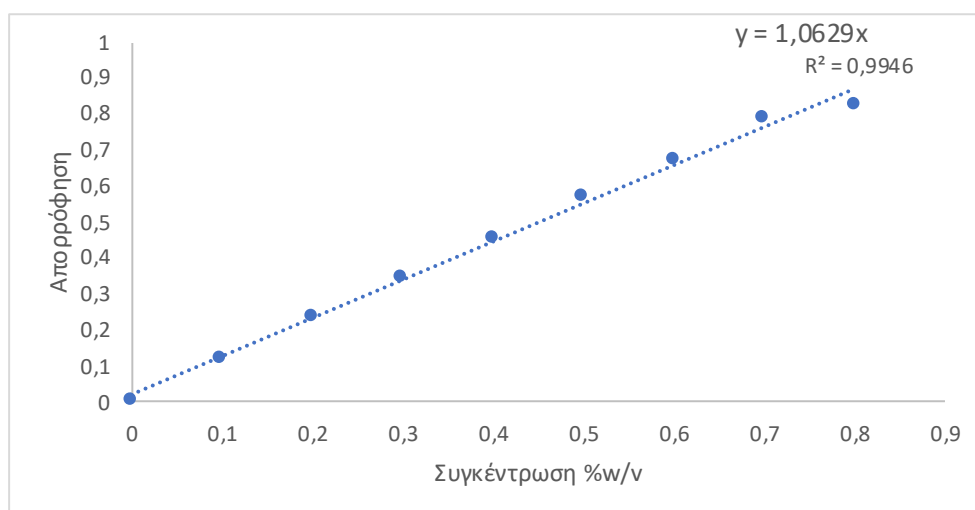
Τα αποτελέσματα του Πίνακα 8, όσον αφορά στην υπολογιζόμενη τέφρα για τον όξινο και το γλυκό ορό, επιβεβαιώνονται από τη βιβλιογραφία, καθώς ο όξινος ορός περιέχει περίπου τη διπλάσια ποσότητα τέφρας σε σύγκριση με το γλυκό ορό. Επίσης, με βάση τη βιβλιογραφία ο γλυκός ορός έχει τιμή pH μεγαλύτερη ή ίση με 5,9, σε αντίθεση με τον όξινο ορό που έχει τιμή pH το πολύ 5,1 γεγονός που επιβεβαιώνεται με βάση τις τιμές του Πίνακα 8 (Nishanthi, Vasiljevic and Chandrapala ,2017).

5.1.2 Καμπύλη αναφοράς γαλακτικού οξέος

Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζεται η καμπύλη αναφοράς του γαλακτικού οξέος. Η εξίσωση που συνδέει την απορρόφηση στα 390 nm (A) με τη συγκέντρωση γαλακτικού οξέος ($c_{\text{γαλακτικού οξέος}}$) είναι:

$$A = 1,063 \cdot c_{\text{γαλακτικού οξέος}}$$

όπου η συγκέντρωση του γαλακτικού οξέος αναφέρεται σε %w/v (g/L).



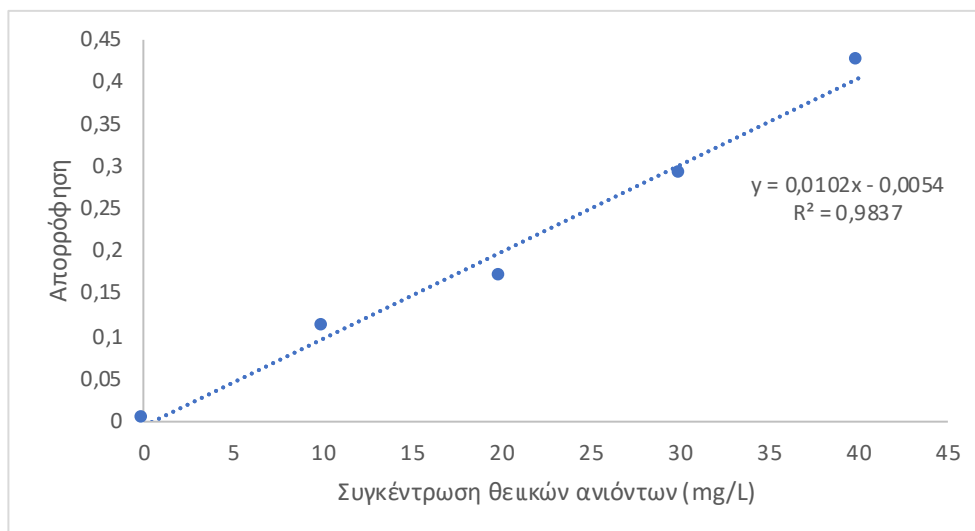
Διάγραμμα 1: Καμπύλη αναφοράς γαλακτικού οξέος.

5.1.2 Καμπύλη αναφοράς θειικών ανιόντων (SO_4^{2-})

Στο Διάγραμμα 2 παρουσιάζεται η καμπύλη αναφοράς των θειικών ανιόντων. Η εξίσωση της καμπύλης αναφοράς, που συνδέει την απορρόφηση στα 410 nm (A) με τη συγκέντρωση των θειικών ιόντων ($c_{\text{SO}_4^{2-}}$) είναι:

$$A = 0,0102 \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}}$$

όπου η συγκέντρωση των θειικών ιόντων αναφέρεται σε mg/L.



Διάγραμμα 2: Καμπύλη αναφοράς θειικών ανιόντων.

5.1.3 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης ορών

Με βάση τις μεθόδους που περιεγράφηκαν στην ενότητα 4.5 και τις καμπύλες αναφοράς που παρουσιάζονται στην ενότητα 5.1.2, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των παρακάτω συστατικών των ορών στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης ορών.

Χημική ανάλυση	Όξινο αγελαδινό	Τυρόγαλα αγελαδινό	Όξινο κατσικίσιο	Τυρόγαλα κατσικίσιο
Γαλακτικό οξύ (g/L)	1,37±0,051	0,166±0,013	2,41±0,001	0,578±0,003
SO₄²⁻ (g/L)	0,126±0,020	0,337±0,038	0,0226±0,026	0,258±0,041
Cl⁻ (% w/v)	0,070±0,004	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε	0,063±0,004
Πρωτεΐνες (% w/w)	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε	7,960±2,308
Λίπη	0,037±0,009	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 9, παρατηρείται ότι ο όξινος ορός, τόσο από αγελαδινό, όσο και από κατσικίσιο γάλα έχουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση γαλακτικού οξέος, γεγονός που επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά (Πίνακας 1). Η ιδιαίτερα υψηλή τιμή της οξύτητας του όξινου ορού προκύπτει από την μετατροπή μέρους της λακτόζης σε γαλακτικό οξύ από βακτήρια του γαλακτικού οξέος αλλά και από προσθήκη διαφόρων μέσων οξίνισης. Όσον αφορά στη συγκέντρωσηθειικών ανιόντων, οι γλυκοί οροί από αγελαδινό και από κατσικίσιο γάλα παρουσιάζουν υψηλότερη συγκέντρωσηθειικών ιόντων συγκριτικά με τον όξινο ορό. Αντιθέτως, στη βιβλιογραφία υψηλότερη συγκέντρωσηθειικών ιόντων εμφανίζει ο όξινος ορός και πιο συγκεκριμένα διπλάσια από το γλυκό ορό. Επιπλέον, η αλατότητα του γλυκού ορού προσδιορίσθηκε ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτή του όξινου ορού, ενώ με βάση τη βιβλιογραφία η αλατότητα του γλυκού ορού είναι διπλάσια από αυτή του όξινου ορού. Η τιμή των περιεχόμενων πρωτεϊνών στο γλυκό ορό βρίσκεται αρκετά κοντά στη βιβλιογραφική τιμή για το γλυκό ορό, η οποία είναι 5,56 g/L (Πίνακας 1). Ο όξινος ορός βρέθηκε να περιέχει αρκετά μικρότερη ποσότητα λιπαρών οξέων συγκριτικά με την αντίστοιχη τιμή της βιβλιογραφίας. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στη συμύκνωση που έγινε στον ορό κατά την προεπεξεργασία του.

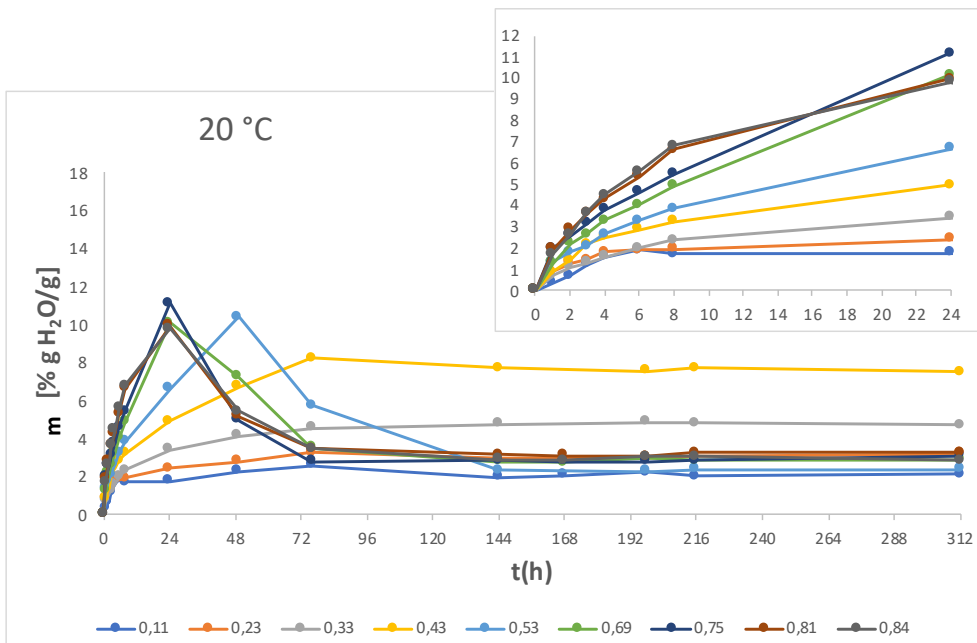
5.2 Προσδιορισμός κρυστάλλωσης της λακτόζης μέσω Δυναμικών Καμπυλών ρόφησης νερού πρότυπων μιγμάτων και δειγμάτων ορών

5.2.1 Δυναμικές καμπύλες ρόφησης νερού ρόφησης για πρότυπα μίγματα λακτόζης-γαλακτικού οξέος

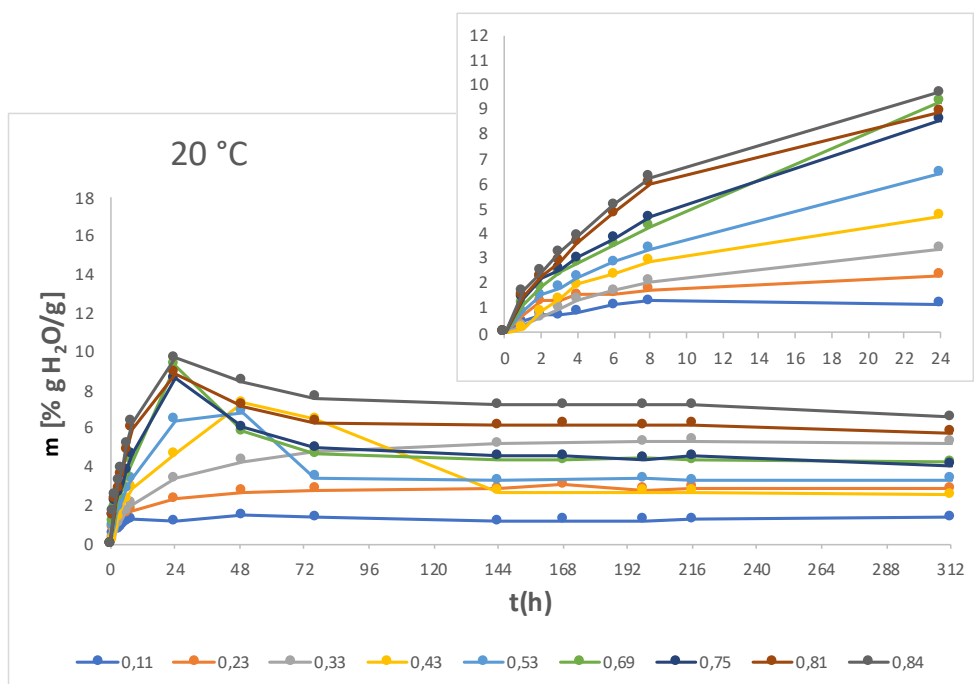
Από την καταγραφή της μεταβολής του βάρους των πρότυπων μιγμάτων λακτόζης-γαλακτικού οξέος σε περιβάλλοντα ενεργότητας νερού από 0,11 έως και 0,97 και θερμοκρασίας από 20 έως 50°C, για χρονικό διάστημα έως 15 ημερών, σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε στην ενότητα 4.6.1, προέκυψαν τα συγκεντρωτικά διαγράμματα περιεχόμενου νερού συναρτήσεως του χρόνου που παρουσιάζονται παρακάτω. Στα διαγράμματα που ακολουθούν δεν απεικονίζεται η ενεργότητα 0,97, καθώς σε αυτή την τιμή παρατηρήθηκε υγροποίηση του νερού και διάλυση της λακτόζης σε αυτό, με αποτέλεσμα η περιεχόμενη υγρασία να αυξάνεται συνεχώς κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των μετρήσεων.

Το κάθε ένα από τα διαγράμματα που ακολουθούν αναφέρεται σε περιεκτικότητες 0, 5, 10, 15 και 20% w/w σε γαλακτικό οξύ αντίστοιχα. Δίπλα από κάθε συγκεντρωτικό διάγραμμα ρόφησης νερού για το συνολικό χρονικό διάστημα καταγραφής, παρατίθεται και ένα διάγραμμα που εστιάζει στις πρώτες 24 h του φαινομένου, διάστημα στο οποίο λαμβάνουν χώρα πιο έντονα τα φαινόμενα ρόφησης ή/και κρυστάλλωσης της λακτόζης, για την καλύτερη ανάγνωση των αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας.

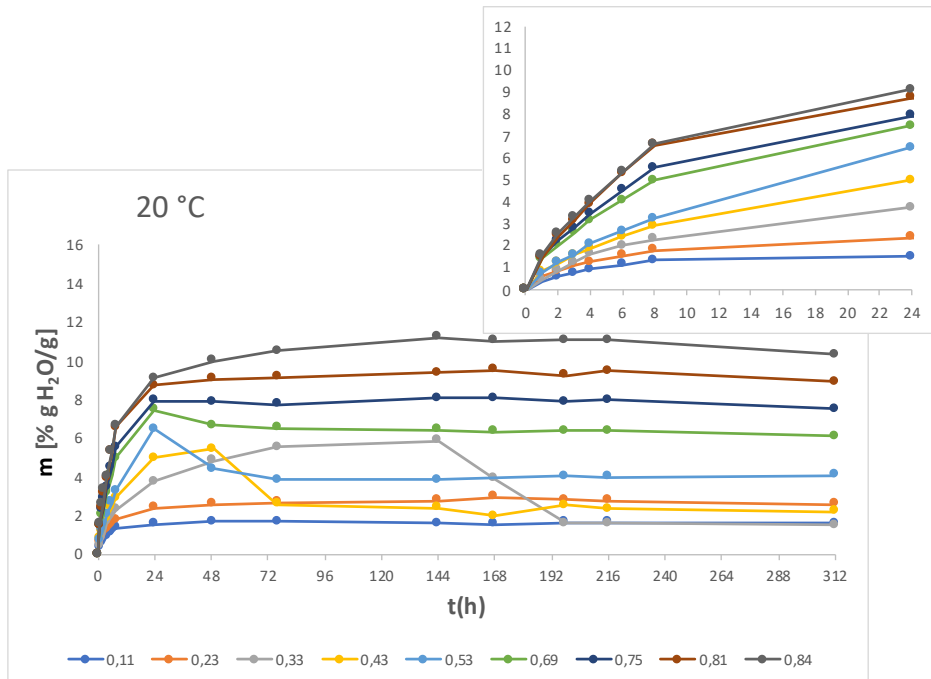
Για τη θερμοκρασία των 20 °C προέκυψαν τα Διαγράμματα 3-7.



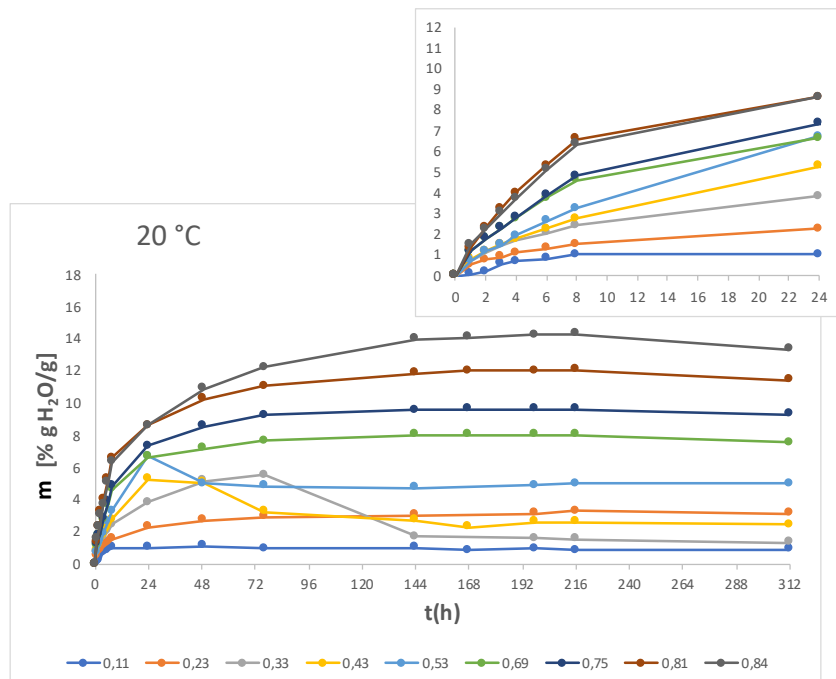
Διάγραμμα 3: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπύλων ρόφησης, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -0% w/w γαλακτικό οξύ στους 20 °C.



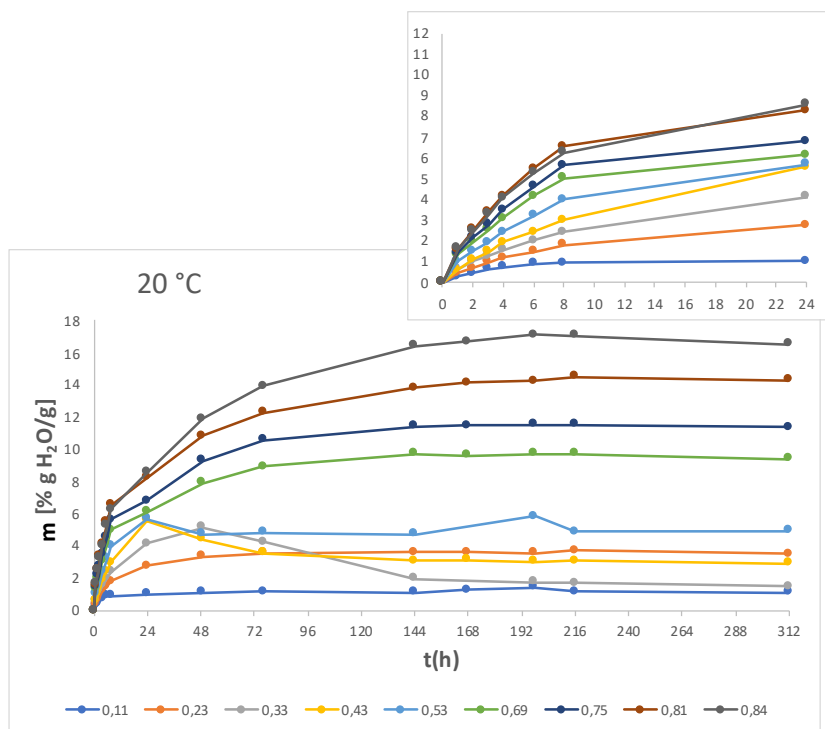
Διάγραμμα 4: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -5% w/w γαλακτικό οξύ στους 20 °C.



Διάγραμμα 5: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -10% w/w γαλακτικό οξύ στους 20 °C.



Διάγραμμα 6: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -15% w/w γαλακτικό οξύ στους 20 °C.



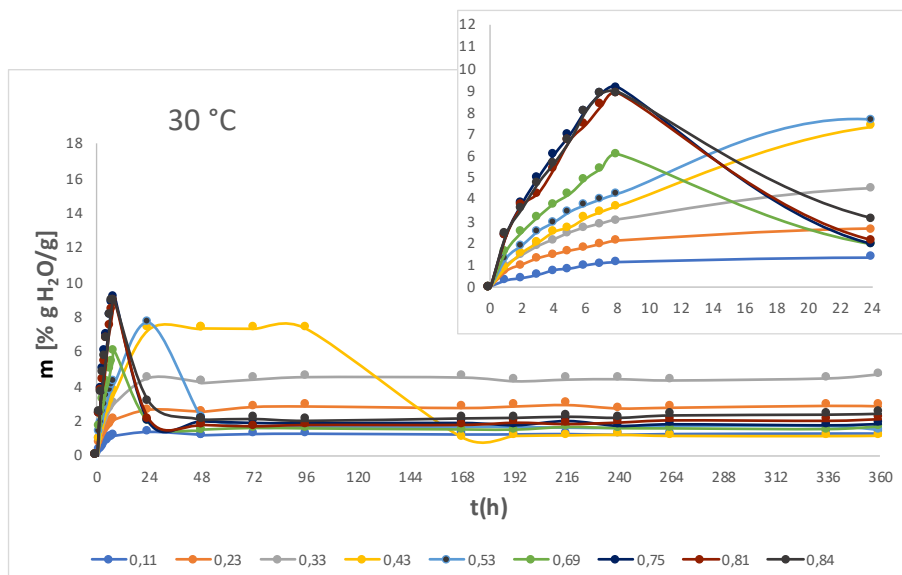
Διάγραμμα 7: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -20% w/w γαλακτικό οξύ στους 20 °C.

Από τα διαγράμματα 4-7, αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας παρατηρείται κυρίως τις πρώτες 24 h. Για μικρή περιεκτικότητα γαλακτικού οξέος (0-5% w/w), για ενεργότητες 0,11-0,43 δεν παρατηρείται απώλεια της προσροφημένης υγρασίας σε καμία χρονική στιγμή, έως τις 15 ημέρες αποθήκευσης. Επομένως, σε αυτές τις συνθήκες δεν πραγματοποιείται κρυστάλλωση της λακτόζης. Η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερες τιμές ενεργότητας νερού.

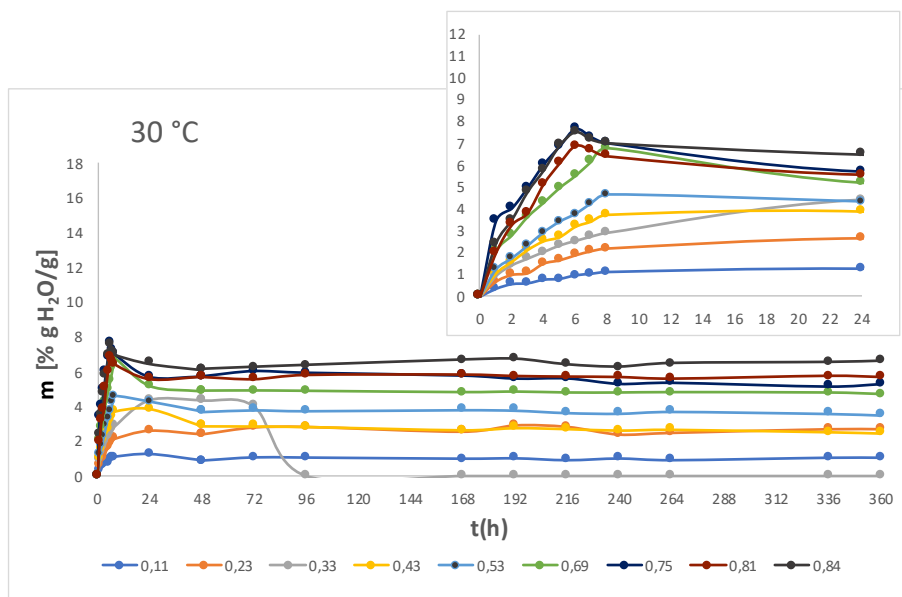
Πιο συγκεκριμένα, για μηδενική περιεκτικότητα γαλακτικού οξέος (καθαρή λακτόζη) παρατηρείται απώλεια της προσροφημένης υγρασίας, για $\alpha_w = 0,53$ μετά τις 48 h, ενώ για $\alpha_w \geq 0,69$ το φαινόμενο της κρυστάλλωσης ξεκινάει μετά τις 24 h αποθήκευσης. Σε περιεκτικότητα γαλακτικού οξέος ίση με 5% w/w ως προς την περιεχόμενη λακτόζη, η κρυστάλλωση αρχίζει για τιμές ενεργότητας νερού (α_w) ίσες με 0,43, 0,53 και 0,69 μετά τις 48 h, ενώ για μεγαλύτερες τιμές ενεργότητας νερού το φαινόμενο παρατηρείται μετά τις 24 h. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του γαλακτικού οξέος σε 10, 15 και 20% w/w, η προσροφημένη υγρασία αρχίζει να χάνεται για τιμές ενεργότητας νερού (α_w) ίσες ή μεγαλύτερες από 0,33. Για τιμές ενεργότητας νερού (α_w) ίσες ή μεγαλύτερες από 0,69 δεν παρατηρείται απώλεια υγρασίας σε καμία χρονική στιγμή καθ' όλη τη διάρκεια της αποθήκευσης των προτύπων συστημάτων λακτόζης-γαλακτικού οξέος. Σε αυτά τα συστήματα, η υψηλή περιεκτικότητα σε γαλακτικό οξύ, λόγω της υψηλής υγροσκοπικότητας αυτού, οδηγεί σε ολοένα μεγαλύτερη απορρόφηση νερού, η οποία είναι τόσο ραγδαία, ώστε να υπερκαλύπτει την απώλεια υγρασίας λόγω κρυστάλλωσης της λακτόζης, κατά τις πρώτες ώρες αποθήκευσης. Γι' αυτό και στις δυναμικές καμπύλες ρόφησης νερού δεν παρατηρείται το χαρακτηριστικό "σπάσιμο" που υποδηλώνει απώλεια υγρασίας, συνεπώς κρυστάλλωση της λακτόζης.

Σε όλα τα διαγράμματα παρατηρείται ότι τις τελευταίες ώρες αποθήκευσης, σε όλες τις ενεργότητες σταθεροποιείται η περιεχόμενη υγρασία.

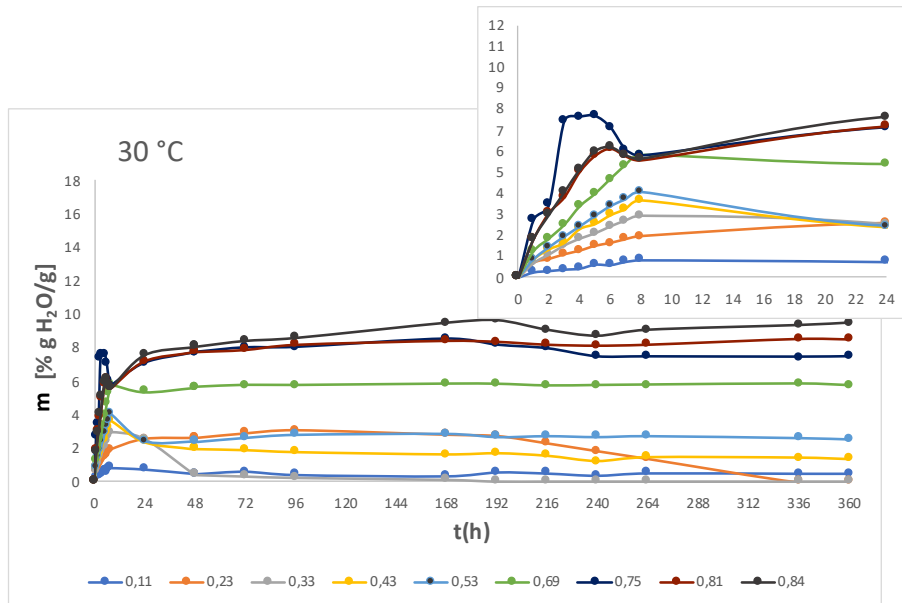
Για τη θερμοκρασία των 30 °C προέκυψαν τα Διαγράμματα 8-12.



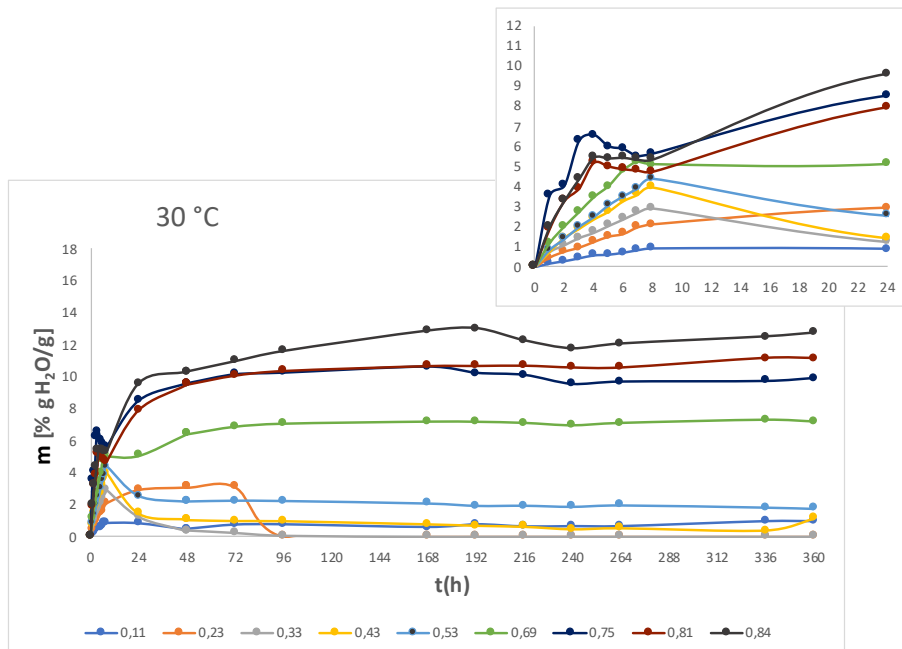
Διάγραμμα 8: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -0% w/w γαλακτικό οξύ στους 30 °C.



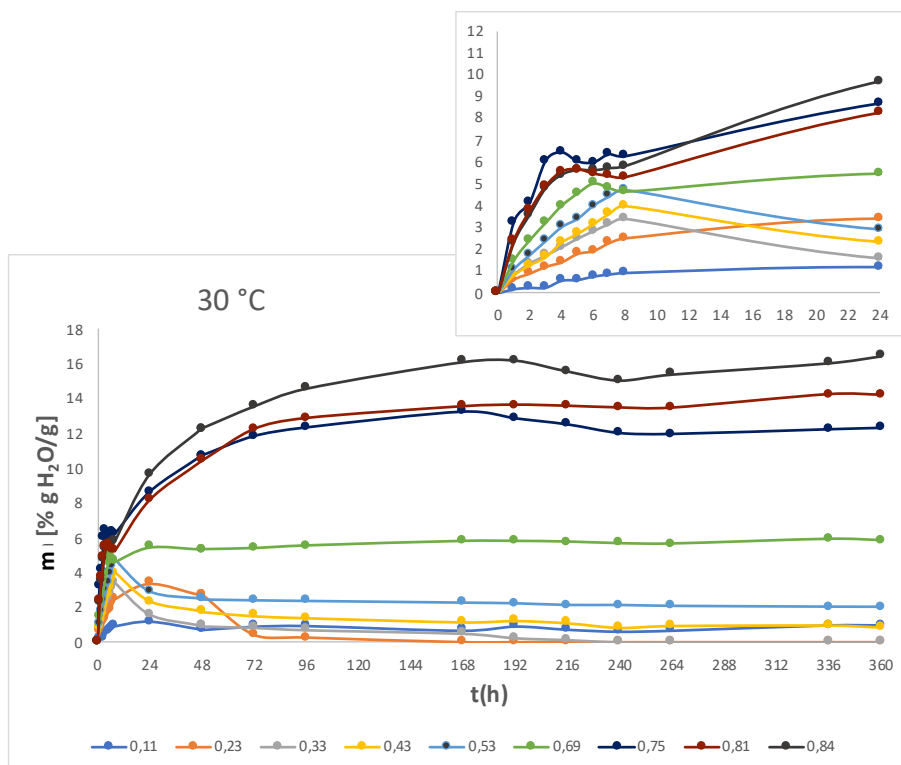
Διάγραμμα 9: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -5% w/w γαλακτικό οξύ στους 30 °C.



Διάγραμμα 10: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -10% w/w γαλακτικό οξύ στους 30 °C.



Διάγραμμα 11: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -15% w/w γαλακτικό οξύ στους 30 °C.

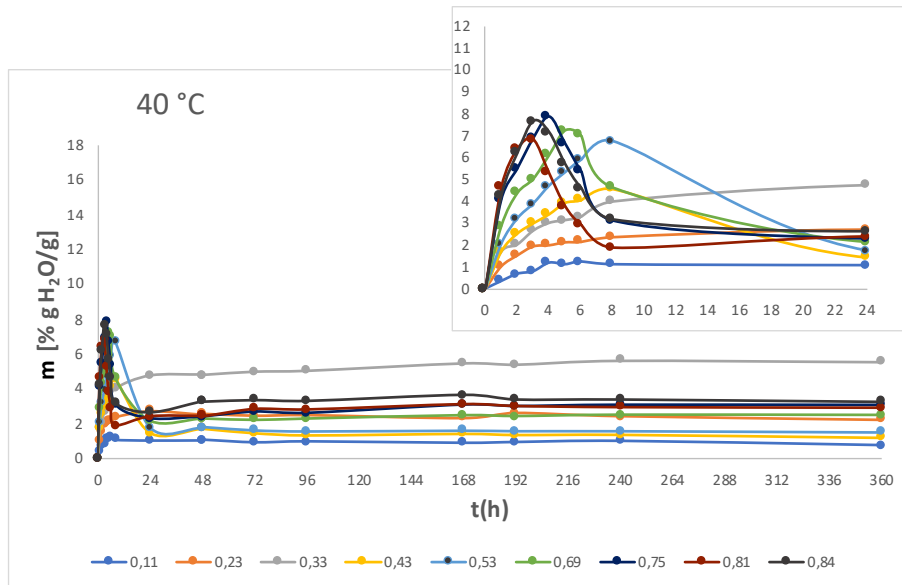


Διάγραμμα 12: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -20% w/w γαλακτικό οξύ στους 30 °C.

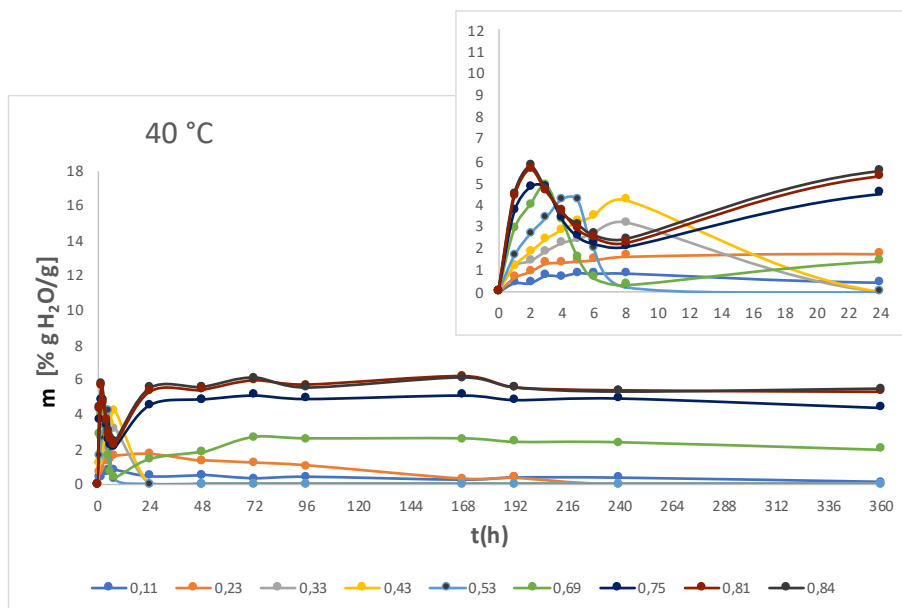
Από τα διαγράμματα 8-12, αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας παρατηρείται κυρίως τις πρώτες 24 h. Για μικρή περιεκτικότητα γαλακτικού οξέος (0-5% w/w), για ενεργότητες 0,11-0,33 δεν παρατηρείται απώλεια της προσροφημένης υγρασίας σε καμία χρονική στιγμή, έως τις 15 ημέρες αποθήκευσης. Επομένως, σε αυτές τις συνθήκες δεν πραγματοποιείται κρυστάλλωση της λακτόζης. Η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερες τιμές ενεργότητας νερού.

Πιο συγκεκριμένα, για μηδενική περιεκτικότητα γαλακτικού οξέος (καθαρή λακτόζη) παρατηρείται απώλεια της προσροφημένης υγρασίας, για $\alpha_w = 0,43$ μετά τις 96 h, για $\alpha_w = 0,53$ μετά τις 24 h, ενώ για $\alpha_w \geq 0,69$ το φαινόμενο της κρυστάλλωσης ξεκινάει μετά τις 8 h αποθήκευσης. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του γαλακτικού οξέος σε 5% και 10%, η προσροφημένη υγρασία χάνεται ταχύτερα και μέχρι τις πρώτες 24 h έχει πραγματοποιηθεί. Σε όλα τα διαγράμματα παρατηρείται ότι τις τελευταίες ώρες αποθήκευσης, σε όλες τις ενεργότητες σταθεροποιείται η περιεχόμενη υγρασία.

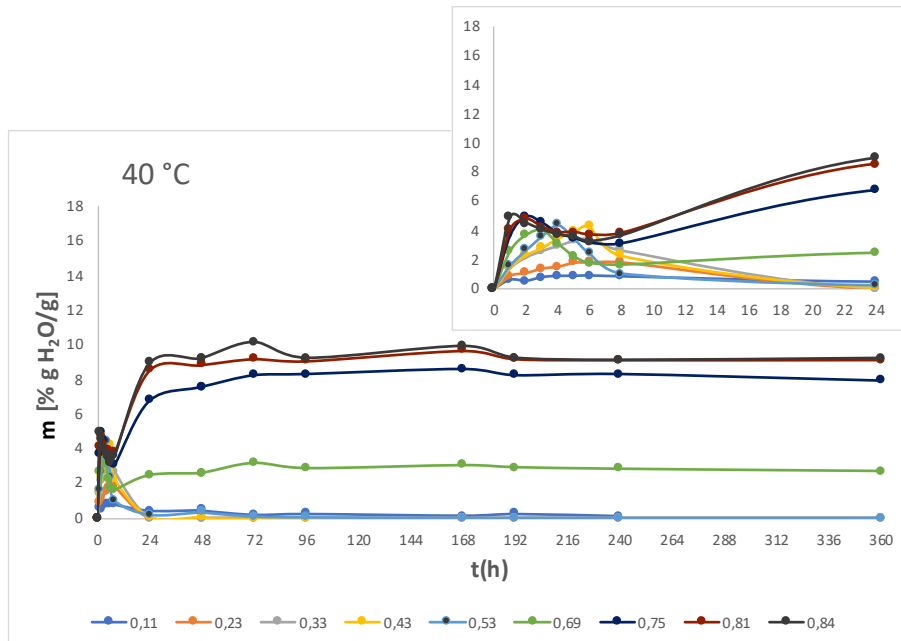
Για τη θερμοκρασία των 40 °C προέκυψαν τα Διαγράμματα 13-17.



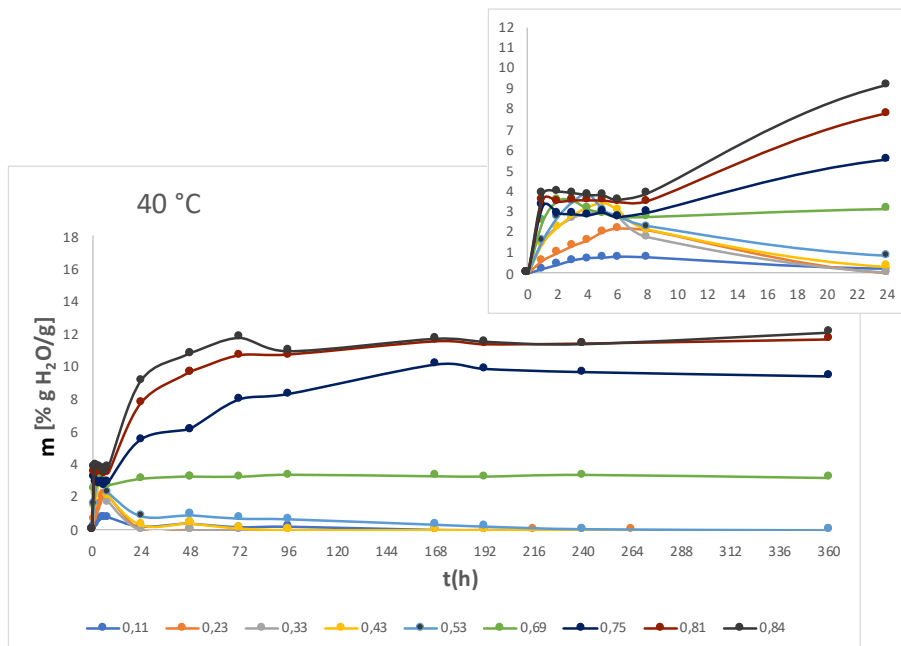
Διάγραμμα 13: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -0% w/w γαλακτικό οξύ στους 40 °C.



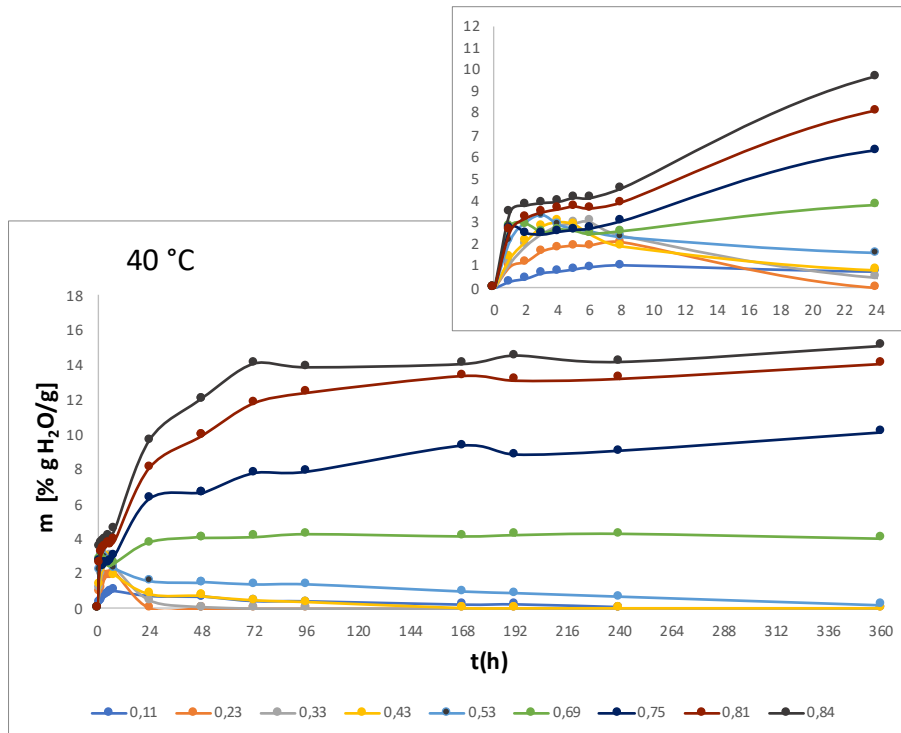
Διάγραμμα 14: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -5% w/w γαλακτικό οξύ στους 40 °C.



Διάγραμμα 15: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -10% w/w γαλακτικό οξύ στους 40 °C.



Διάγραμμα 16: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -15% w/w γαλακτικό οξύ στους 40 °C.

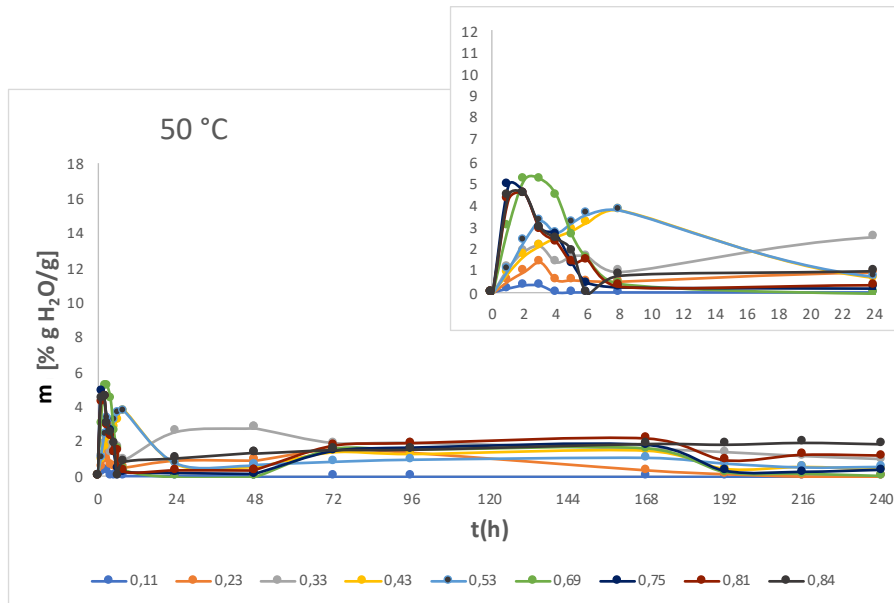


Διάγραμμα 17: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -20% w/w γαλακτικό οξύ στους 40 °C.

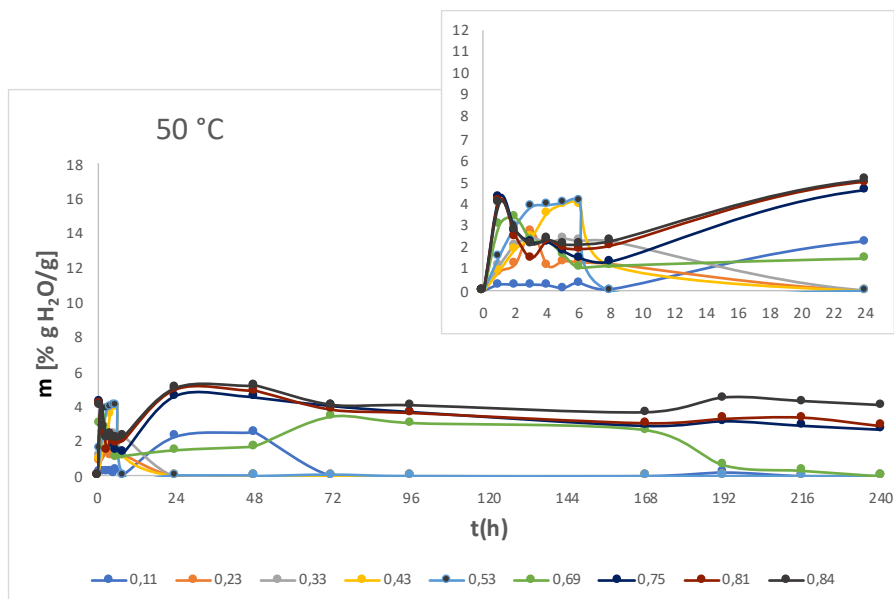
Από τα διαγράμματα 13-17, αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας παρατηρείται κυρίως τις πρώτες 8 h.

Ειδικότερα, όταν δεν υπάρχει καθόλου γαλακτικό οξύ η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα σε τιμή ενεργότητας 0,43 μετά τις 8 h και για μεγαλύτερες τιμές ενεργοτήτων το φαινόμενο πραγματοποιείται ακόμη νωρίτερα, μετά τις 4-6 h. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του γαλακτικού οξέος σε 15-20% w/w, η κρυστάλλωση της λακτόζης έχει πραγματοποιηθεί έως τις πρώτες 8 h. Σε όλα τα διαγράμματα παρατηρείται ότι τις τελευταίες ώρες αποθήκευσης, σε όλες τις ενεργότητες σταθεροποιείται η περιεχόμενη υγρασία.

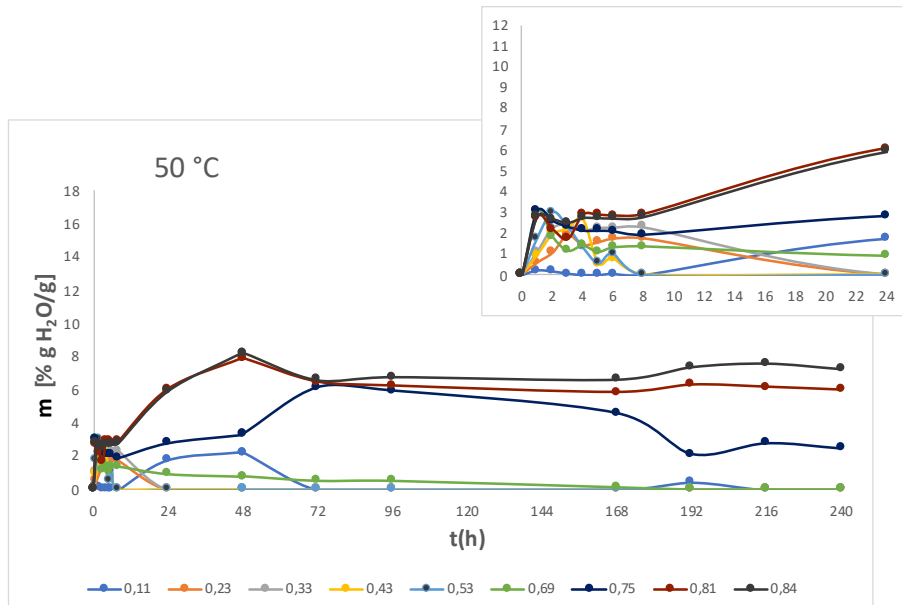
Για τη θερμοκρασία των 50 °C προέκυψαν τα Διαγράμματα 18-21.



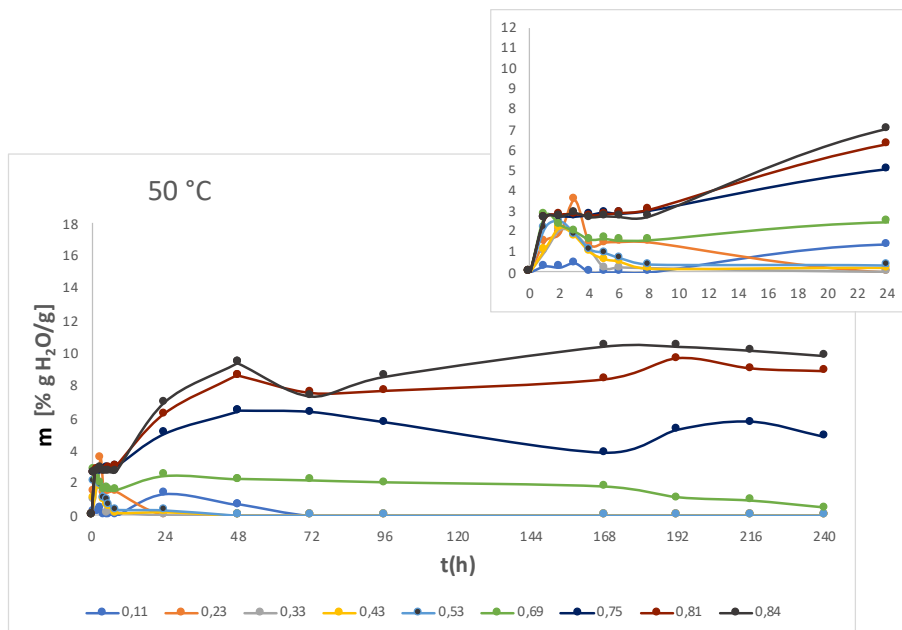
Διάγραμμα 18: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -0% w/w γαλακτικό οξύ στους 50 °C.



Διάγραμμα 19: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -5% w/w γαλακτικό οξύ στους 50 °C.



Διάγραμμα 20: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -10% w/w γαλακτικό οξύ στους 50 °C.



Διάγραμμα 21: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -15% w/w γαλακτικό οξύ στους 50 °C.

Από τα διαγράμματα 14-21, υπάρχει μικρότερη αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας κυρίως τις πρώτες 8 ώρες, συγκριτικά με τα διαγραμμάτων των θερμοκρασιών 20-40 °C. Συγκεκριμένα, όταν δεν υπάρχει καθόλου γαλακτικό οξύ η κρυστάλλωση διακρίνεται σε τιμή ενεργότητας 0,43 και 0,53 μετά τις 8 h και για μεγαλύτερες τιμές ενεργοτήτων το φαινόμενο πραγματοποιείται ακόμη νωρίτερα, μετά τις 2-4 h. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του γαλακτικού οξέος, το φαινόμενο παρατηρείται και για τιμές

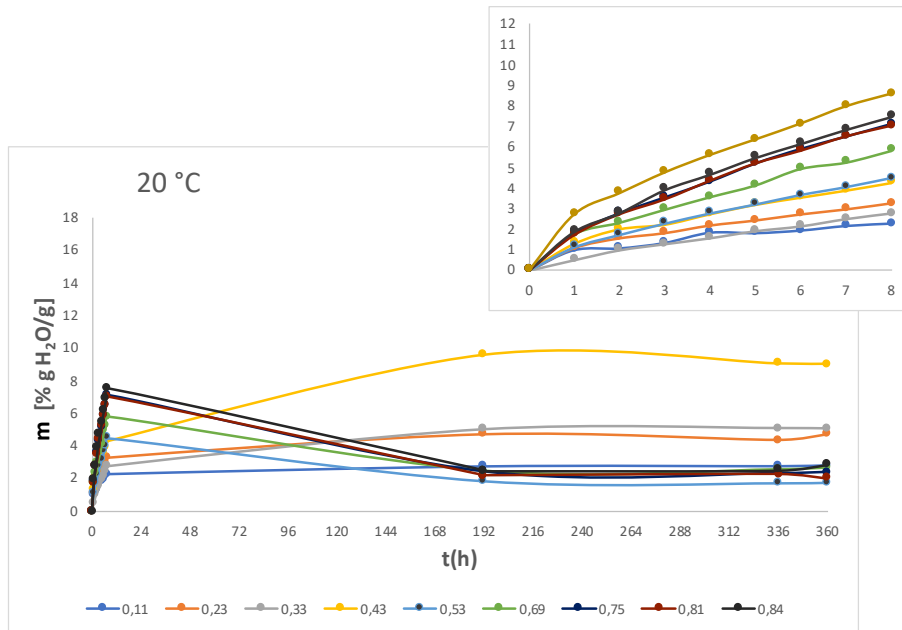
ενεργότητας μεγαλύτερες ή ίσες από 0,11. Πιο συγκεκριμένα, για περιεκτικότητα σε γαλακτικό οξύ 5 % w/w, σε τιμή ενεργότητας 0,11 η απώλεια της προσροφημένης υγρασίας πραγματοποιείται μετά τις 48 h, σε τιμή 0,23 και 0,33 μετά τις 5 h, ενώ για τις υπόλοιπες ενεργότητες το φαινόμενο επιταχύνεται. Για μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε γαλακτικό οξύ στην τιμή ενεργότητας 0,11 η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα ταχύτερα, μετά τις 24 h και σε ενεργότητα 0,23 μετά τις 3 h.

Συνολικά, στα διαγράμματα 3-21 το φαινόμενο της κρυστάλλωσης παρατηρείται για τιμές ενεργότητας 0,43 και μεγαλύτερες από αυτή. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του γαλακτικού οξέος, κυρίως σε 10-20% w/w, η κρυστάλλωση επιταχύνεται. Σε τιμές ενεργότητας μεγαλύτερες από 0,69, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του γαλακτικού οξέος και ενώ η κρυστάλλωση συμβαίνει νωρίτερα, η απώλεια της προσροφημένης υγρασίας δεν είναι εμφανής στα διαγράμματα. Αυτό οφείλεται στην υπερκάλυψη της απώλειας υγρασίας λόγω της υψηλής υγροσκοπικότητας του συστήματος που οδηγεί σε αυξημένη απορρόφηση νερού. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η έναρξη της κρυστάλλωσης επίσης επιταχύνεται.

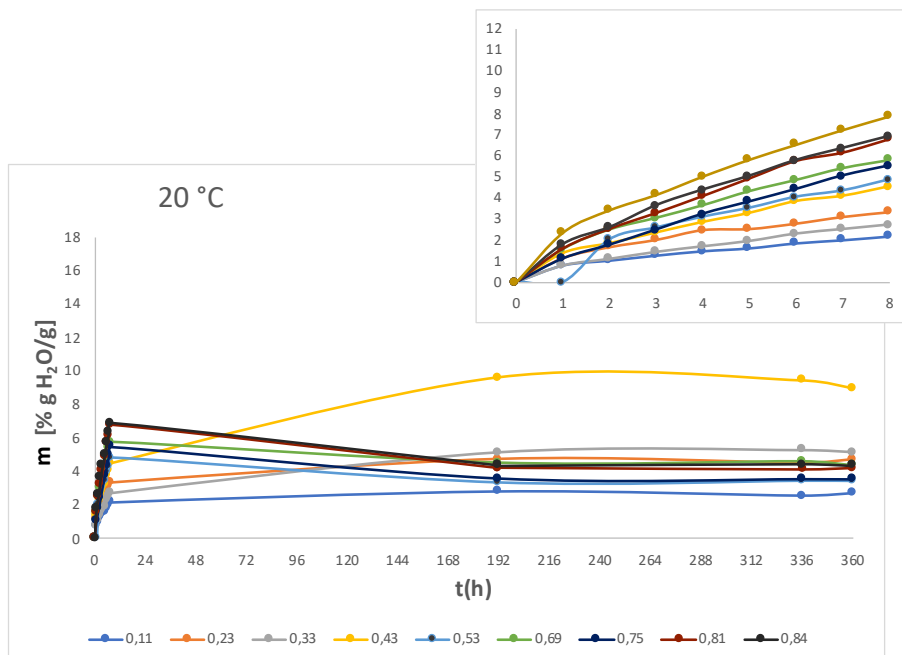
5.2.2 Δυναμικές καμπύλες ρόφησης νερού για πρότυπα μίγματα λακτόζης-πρωτεϊνών

Η διαδικασία που περιγράφηκε στην ενότητα 5.2.1 επαναλήφθηκε και για πρότυπα μίγματα λακτόζης-πρωτεΐνης. Το κάθε ένα από τα διαγράμματα που ακολουθούν αναφέρεται σε συγκεντρώσεις 0, 5, 10, 15 και 20% w/w πρωτεΐνες επί τη βάσει της λακτόζης αντίστοιχα. Στα διαγράμματα που ακολουθούν δεν απεικονίζεται η ενεργότητα 0,97, καθώς σε αυτή την τιμή παρατηρήθηκε υγροποίηση του νερού και διάλυση της λακτόζης σε αυτό, με αποτέλεσμα η περιεχόμενη υγρασία να αυξάνεται συνεχώς κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των μετρήσεων.

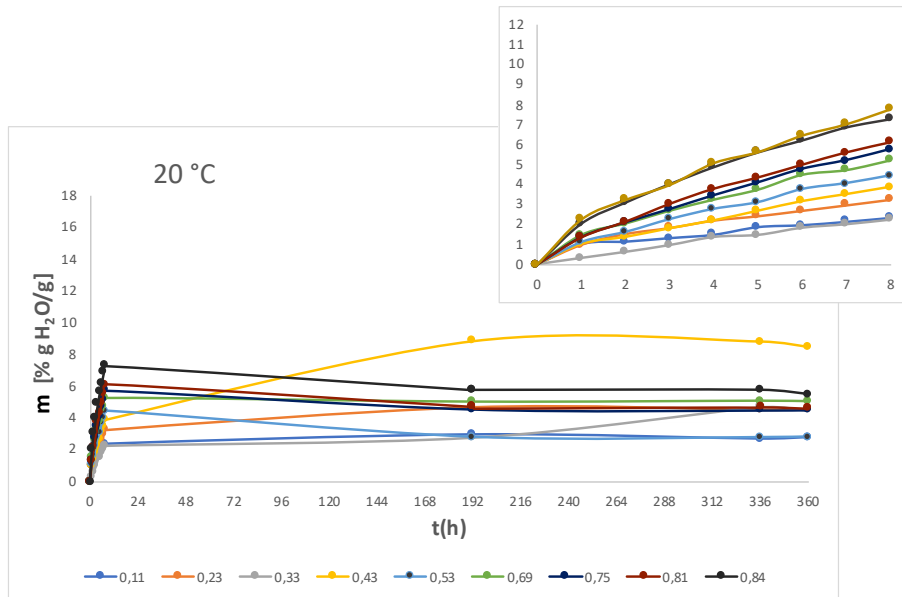
Για τη θερμοκρασία των 20 °C προέκυψαν τα Διαγράμματα 22-26.



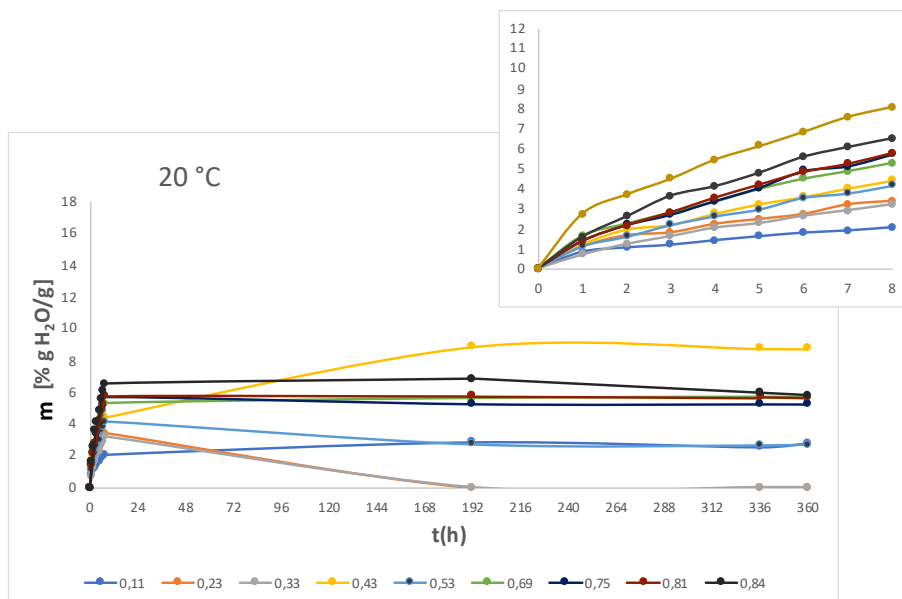
Διάγραμμα 22: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -0% w/w πρωτεΐνες ορού στους 20 °C.



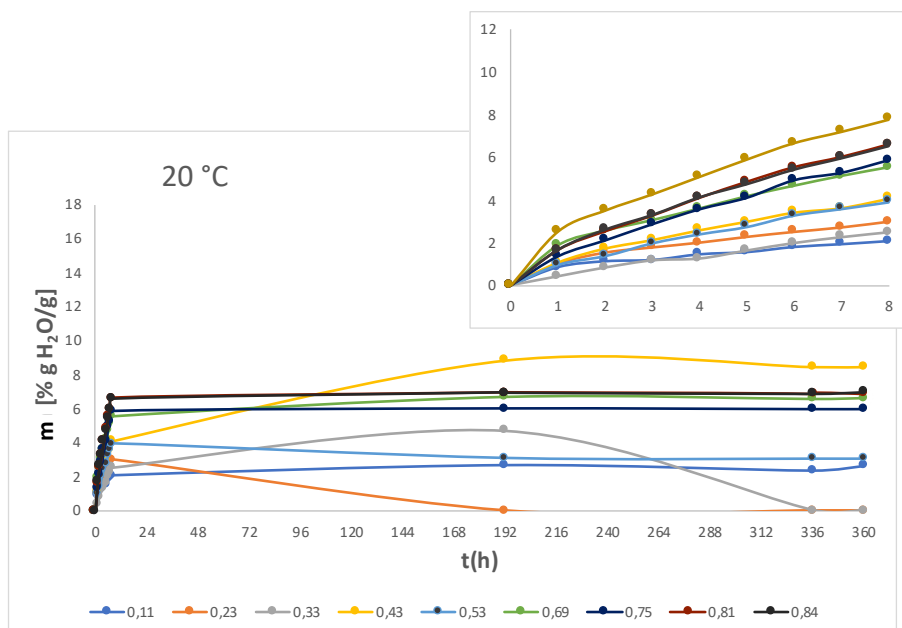
Διάγραμμα 23: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -5% w/w πρωτεΐνες ορού στους 20 °C.



Διάγραμμα 24: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -10% w/w πρωτεΐνες ορού στους 20 °C.



Διάγραμμα 25: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -15% w/w πρωτεΐνες ορού στους 20 °C.

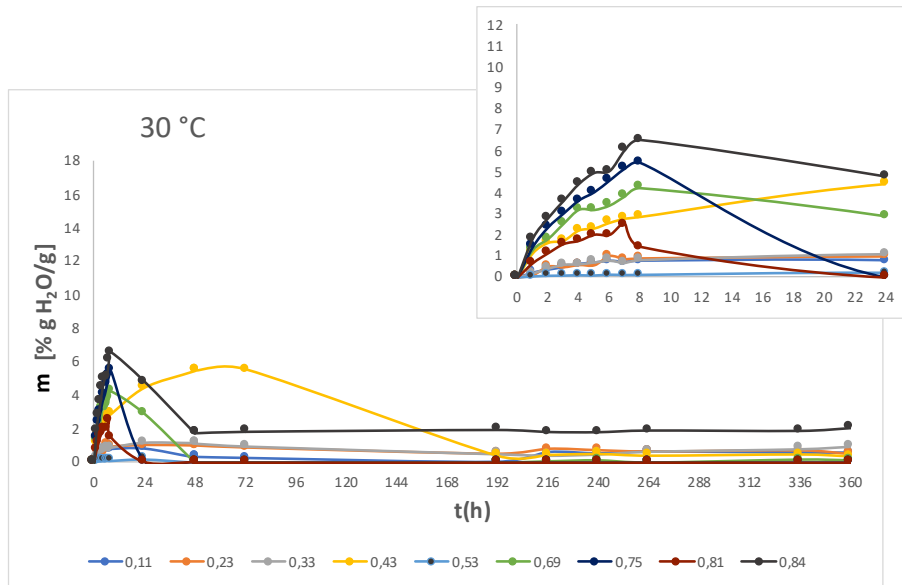


Διάγραμμα 26: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -20% w/w πρωτεΐνες ορού στους 20 °C.

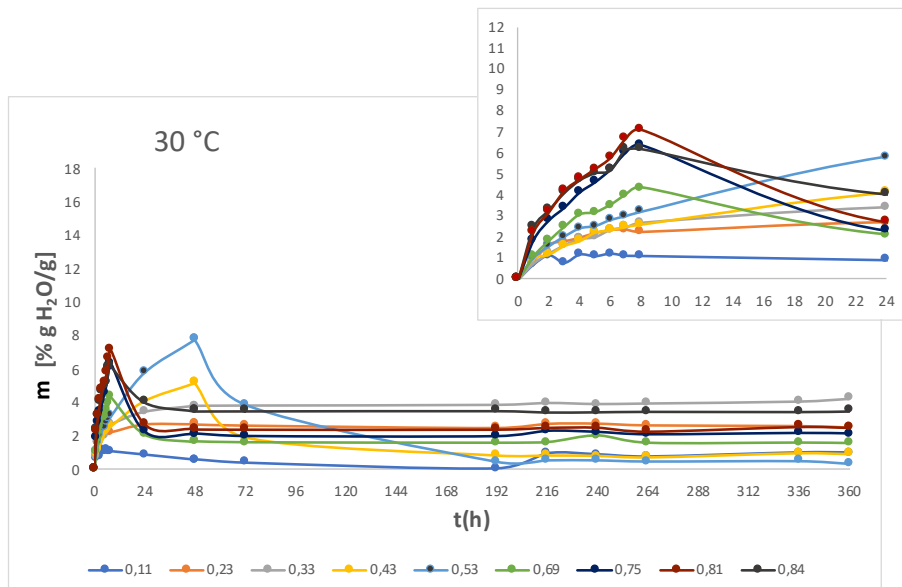
Από τα Διαγράμματα 22-26 παρατηρείται ότι η περιεχόμενη υγρασία αυξάνεται τις πρώτες 8 h.

Πιο συγκεκριμένα, σε περιεκτικότητα πρωτεϊνών 0% (καθαρή λακτόζη) η κρυστάλλωση πραγματοποιείται για τιμές ενεργότητας νερού (a_w) μεγαλύτερες από 0,53 μετά τις πρώτες 8 h. Όταν η περιεκτικότητα των πρωτεϊνών είναι 5% w/w ως προς τη λακτόζη η κρυστάλλωση πραγματοποιείται και πάλι για $a_w \geq 0,53$ αλλά ταχύτερα πριν τις 8 h. Σε ακόμη μεγαλύτερες περιεκτικότητες πρωτεϊνών (10-20%) απώλεια της προσροφημένης υγρασίας παρατηρείται και για τις τιμές ενεργότητας 0,23 και 0,33.

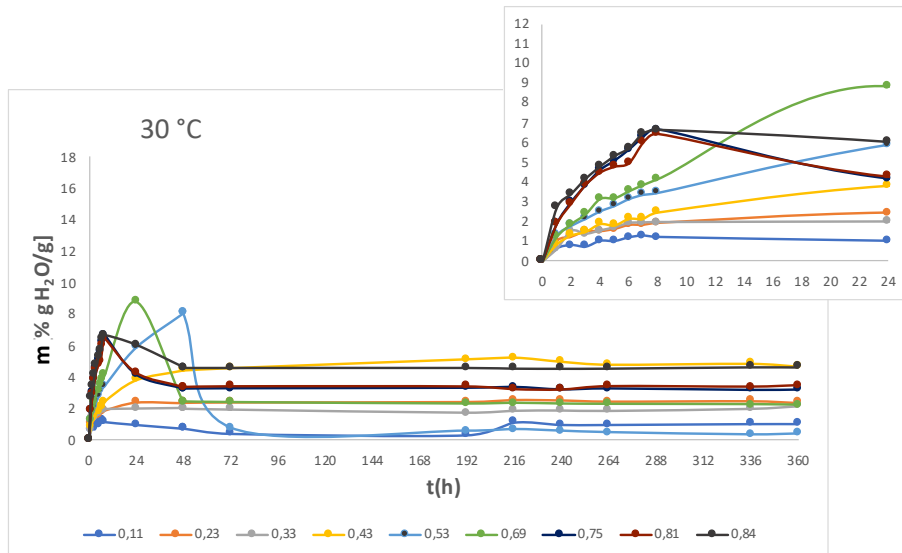
Για τη θερμοκρασία των 30 °C προέκυψαν τα Διαγράμματα 27-31.



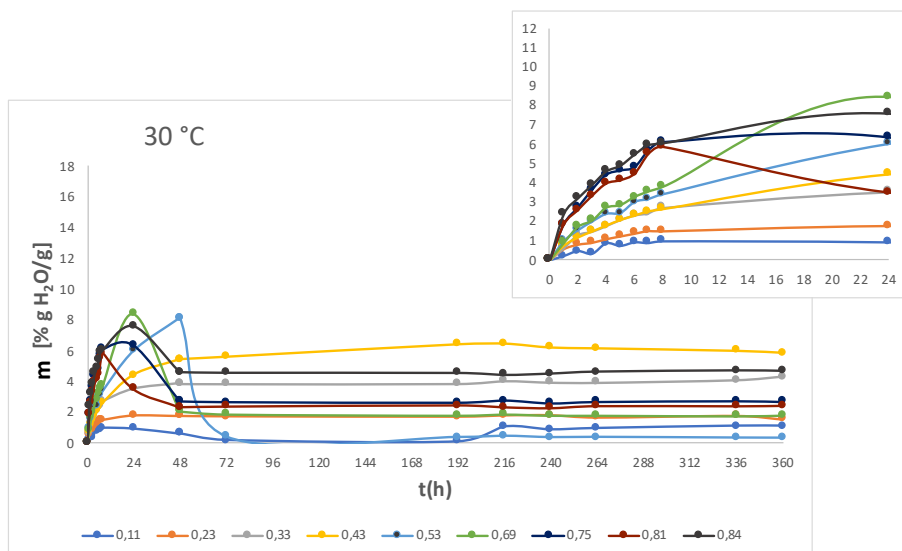
Διάγραμμα 27: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -0% w/w πρωτεΐνες ορού στους 30 °C.



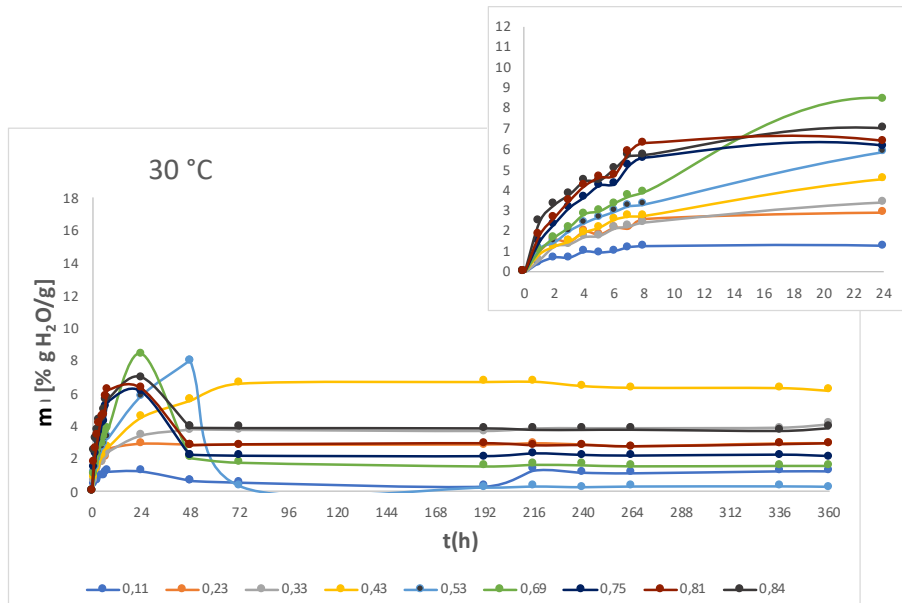
Διάγραμμα 28: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -5% w/w πρωτεΐνες ορού στους 30 °C.



Διάγραμμα 29: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -10% w/w πρωτεΐνες ορού στους 30 °C.



Διάγραμμα 30: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -15% w/w πρωτεΐνες ορού στους 30 °C.

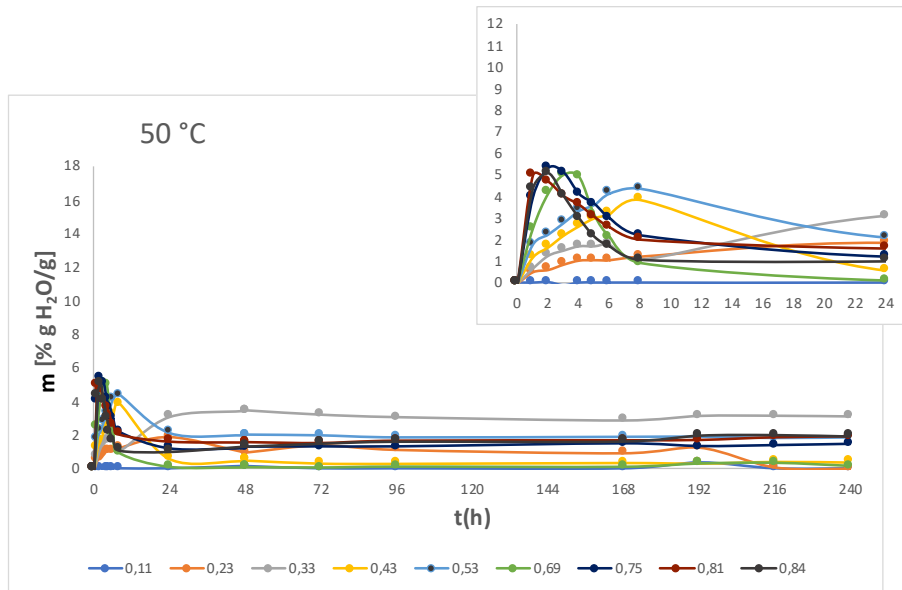


Διάγραμμα 31: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -20% w/w πρωτεΐνες ορού στους 30 °C.

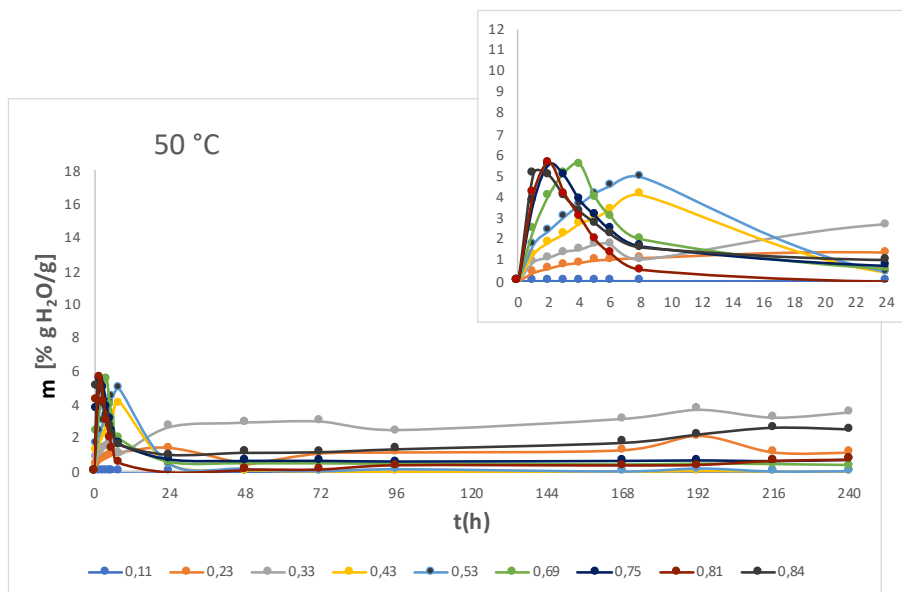
Από τα Διαγράμματα 27-31 παρατηρείται έντονη αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας τις πρώτες 8-24 h.

Ειδικότερα, σε περιεκτικότητα πρωτεΐνης 0% (καθαρή λακτόζη), η κρυστάλλωση πραγματοποιείται για τιμές ενεργότητας μεγαλύτερες από 0,43. Σε ενεργότητα 0,43 η κρυστάλλωση πραγματοποιείται μετά τις 72 h και σε όλες τις υπόλοιπες τιμές έχει γίνει έως τις 24 h. Σε περιεκτικότητα πρωτεΐνης 5% w/w επί τη βάση της λακτόζης, η κρυστάλλωση πραγματοποιείται για τιμές ενεργότητας μεγαλύτερες ή ίσες από 0,54, αλλά νωρίτερα, μετά τις 48 h. Όσο αυξάνεται η πρωτεΐνη σε 10-20% w/w, η κρυστάλλωση πραγματοποιείται για $a_w \geq 0,53$. Αντίθετα, για τιμές ενεργότητας από 0,75 και πάνω, ενώ απουσία πρωτεϊνών η κρυστάλλωση γίνεται μετά τις 8 h, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των πρωτεϊνών, το φαινόμενο επιβραδύνεται και γίνεται μετά τις 24 h.

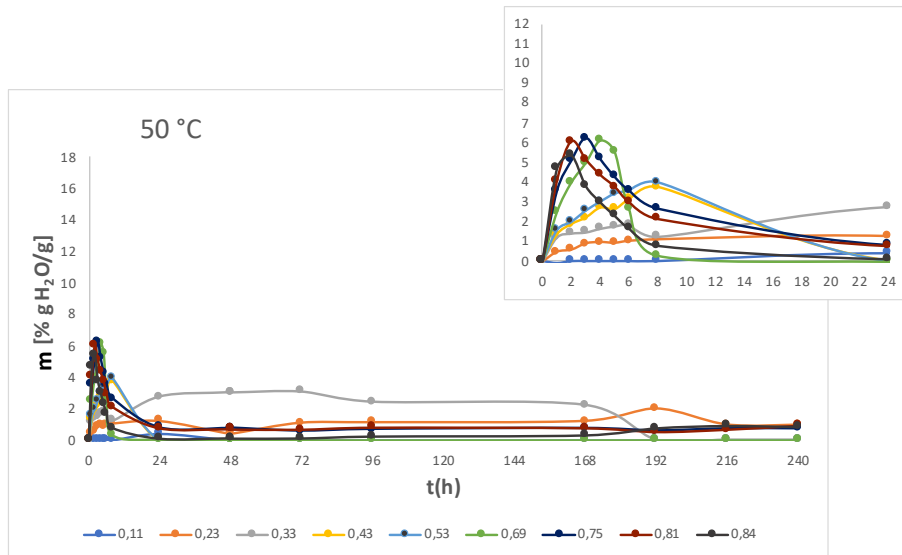
Για τη θερμοκρασία των 50 °C προέκυψαν προέκυψαν τα Διαγράμματα 32-36.



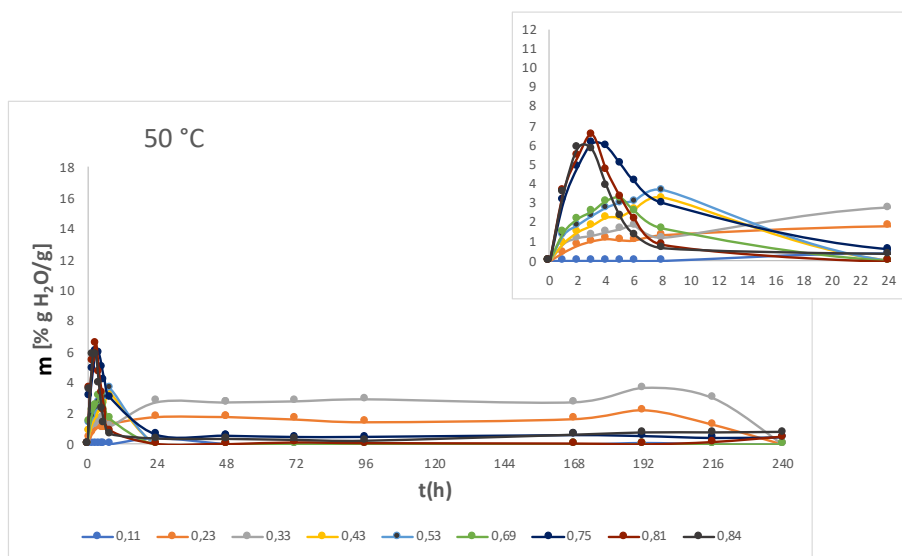
Διάγραμμα 32: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -0% w/w πρωτεΐνες ορού στους 50 °C.



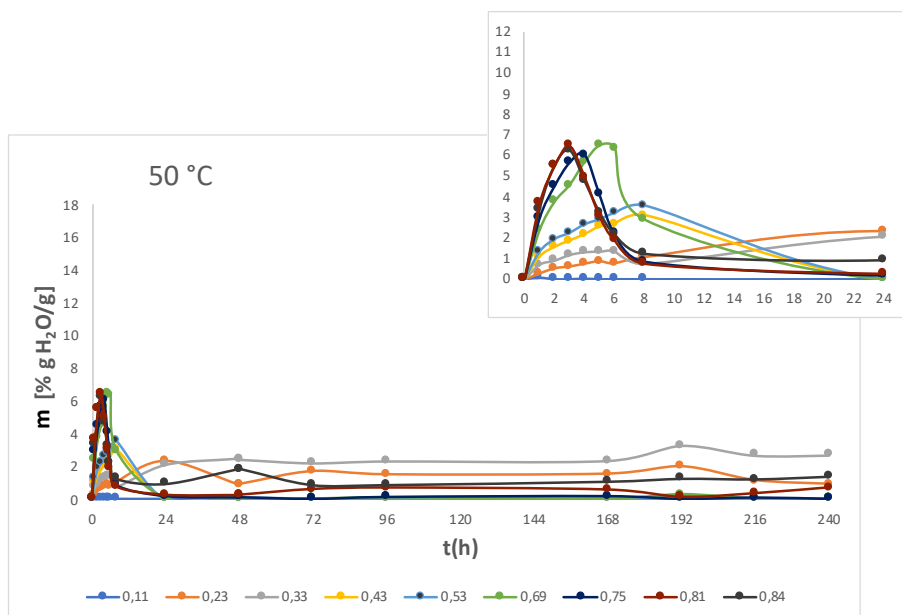
Διάγραμμα 33: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -5% w/w πρωτεΐνες ορού στους 50 °C.



Διάγραμμα 34: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -10% w/w πρωτεΐνες ορού στους 50 °C.



Διάγραμμα 35: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -15% w/w πρωτεΐνες ορού στους 50 °C.



Διάγραμμα 36: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για τα μίγματα λακτόζης -20% πρωτεΐνες ορού στους 50 °C.

Από τα Διαγράμματα 32-36 παρατηρείται ότι, σε όλα τις περιεκτικότητες πρωτεϊνών, η κρυστάλλωση γίνεται για τιμές ενεργότητας μεγαλύτερες από 0,43. Ειδικότερα, απουσία πρωτεϊνών, για τιμή ενεργότητας 0,43 και 0,53, η απώλεια της προσροφημένης υγρασίας φαίνεται να γίνεται τις 8 h, ενώ όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της πρωτεΐνης, η κρυστάλλωση πραγματοποιείται νωρίτερα από τις 8 h. Αντίθετα, για τιμές ενεργότητας από 0,75 και πάνω, ενώ απουσία πρωτεϊνών η κρυστάλλωση γίνεται μετά τις 2 h, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των πρωτεϊνών, το φαινόμενο επιβραδύνεται και γίνεται μετά τις 3-4 h.

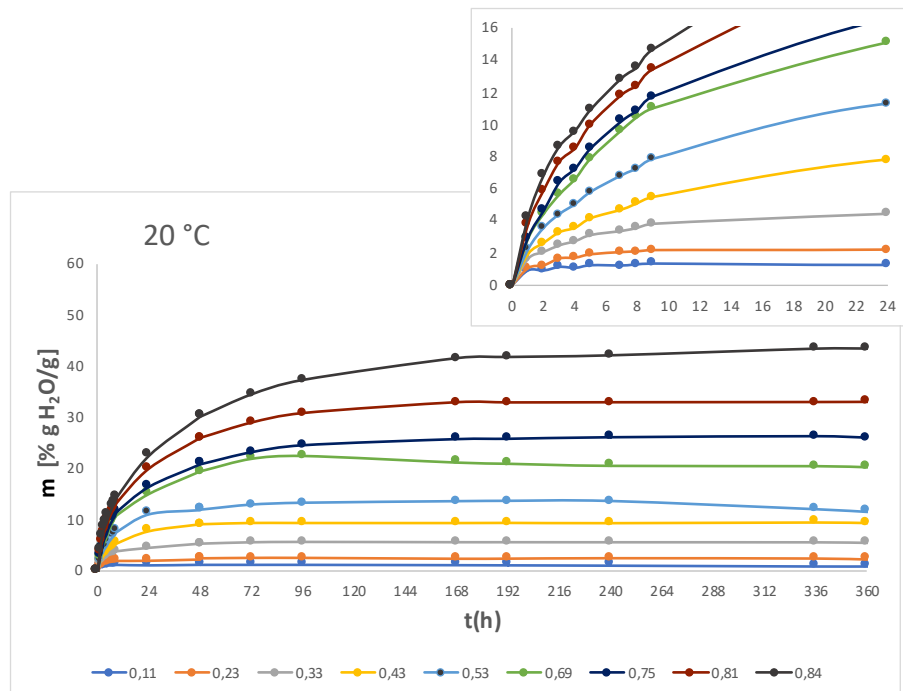
Συνολικά, στα διαγράμματα 22-36 το φαινόμενο κρυστάλλωσης της λακτόζης παρατηρείται για τιμές ενεργότητας 0,43 και μεγαλύτερες από αυτή. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα της πρωτεΐνης, κυρίως σε 10-20% w/w ως προς τη λακτόζη, η κρυστάλλωση επιταχύνεται, εκτός από τις υψηλές τιμές ενεργότητας (μεγαλύτερες από 0,75) που παρατηρείται επιβράδυνση της κρυστάλλωσης της λακτόζης. Επιπρόσθετα, με την αύξηση της τιμής της ενεργότητας, για $a_w \geq 0,75$ η τελική προσροφημένη υγρασία εμφανίζει υψηλότερες τιμές.

5.2.3 Δυναμικές καμπύλες ρόφησης νερού για τα δείγματα όξινου και γλυκού ορού

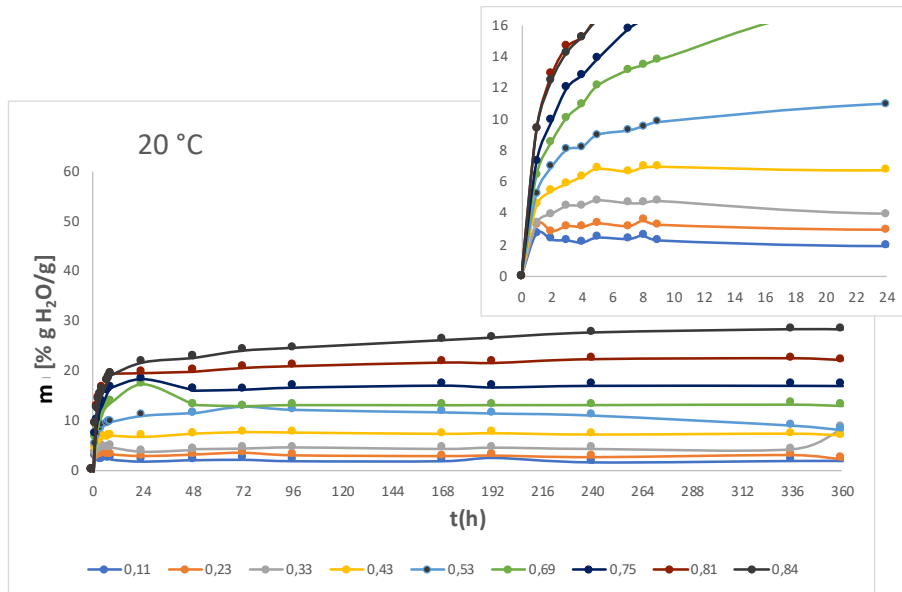
Σε επόμενο στάδιο, μελετήθηκε η επίδραση της ενεργότητας του νερού και της θερμοκρασίας στη δυναμική ροπή νερού σε συστήματα όξινου και γλυκού ορού, οι οποίοι προηγουμένως είχαν συμπυκνωθεί και αφυδατωθεί, όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 4.6.1.3.

Παρακάτω, παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα για τους τέσσερις ορούς, όξινο και γλυκό ορός από αγελαδινό γάλα και όξινο και γλυκό ορός από κατσικίσιο γάλα στις θερμοκρασίες των 20 °C και 30 °C. Στα διαγράμματα που ακολουθούν δεν απεικονίζεται η ενεργότητα 0,97, καθώς σε αυτή την τιμή παρατηρήθηκε υγροποίηση του νερού και διάλυση της λακτόζης σε αυτό, με αποτέλεσμα η περιεχόμενη υγρασία να αυξάνεται συνεχώς κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των μετρήσεων.

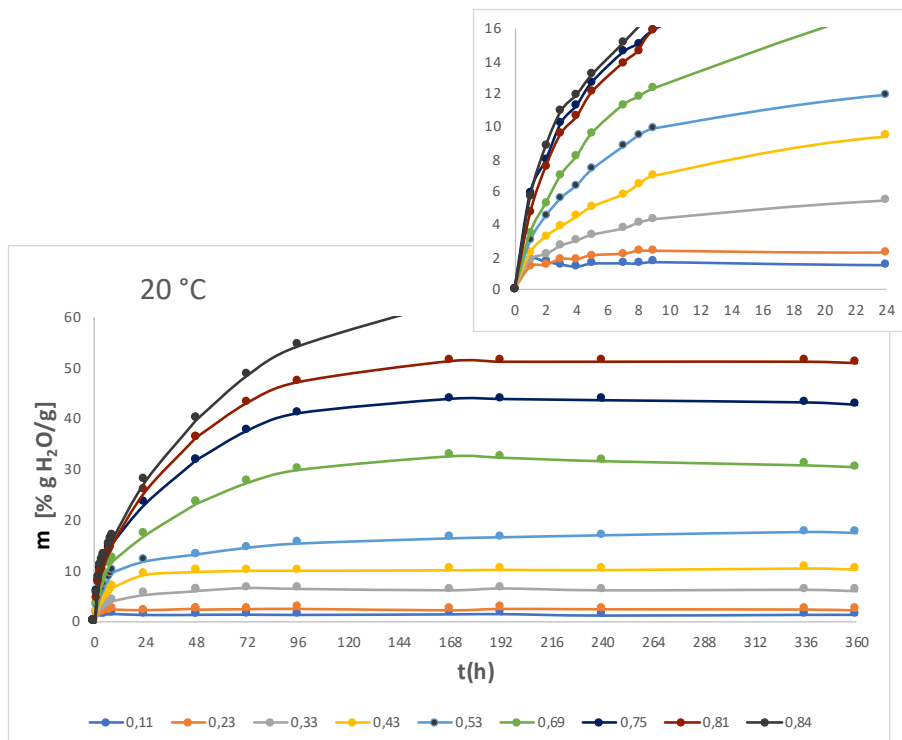
Για τη θερμοκρασία των 20 °C τα διαγράμματα παρουσιάζονται παρακάτω.



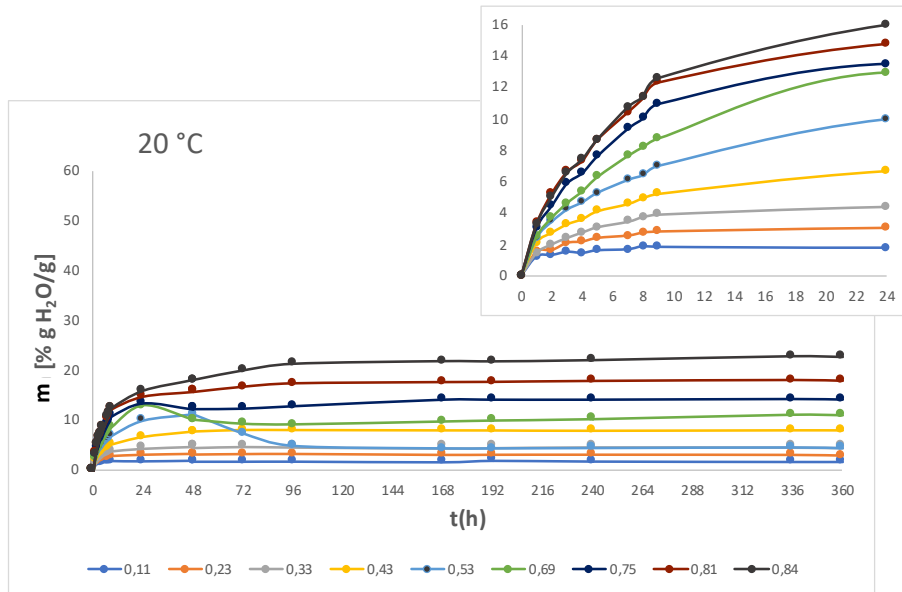
Διάγραμμα 37: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για όξινο ορό από αγελαδινό γάλα στους 20 °C.



Διάγραμμα 38: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για γλυκό ορό από αγελαδινό γάλα στους 20 °C.

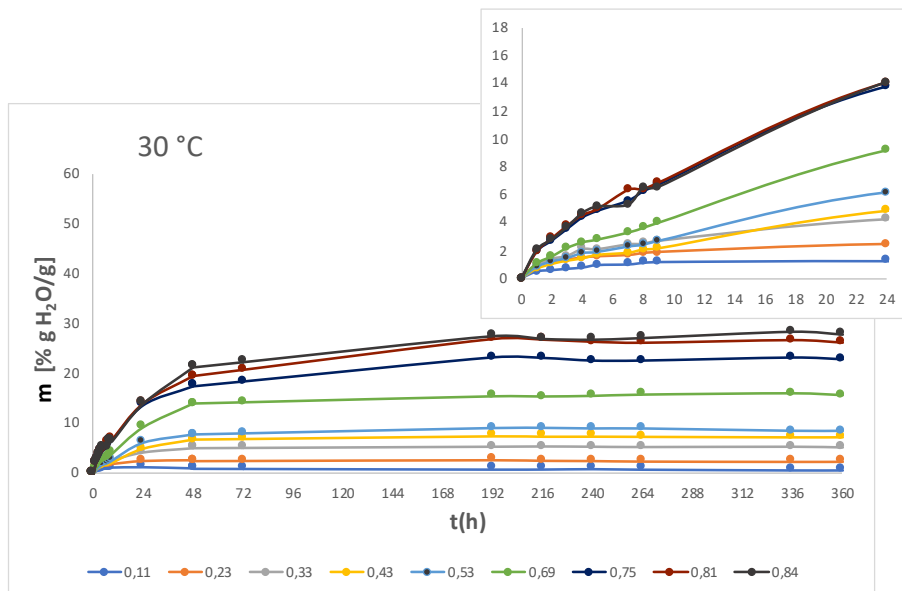


Διάγραμμα 39: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για όξινο ορό από κατσικίσιο γάλα στους 20 °C.

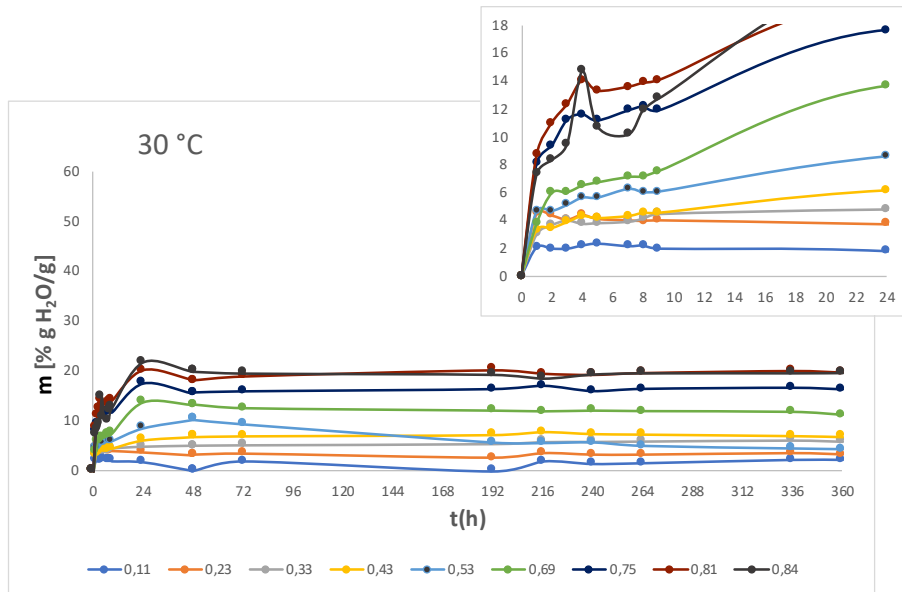


Διάγραμμα 40: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα για γλυκό ορό από κατσικίσιο γάλα στους 20°C.

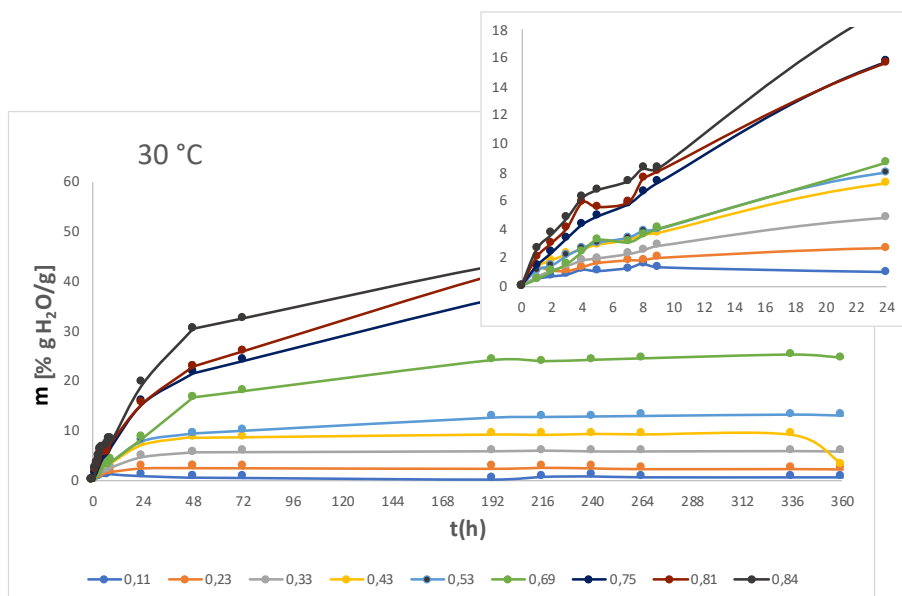
Για τη θερμοκρασία των 30 °C τα διαγράμματα παρουσιάζονται παρακάτω.



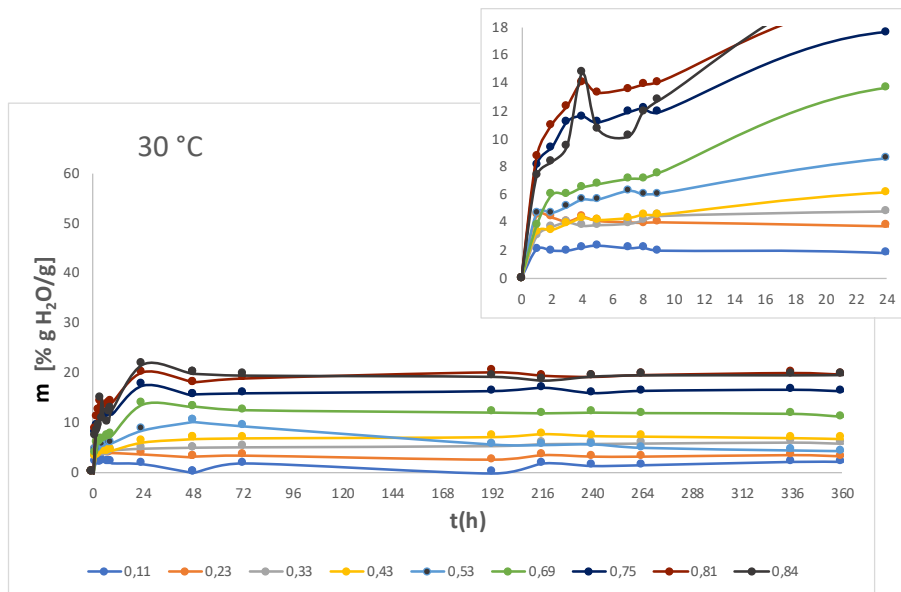
Διάγραμμα 41: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για όξινο ορό από αγελαδινό γάλα στους 30 °C.



Διάγραμμα 42: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για γλυκό ορό από αγελαδινό γάλα στους 30 °C.



Διάγραμμα 43: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για όξινο ορό από κατσικίσιο γάλα στους 30 °C.



Διάγραμμα 44: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για κάθε ενεργότητα, για γλυκό ορό από κατσικίσιο γάλα στους 30°C.

Από τα διαγράμματα των ορών διαπιστώνεται ότι και στις δύο θερμοκρασίες, σε καμία ενεργότητα δεν είναι εμφανές το χρονικό σημείο που πραγματοποιείται το φαινόμενο κρυστάλλωσης της λακτόζης, γεγονός που οφείλεται στην πολυπλοκότητα του συστήματος των ορών. Ο όξινος ορός παρουσιάζει υψηλότερες τιμές υγρασίας συγκριτικά με το γλυκό ορό. Λόγω του γαλακτικού οξέος που περιέχει, ο όξινος ορός προσροφά περισσότερο νερό.

Επίσης, για όλες τις ενεργότητες, παρατηρείται σταθεροποίηση της προσροφώμενης υγρασίας μετά από τις 72 h αποθήκευσης.

Όσον αφορά παρόμοιες μελέτες, οι Maidannyk και Roos μελέτησαν μέσω δυναμικών και ισόθερμων καμπυλών ρόφησης νερού τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε συστήματα λακτόζης- πρωτεϊνών WPI, καθώς και την επίδραση διαφόρων τιμών ενεργοτήτων στην κρυστάλλωση της λακτόζης. Κατέληξαν στο γεγονός ότι για άνυδρες συνθήκες, οι τιμές T_g συστημάτων μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε WPI ήταν ελαφρώς υψηλότερες από αυτές των συστημάτων χαμηλής περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες λόγω πλαστικοποίησης. Το WPI είναι ένα μακρομοριακό συστατικό με υψηλό μοριακό βάρος, έτσι η αύξηση της συγκέντρωσής του οδηγεί σε αύξηση του μέσου μοριακού βάρους των συστημάτων. Τα συστήματα με υψηλότερο μοριακό βάρος έχουν υψηλότερη θερμοκρασία μετάπτωσης. Επίσης, διαπίστωσαν ότι αυξανόμενης της ενεργότητας νερού, μειώνεται η T_g . Τα αποτελέσματα της έρευνάς τους όσον αφορά τα συστήματα λακτόζης-πρωτεϊνών ορού αποθηκευμένα σε χαμηλές τιμές ενεργότητας έρχονται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Όμως, και οι δύο έρευνες συμφωνούν στη μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης αυξανόμενης της ενεργότητας αποθήκευσης.

Επιπλέον, παρόμοια μελέτη πρόσθετων συστατικών στη λακτόζη, μέσω δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού είναι αυτή των Fu et al. (2019), οι οποίοι διερεύνησαν τις φυσικοχημικές ιδιότητες της άμορφης λακτόζης αναμεμιγμένης με γαλακτοολιγοσακχαρίτες (GOS). Συγκεκριμένα, η απορρόφηση νερού, η θερμοκρασία

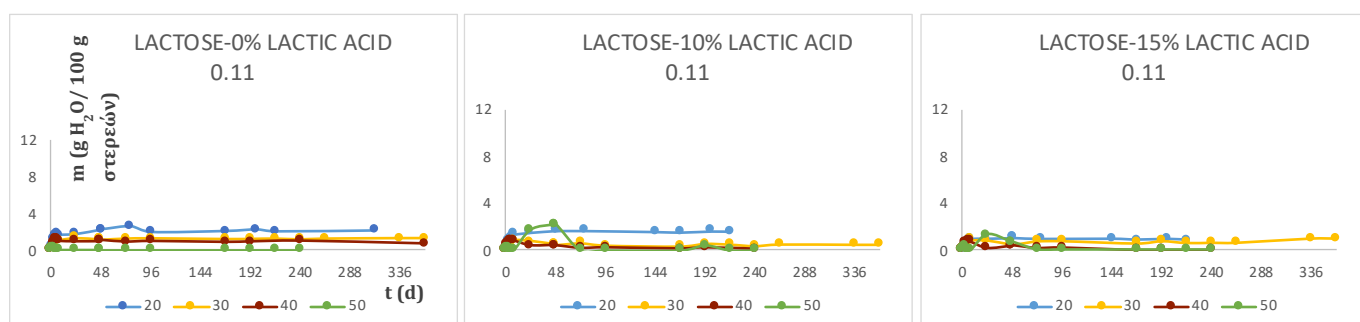
μετάπτωσης T_g και η συμπεριφορά κρυστάλλωσης της λακτόζης με την παρουσία GOS (1: 1 w/w) μετρήθηκαν σε διάφορες ενεργότητες νερού (0,11-0,75 aw, 25 ° C) και αξιολογήθηκε επίσης ο πολυστροφισμός της λακτόζης. Όλα συγκρίθηκαν με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των συστημάτων τρεαλόζης-λακτόζης (1: 1 w/w). Η προσθήκη GOS στη λακτόζη αύξησε την υγροσκοπικότητα του μίγματος, καθώς επίσης αύξησε ελαφρώς τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε σύγκριση με την καθαρή λακτόζη. Η κρίσιμη ενεργότητα νερού (0,68 aw) κατά την κρυστάλλωση της λακτόζης αυξήθηκε με την προσθήκη GOS σε σύγκριση με εκείνη της τρεαλόζης-λακτόζης (1: 1 w/w) (0,58 aw) ή της καθαρής λακτόζης (0,44 aw) .

5.2.4 Μελέτη της εξάρτησης της ενεργότητας από τη θερμοκρασία

5.2.4.1 Μίγματα λακτόζης και γαλακτικού οξέος

Στην ενότητα αυτή, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά διαγράμματα σε τέσσερις επιλεγμένες ενεργότητες (0,11, 0,43, 0,75, 0,84) , στα οποία απεικονίζονται και οι τέσσερις θερμοκρασίες (20-50 °C), σε τρεις επιλεγμένες περιεκτικότητες γαλακτικού οξέος (0, 10, 15 % w/w).

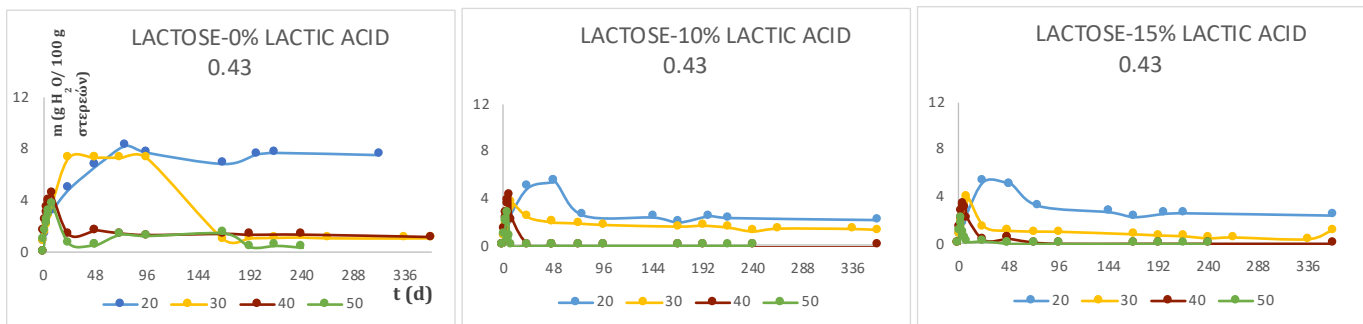
Για την ενεργότητα 0,11 τα διαγράμματα είναι τα ακόλουθα:



Διάγραμμα 45: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για $a_w=0,11$, για τα μίγματα λακτόζης-0%, 10% και 15% w/w γαλακτικό οξύ και θερμοκρασίες 20- 50 °C.

Σε όλα τα διαγράμματα εμφανίζονται υψηλότερες τιμές υγρασίας στη χαμηλότερη θερμοκρασία, αυτή των 20 °C, για σταθερή τιμή ενεργότητας. Απουσία γαλακτικού οξέος δεν παρατηρείται απώλεια της προσροφημένης υγρασίας σε καμία θερμοκρασία. Ωστόσο στη θερμοκρασία των 50°C, παρατηρείται το φαινόμενο κρυστάλλωσης της λακτόζης όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε γαλακτικό οξύ. Στις υπόλοιπες θερμοκρασίες και περιεκτικότητες γαλακτικού οξέος δεν είναι εμφανής η κρυστάλλωση της λακτόζης.

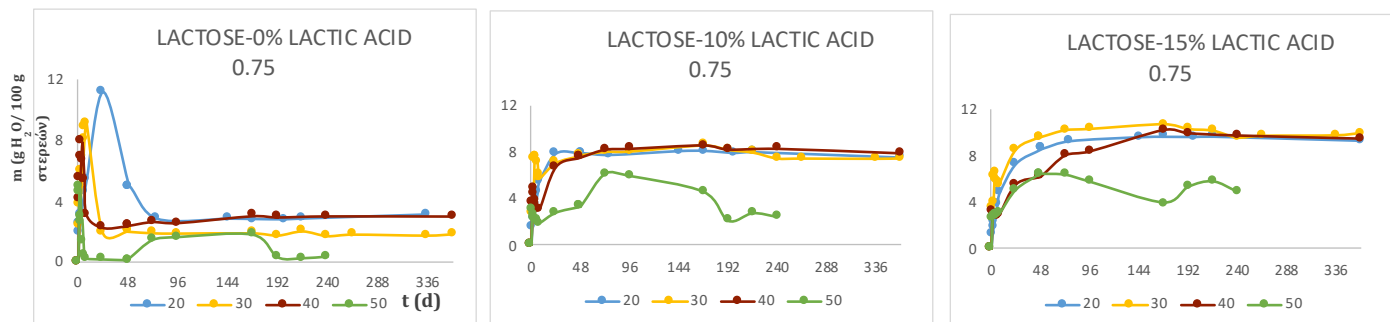
Για την ενεργότητα 0,43 τα διαγράμματα είναι τα ακόλουθα:



Διάγραμμα 46: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για $a_w=0,43$, για τα μίγματα λακτόζης -0%, 10% και 15% w/w γαλακτικό οξύ και θερμοκρασίες 20- 50 °C.

Σε όλα τα διαγράμματα εμφανίζονται υψηλότερες τιμές υγρασίας στη χαμηλότερη θερμοκρασία, αυτή των 20 °C, για σταθερή τιμή ενεργότητας. Σε θερμοκρασία 20 °C η κρυστάλλωση της λακτόζης πραγματοποιείται απουσία γαλακτικού οξέος μετά τις 72 h. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του γαλακτικού οξέος σε 10 και 15% w/w, η κρυστάλλωση πραγματοποιείται νωρίτερα, μετά τις 48 και 24 h αντίστοιχα. Σε θερμοκρασία 30 °C η κρυστάλλωση της λακτόζης πραγματοποιείται απουσία γαλακτικού οξέος μετά τις 96 h και όσο αυξάνεται το γαλακτικό οξύ, το φαινόμενο γίνεται μετά τις 8 h. Σε θερμοκρασία 40 και 50 °C η κρυστάλλωση πραγματοποιείται και στις 3 περιεκτικότητες μέχρι τις πρώτες 24 h. Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται επιτάχυνση της κρυστάλλωσης της λακτόζης.

Για την ενεργότητα 0,75 τα διαγράμματα είναι τα ακόλουθα:

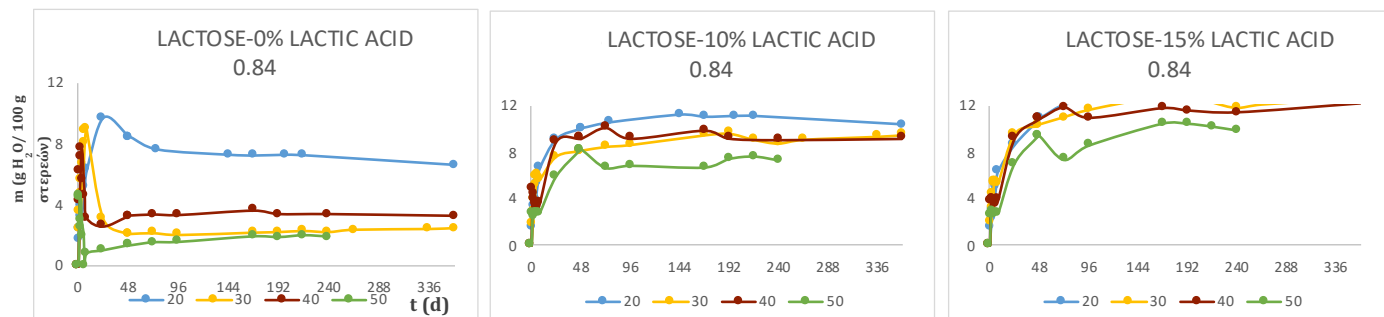


Διάγραμμα 47: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για $a_w=0,75$, για τα μίγματα λακτόζης -0%, 10% και 15% w/w γαλακτικό οξύ και θερμοκρασίες 20- 50 °C.

Σε θερμοκρασία 20, 30 και 50 °C η κρυστάλλωση πραγματοποιείται εμφανώς όταν δεν υπάρχει γαλακτικό οξύ. Ωστόσο, παρουσία γαλακτικού οξέος δε φαίνεται να γίνεται κρυστάλλωση της λακτόζης, λόγω υπερκάλυψης της απώλειας υγρασίας από την προσρόφηση νερού λόγω της αυξημένης υγροσκοπικότητας του συστήματος που προκαλεί το γαλακτικό οξύ. Σε θερμοκρασία 40 °C η κρυστάλλωση πραγματοποιείται σε περιεκτικότητες 0-10% w/w γαλακτικού οξέος επί τη βάση της λακτόζης. Με αύξηση

της θερμοκρασίας παρατηρείται επιτάχυνση της κρυστάλλωσης της λακτόζης σε όλο το εύρος των περιεκτικότητας γαλακτικού οξέος.

Για την ενεργότητα 0,84 τα διαγράμματα είναι τα ακόλουθα:



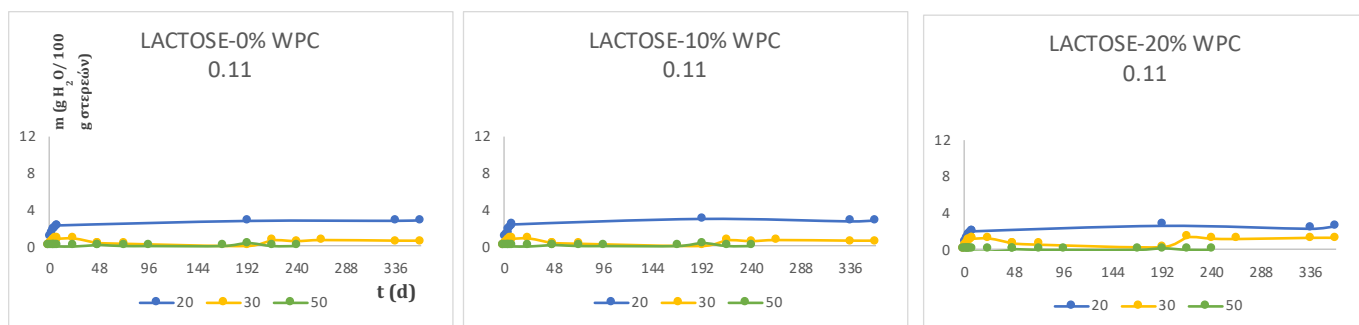
Διάγραμμα 48: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για $a_w=0,84$, για τα μίγματα λακτόζης -0%, 10% και 15% w/w γαλακτικό οξύ και θερμοκρασίες 20- 50 °C.

Σε θερμοκρασία 20, 30 και 50 °C η κρυστάλλωση πραγματοποιείται εμφανώς όταν δεν υπάρχει γαλακτικό οξύ. Ωστόσο, παρουσία γαλακτικού οξέος δε φαίνεται να γίνεται κρυστάλλωση της λακτόζης, λόγω υπερκάλυψης της απώλειας υγρασίας από την αύξηση της υγροσκοπικότητας του συστήματος. Σε θερμοκρασία 40 °C η κρυστάλλωση πραγματοποιείται σε 0-10% w/w γαλακτικό οξύ. Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται επιτάχυνση της κρυστάλλωσης της λακτόζης σε όλο το εύρος των περιεκτικότητας γαλακτικού οξέος.

5.2.4.2 Μίγματα λακτόζης και πρωτεϊνών ορού

Στην ενότητα αυτή, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά διαγράμματα σε τέσσερις επιλεγμένες ενεργότητες (0,11, 0,43, 0,75, 0,84) , στα οποία απεικονίζονται και οι τέσσερις θερμοκρασίες (20-50 °C), σε τρεις επιλεγμένες περιεκτικότητες πρωτεϊνών ορού (0, 10, 20% w/w).

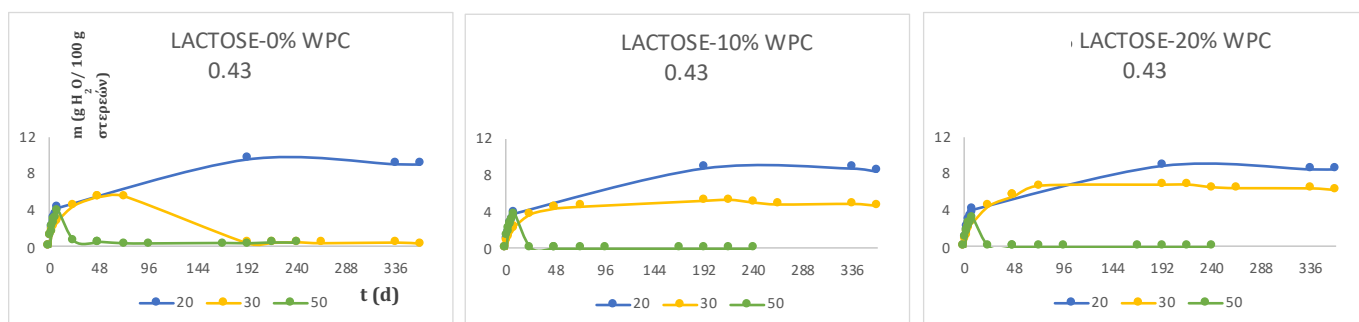
Για την ενεργότητα 0,11 τα διαγράμματα είναι τα ακόλουθα:



Διάγραμμα 49: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για $a_w=0,11$, για τα μίγματα λακτόζης -0% ,10% και 20% w/w πρωτεΐνες ορού και θερμοκρασίες 20,30,50 °C.

Σε όλα τα διαγράμματα εμφανίζονται υψηλότερες τιμές υγρασίας στη χαμηλότερη θερμοκρασία, αυτή των 20 °C, για σταθερή τιμή ενεργότητας. Ωστόσο, σε καμία περιεκτικότητα πρωτεϊνών και σε καμία θερμοκρασία, για ενεργότητα ίση με 0,11 δεν παρατηρείται κρυστάλλωση.

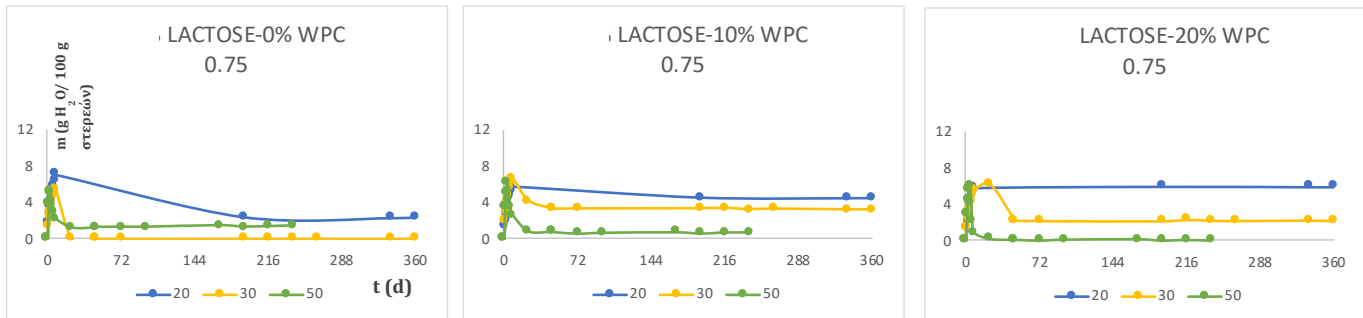
Για την ενεργότητα 0,43 τα διαγράμματα είναι τα ακόλουθα:



Διάγραμμα 50: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για $a_w=0,43$, για τα μίγματα λακτόζης -0% ,10% και 20% w/w πρωτεΐνες ορού και θερμοκρασίες 20,30,50 °C.

Σε όλα τα διαγράμματα εμφανίζονται υψηλότερες τιμές υγρασίας στη χαμηλότερη θερμοκρασία, αυτή των 20 °C, για σταθερή τιμή ενεργότητας. Σε θερμοκρασία 20 °C, το φαινόμενο της κρυστάλλωσης δεν παρατηρείται σε καμία περιεκτικότητα πρωτεϊνών. Σε θερμοκρασία 30 °C, το φαινόμενο της κρυστάλλωσης παρατηρείται απουσία πρωτεϊνών στις 72 h και όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των πρωτεϊνών δεν πραγματοποιείται κρυστάλλωση της λακτόζης. Σε θερμοκρασία 50 °C, η κρυστάλλωση πραγματοποιείται σε όλες τις περιπτώσεις μετά τις 8 h. Η παρουσία των πρωτεϊνών δε φαίνεται να έχει επίδραση στην κρυστάλλωση της λακτόζης σε αυτή την ενεργότητα, καθώς πραγματοποιείται σε όλες τις περιπτώσεις στο ίδιο χρονικό σημείο.

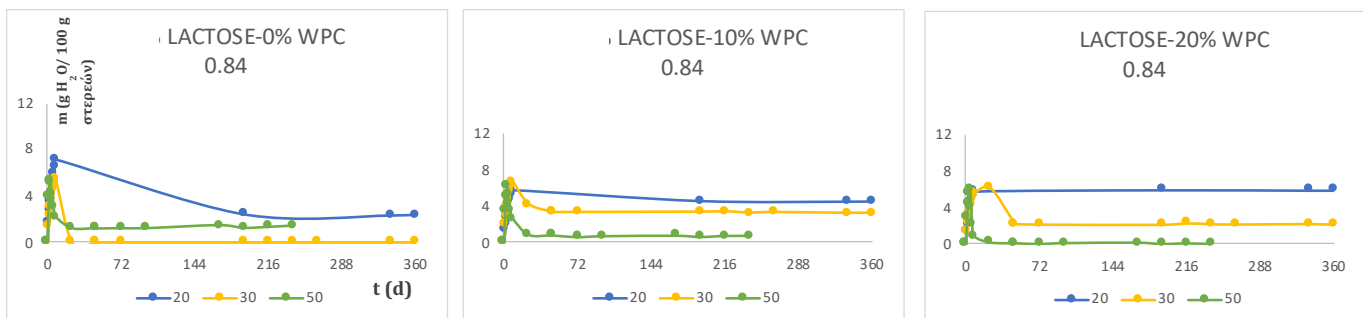
Για την ενεργότητα 0,75 τα διαγράμματα είναι τα ακόλουθα:



Διάγραμμα 51: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για $a_w=0,75$, για τα μίγματα λακτόζης -0% ,10% και 20% w/w πρωτεΐνες ορού και θερμοκρασίες 20,30,50 °C.

Σε όλα τα διαγράμματα εμφανίζονται υψηλότερες τιμές υγρασίας στη χαμηλότερη θερμοκρασία, αυτή των 20 °C, για σταθερή τιμή ενεργότητας. Στις θερμοκρασίες 30 και 50 °C, το φαινόμενο της κρυστάλλωσης φαίνεται να επιβραδύνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών. Απουσία πρωτεϊνών (καθαρή λακτόζη), στους 30 °C, η απώλεια της προσροφημένης υγρασίας παρατηρείται μετά τις 8 h και όσο αυξάνονται οι περιεχόμενες πρωτεΐνες, παρατηρείται κρυστάλλωση μετά τις 24 h. Απουσία πρωτεϊνών, στους 50 °C, η απώλεια της προσροφημένης υγρασίας παρατηρείται μετά τις 2 h και όσο αυξάνονται οι περιεχόμενες πρωτεΐνες, παρατηρείται κρυστάλλωση μετά τις 4 h.

Για την ενεργότητα 0,84 τα διαγράμματα είναι τα ακόλουθα:



Διάγραμμα 52: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για $a_w=0,84$, για τα μίγματα λακτόζης -0% ,10% και 20% w/w πρωτεΐνες ορού και θερμοκρασίες 20,30,50 °C.

Σε όλα τα διαγράμματα εμφανίζονται υψηλότερες τιμές υγρασίας στη χαμηλότερη θερμοκρασία, αυτή των 20 °C, για σταθερή τιμή ενεργότητας. Στις θερμοκρασίες 30 και 50 °C, το φαινόμενο της κρυστάλλωσης φαίνεται να επιβραδύνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών. Απουσία πρωτεϊνών (καθαρή λακτόζη), στους 30 °C, η απώλεια της προσροφημένης υγρασίας παρατηρείται μετά τις 8 h και όσο αυξάνονται οι περιεχόμενες πρωτεΐνες, παρατηρείται κρυστάλλωση μετά τις 24 h. Απουσία πρωτεϊνών, στους 50 °C, η απώλεια της προσροφημένης υγρασίας παρατηρείται μετά τις 2 h και όσο αυξάνονται οι περιεχόμενες πρωτεΐνες, παρατηρείται κρυστάλλωση μετά τις 3 h.

Για τις τιμές ενεργότητας 0,75 κι 0,84, σε όλα τα διαγράμματα εμφανίζονται υψηλότερες τιμές υγρασίας στη χαμηλότερη θερμοκρασία, αυτή των 20 °C, για σταθερή τιμή ενεργότητας. Σε όλες τις θερμοκρασίες, το φαινόμενο της κρυστάλλωσης φαίνεται να επιβραδύνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών.

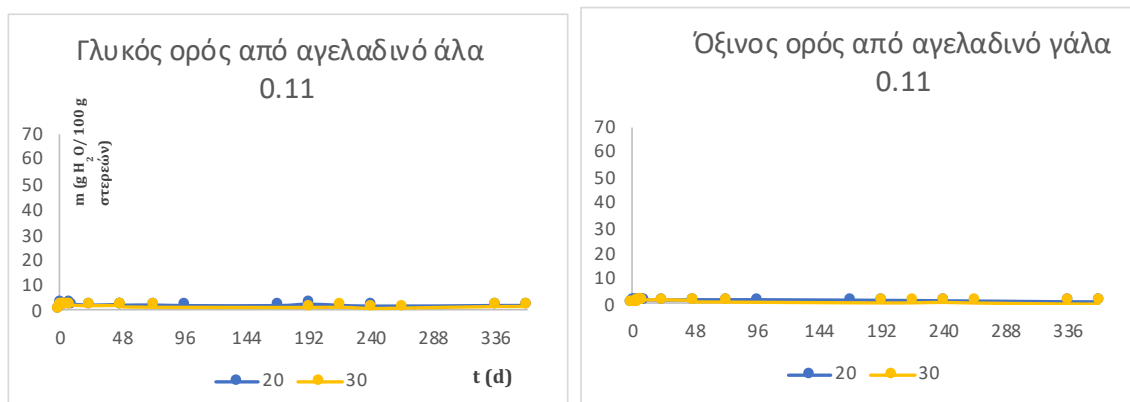
5.2.4.1 Δείγματα ορών

Στην ενότητα αυτή, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά διαγράμματα σε τέσσερις επιλεγμένες ενεργότητες (0,11, 0,43, 0,75, 0,84), στα οποία απεικονίζονται οι θερμοκρασίες 20 και 30 °C, σε κάθε έναν από τους τέσσερις ορούς που μελετήθηκαν.

Για την ενεργότητα 0,11 τα διαγράμματα είναι τα ακόλουθα:

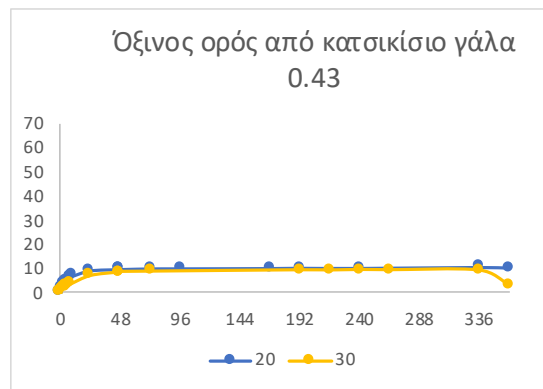
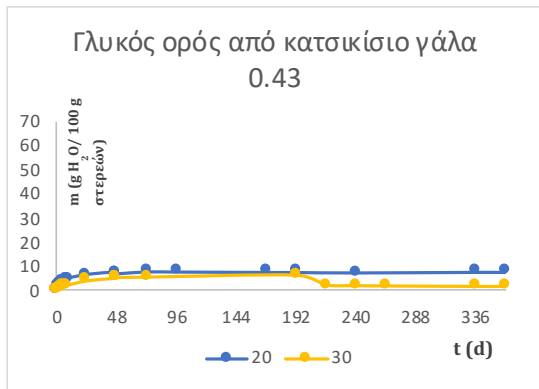


Διάγραμμα 53: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για γλυκό και όξινο ορό από κατσικίσιο γάλα $a_w=0,11$, για 20,30 °C.

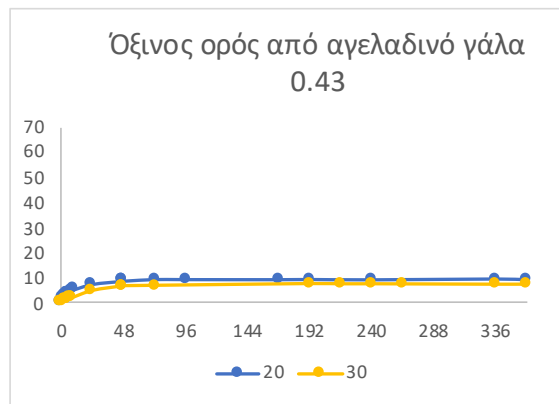
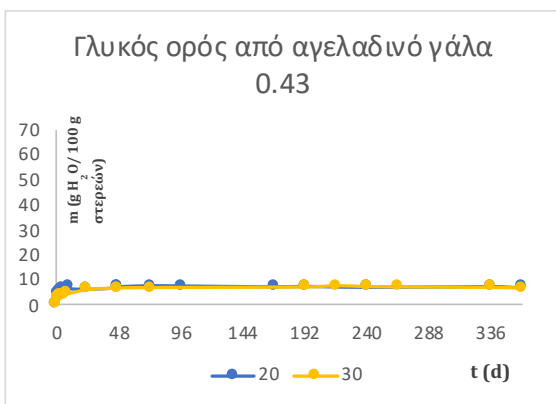


Διάγραμμα 54: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για γλυκό και όξινο ορό από αγελαδινό γάλα $a_w=0,11$, για 20,30 °C.

Για την ενεργότητα 0,43 τα διαγράμματα είναι τα ακόλουθα:

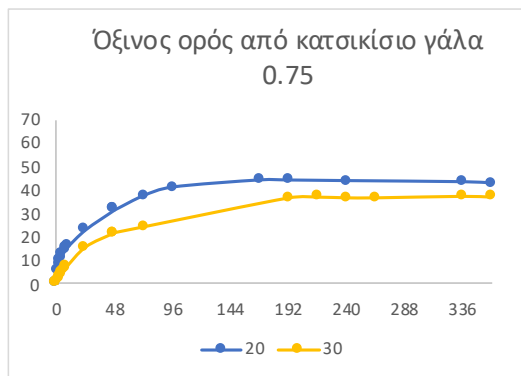
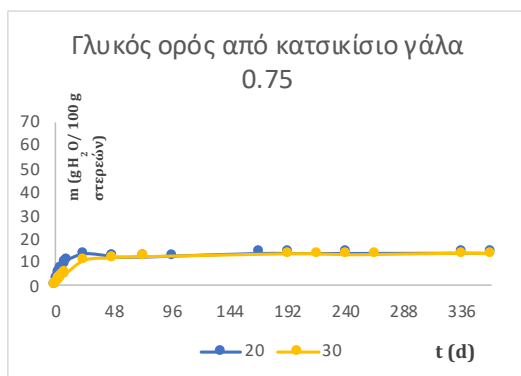


Διάγραμμα 55: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για γλυκό και όξινο ορό από κατσικίσιο γάλα $a_w=0,43$, για 20,30 °C.

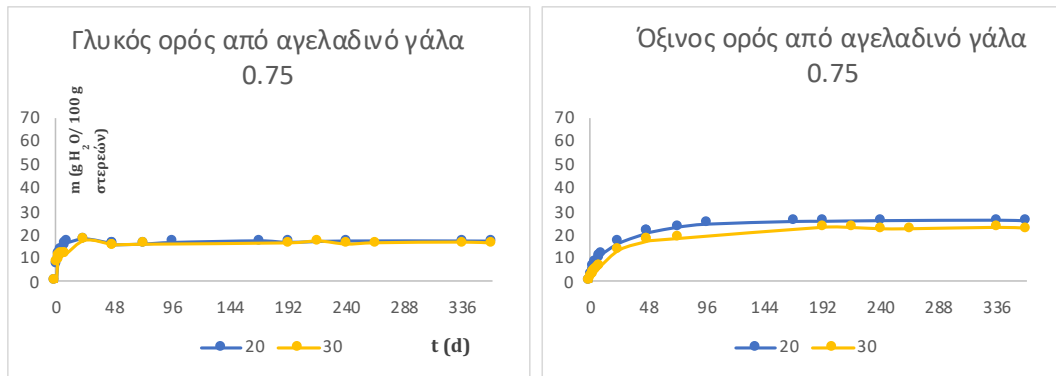


Διάγραμμα 56: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για γλυκό και όξινο ορό από αγελαδινό γάλα $a_w=0,43$, για 20,30 °C.

Για την ενεργότητα 0,75 τα διαγράμματα είναι τα ακόλουθα:

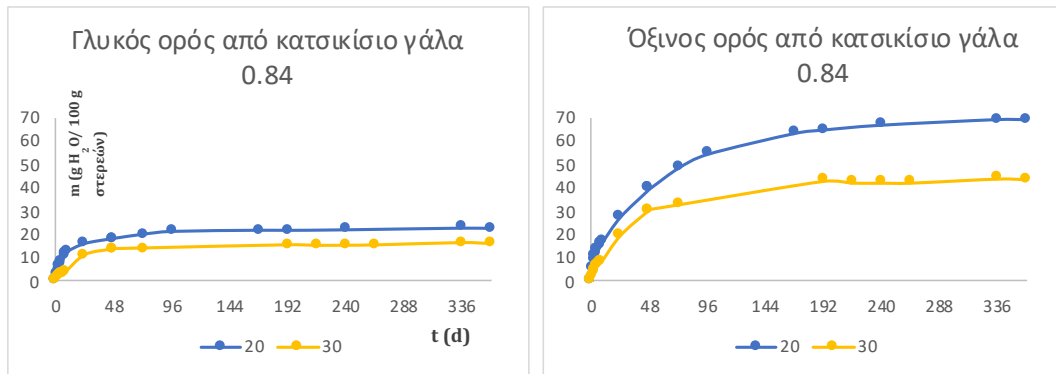


Διάγραμμα 57: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για γλυκό και όξινο ορό από κατσικίσιο γάλα $a_w=0,75$, για 20,30 °C.

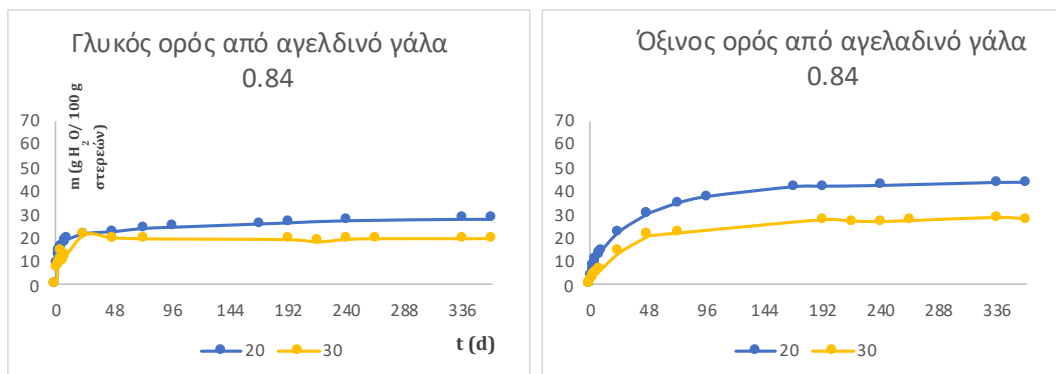


Διάγραμμα 58: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για γλυκό και όξινο ορό από αγελαδινό γάλα $a_w=0,75$, για 20,30 °C.

Για την ενεργότητα 0,84 τα διαγράμματα είναι τα ακόλουθα:



Διάγραμμα 59: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για γλυκό και όξινο ορό από κατσικίσιο γάλα $a_w=0,84$, για 20,30 °C.



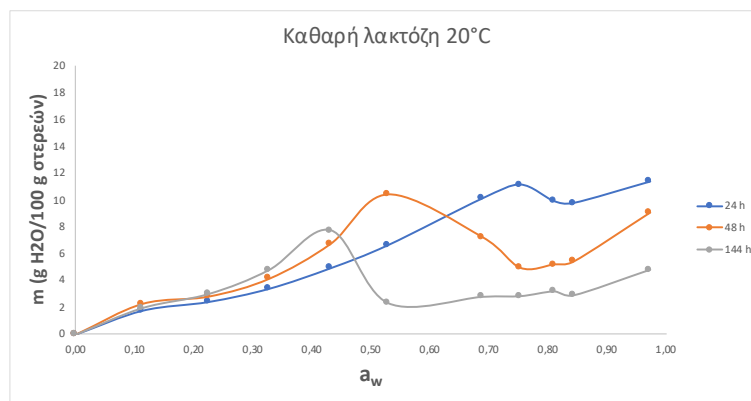
Διάγραμμα 60: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, για γλυκό και όξινο ορό από αγελαδινό γάλα $a_w=0,84$, για 20,30 °C.

Από τα Διαγράμματα 53-60 δεν φαίνεται να πραγματοποιείται το φαινόμενο της κρυστάλλωσης σε καμία ενεργότητα, για κανέναν από τους ορούς που μελετήθηκαν στις θερμοκρασίες 20-30 °C. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην πολυπλοκότητα των

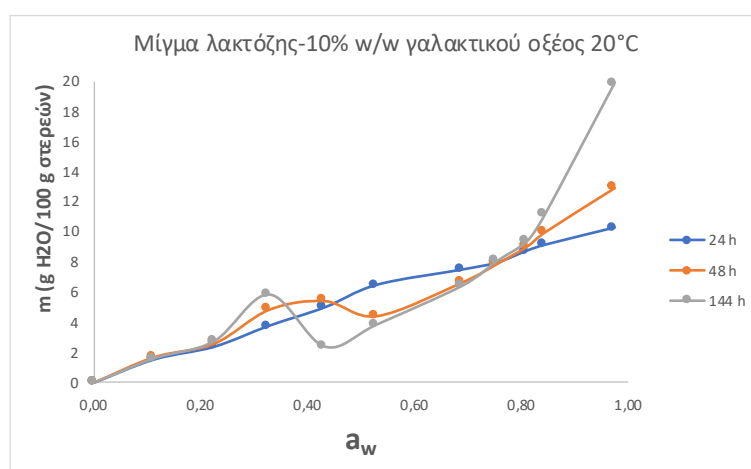
συστημάτων των ορών, καθώς οι οροί περιέχουν πληθώρα συστατικών. Ο όξινος ορός παρουσιάζει υψηλότερες τιμές υγρασίας συγκριτικά με το γλυκό ορό. Λόγω του γαλακτικού οξέος που περιέχει, ο όξινος ορός προσροφά περισσότερο νερό. Οι τιμές της περιεχόμενης υγρασίας είναι υψηλότερες για τη θερμοκρασία των 20 °C και όσο αυξάνονται οι ενεργότητες, οι τιμές της περιεχόμενης υγρασίας είναι μεγαλύτερες.

5.2.5 Καμπύλες ισόθερμης ρόφησης

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα των ισόθερμων ρόφησης για την καθαρή λακτόζη, για μίγματα λακτόζης-10% w/w γαλακτικό οξύ και λακτόζης-10% w/w πρωτεϊνών ορού επί τη βάση της λακτόζης. Οι καμπύλες απεικονίζουν την περιεχόμενη υγρασία (m) συναρτήσει της τιμής της ενεργότητας (a_w) σε θερμοκρασίες 20 και 30 °C για συγκεκριμένες χρονικές στιγμές μέτρησης.



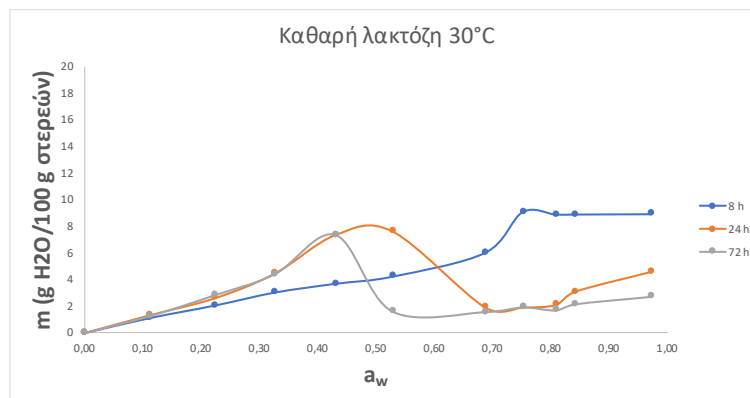
Διάγραμμα 61: Καμπύλες ισόθερμης ρόφησης για καθαρή λακτόζη σε θερμοκρασία 20 °C σε χρονικές στιγμές 24, 48, 144 h.



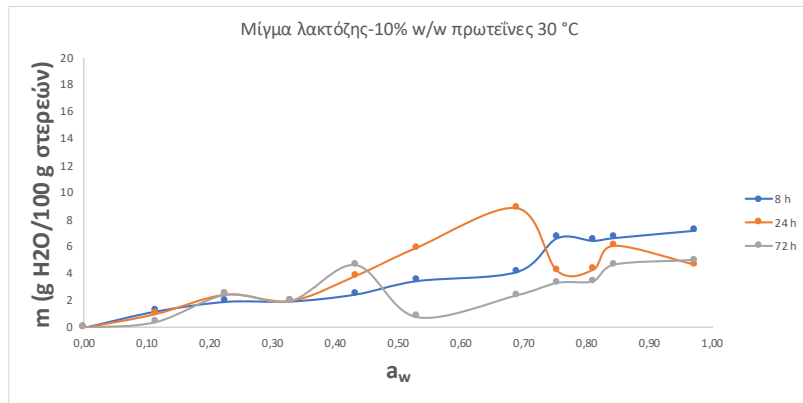
Διάγραμμα 62: Καμπύλες ισόθερμης ρόφησης για μίγμα λακτόζης-10% w/w γαλακτικό οξύ σε θερμοκρασία 20 °C σε χρονικές στιγμές 24, 48, 144 h.

Στο Διάγραμμα 61 παρατηρείται ότι τις πρώτες 24 h διεξαγωγής των μετρήσεων υπάρχει μικρό “σπάσιμο” στην καμπύλη της ισόθερμης ρόφησης, γεγονός που δηλώνει μερική κρυστάλλωση της λακτόζης σε τιμή ενεργότητας 0,75 και πάνω. Όταν περάσει ακόμη μία ημέρα μετρήσεων (48 h) το “σπάσιμο” γίνεται πιο έντονο και για μικρότερες τιμές ενεργότητας ίσες ή μεγαλύτερες από 0,69. Τέλος, στις 144 h η κρυστάλλωση έχει πραγματοποιηθεί ήδη για τις μεγάλες τιμές ενεργότητας και πραγματοποιείται για ακόμη μικρότερες τιμές, 0,43 και 0,54.

Στο Διάγραμμα 62, όπου έχει γίνει προσθήκη 10 % w/w, επί τη βάσει της λακτόζης, γαλακτικό οξύ παρατηρείται ότι τις πρώτες 24 h διεξαγωγής των μετρήσεων δεν υπάρχει το χαρακτηριστικό “σπάσιμο” στην καμπύλη της ισόθερμης ρόφησης. Αυτό γίνεται λόγω της υψηλής υγροσκοπικότητας του γαλακτικού οξέος που οδηγεί σε ολοένα μεγαλύτερη απορρόφηση νερού και είναι τόσο ραγδαία, ώστε να υπερκαλύπτει την απώλεια υγρασίας λόγω κρυστάλλωσης της λακτόζης. Στην καμπύλη των 48 h το “σπάσιμο” εμφανίζεται σε τιμές ενεργότητας ίσες και μεγαλύτερες από 0,53. Η κρυστάλλωση έχει ήδη πραγματοποιηθεί για τιμές ενεργότητας ίσες ή μεγαλύτερες από 0,43 παρόλο που η περιεχόμενη υγρασία συνεχίζεται να αυξάνεται, λόγω της υγροσκοπικότητας του γαλακτικού οξέος που αναφέρθηκε παραπάνω. Τέλος, στις 144 h η κρυστάλλωση έχει πραγματοποιηθεί ήδη για τις μεγάλες τιμές ενεργότητας και πραγματοποιείται για ακόμη μικρότερες τιμές, όπως η τιμή 0,33.



Διάγραμμα 63: Καμπύλες ισόθερμης ρόφησης για καθαρή λακτόζη σε θερμοκρασία 30 °C σε χρονικές στιγμές 8, 24, 72 h.



Διάγραμμα 64: Καμπύλες ισόθερμης ρόφησης για μίγμα λακτόζης-10 % w/w πρωτεΐνες ορού σε θερμοκρασία 30 °C σε χρονικές στιγμές 8, 24, 72 h.

Στο Διάγραμμα 63 παρατηρείται ότι τις πρώτες 8 h διεξαγωγής των μετρήσεων δεν υπάρχει το “σπάσιμο” στην καμπύλη της ισόθερμης ρόφησης, γεγονός που δηλώνει ότι δεν έχει λάβει χώρα κρυστάλλωση της λακτόζης σε καμία τιμή ενεργότητας. Όταν περάσει μία ημέρα μετρήσεων (24 h) το “σπάσιμο” εμφανίζεται για τιμές ενεργότητας ίσες ή μεγαλύτερες από 0,53 όπου πραγματοποιείται κρυστάλλωση της λακτόζης. Τέλος, στις 72 h η κρυστάλλωση έχει πραγματοποιηθεί ήδη για τις μεγάλες τιμές ενεργότητας και πραγματοποιείται για ακόμη μικρότερες τιμές, όπως η τιμή 0,43.

Στο Διάγραμμα 64, όπου έχει γίνει προσθήκη 10 % w/w, επί τη βάσει της λακτόζης, πρωτεϊνών ορού παρατηρείται ότι τις πρώτες 8 h διεξαγωγής των μετρήσεων δεν υπάρχει το χαρακτηριστικό “σπάσιμο” στην καμπύλη της ισόθερμης ρόφησης. Στην καμπύλη των 24 h το “σπάσιμο” εμφανίζεται σε τιμές ενεργότητας ίσες και μεγαλύτερες από 0,74 όπου έχει πραγματοποιηθεί κρυστάλλωση της λακτόζης. Τέλος, στις 72 h η κρυστάλλωση έχει πραγματοποιηθεί ήδη για τις μεγάλες τιμές ενεργότητας και πραγματοποιείται για ακόμη μικρότερες τιμές, όπως η τιμή 0,43.

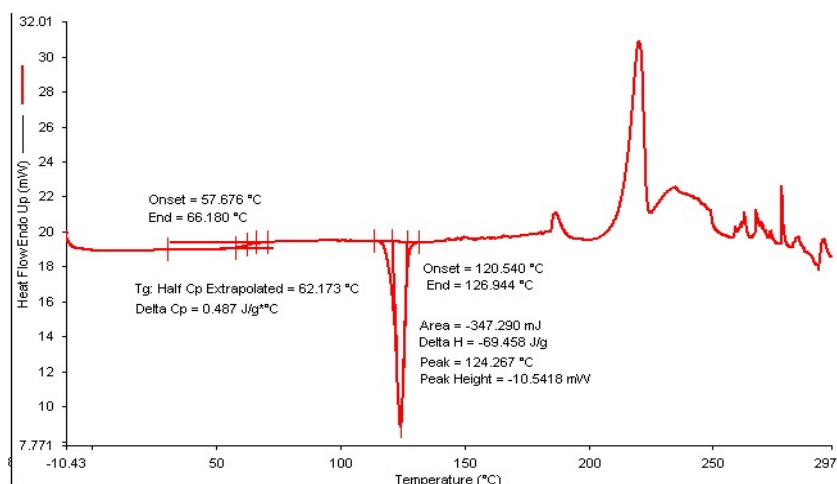
Από τα Διαγράμματα 61-63 παρατηρείται ότι με την πάροδο των ημερών (μέχρι τις 144 και 72 h αντίστοιχα) δεν έχουμε σταθεροποίηση της μορφής των ισόθερμων καμπυλών ρόφησης νερού. Οι ισόθερμες ρόφησης νερού απεικονίζουν μια κατάσταση ισορροπίας. Ωστόσο, η ισορροπία επέρχεται τις τελευταίες ώρες των πειραματικών μετρήσεων, όπου σε όλα τα δείγματα η περιεχόμενη υγρασία έχει λάβει μία σταθερή τιμή και υπάρχει “πλατό”.

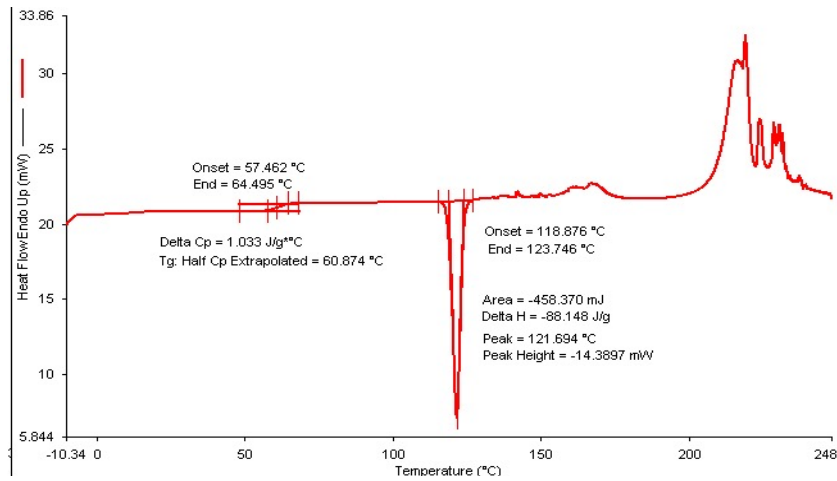
5.3 Προσδιορισμός κρυστάλλωσης της λακτόζης μέσω Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε στην ενότητα 4.6.2 για την καθαρή λακτόζη, για τα πρότυπα μίγματα λακτόζης-γαλακτικού οξέος (σε συγκέντρωση 5-10% w/w), για τα πρότυπα μίγματα λακτόζης- πρωτεΐνης (σε συγκέντρωση 10% w/w) και για δείγματα όξινου και γλυκού ορού από αγελαδινό γάλα, για χρονικό διάστημα αποθήκευσης 3 ημερών σε επιλεγμένες ενεργότητες 0, 0,23, 0,43 και 0,54, και σε θερμοκρασίες 20 και 30°C.

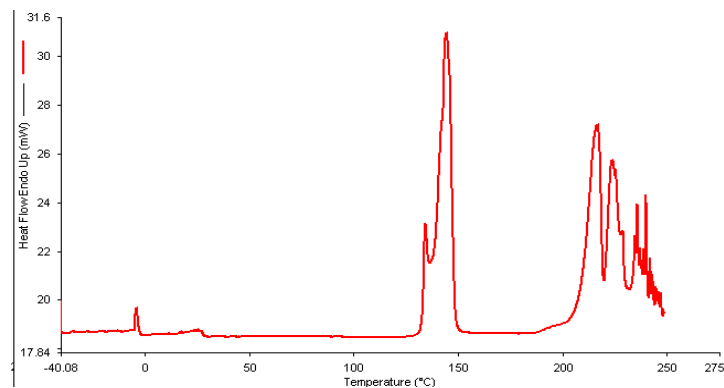
5.3.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης σε καθαρή λακτόζη

Παρακάτω παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα που προέκυψαν από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης για δείγματα καθαρής λακτόζης και λακτόζης σε κρυσταλλική μορφή. Παρατίθενται δύο θερμογραφήματα και εξάγεται ο μέσος όρος της προκύπτουσας θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασίας και ενθαλπίας κρυστάλλωσης.





Διάγραμμα 65: Θερμογραφήματα για καθαρή λακτόζη.



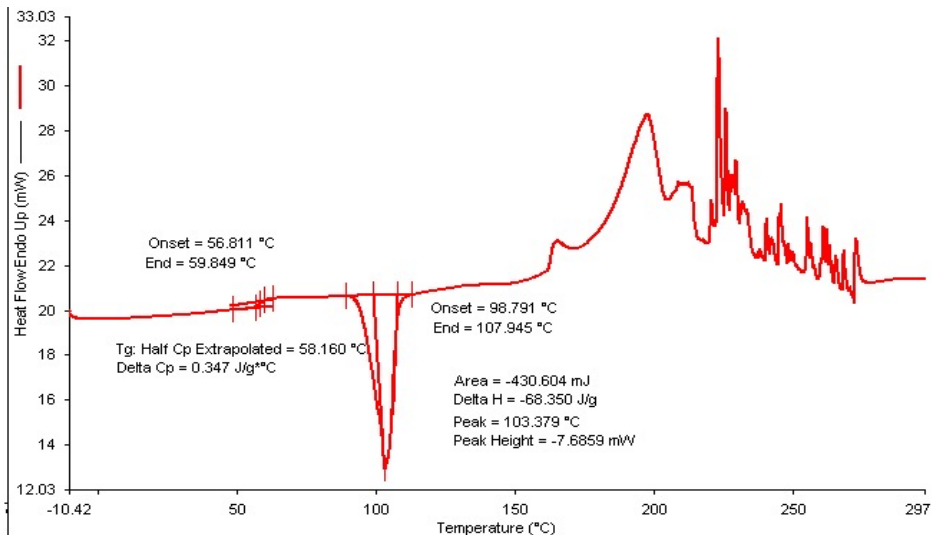
Διάγραμμα 66: Θερμογράφημα για λακτόζη σε κρυσταλλική μορφή.

Στο Διάγραμμα 65 παρατηρείται στους 57,676-66,180 °C για το πρώτο και στους 57,462-64,495 °C για το δεύτερο θερμογράφημα, ένα "σκαλοπατάκι", το οποίο υποδηλώνει την υαλώδη μετάπτωση της λακτόζης. Σε εκείνο το σημείο αρχίζει να πραγματοποιείται η μετάβαση της λακτόζης από την άμορφη μορφή στην κρυσταλλική. Από αυτό το σημείο μπορεί να υπολογιστεί μέσω του προγράμματος του H/Y η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Στη συνέχεια η αρνητική κορυφή που παρατηρείται αντιστοιχεί στο φαινόμενο κρυστάλλωσης της λακτόζης. Από αυτή την κορυφή μπορεί να βρεθεί η θερμοκρασία και η ενθαλπία κρυστάλλωσης της λακτόζης.

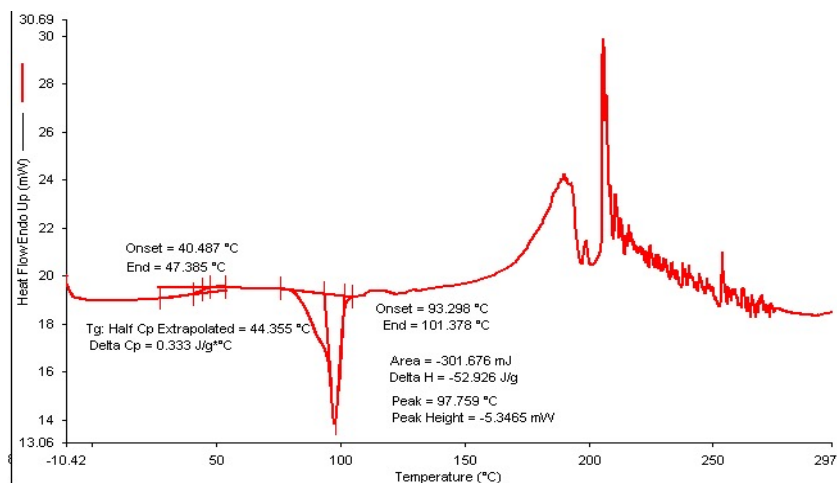
Στο Διάγραμμα 66 δεν παρατηρείται κορυφή που να υποδηλώνει ότι έχει λάβει χώρα η κρυστάλλωση της λακτόζης, γεγονός που είναι αναμενόμενο αφού το δείγμα που αναλύθηκε βρίσκεται ήδη στην κρυσταλλική μορφή.

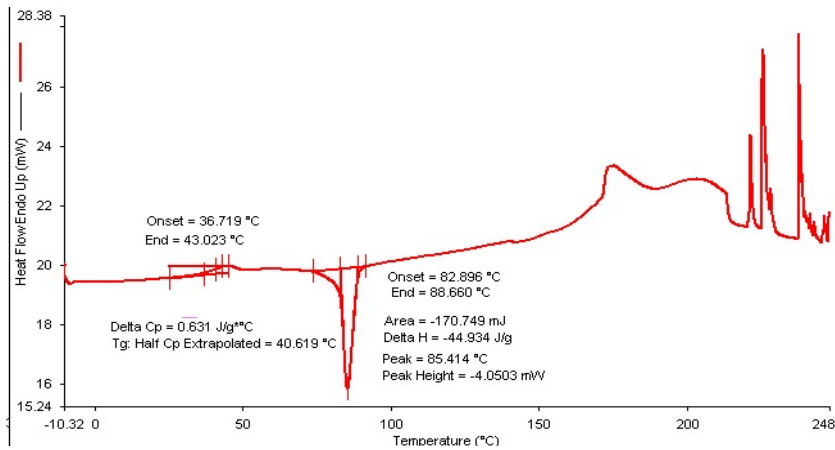
5.3.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης σε πρότυπα μίγματα λακτόζης-γαλακτικού οξέος

Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένα από τα θερμογραφήματα που προέκυψαν από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης για δείγματα λακτόζης- γαλακτικού οξέος για θερμοκρασίες 20 και 30 °C. Τα θερμογραφήματα των ενδιάμεσων μετρήσεων παρατίθενται στο Παράρτημα.



Διάγραμμα 67: Θερμογράφημα για λακτόζη- 5% w/w γαλακτικό οξύ (0 d αποθήκευσης).

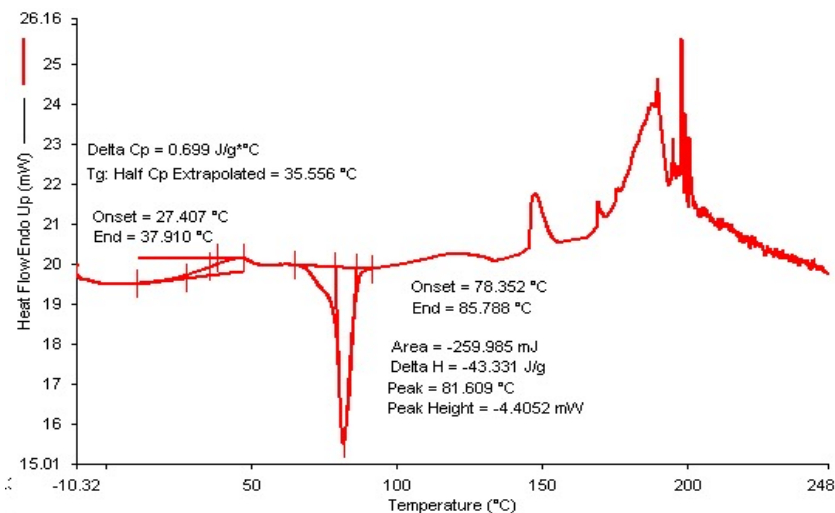


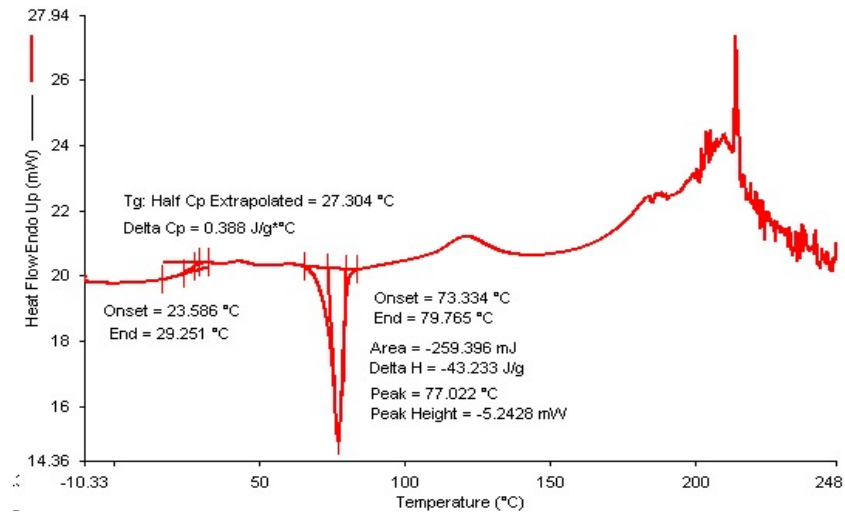


Διάγραμμα 68: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ (0 d αποθήκευσης).

Από τα Διαγράμματα 65, 67 και 68 παρατηρείται ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας σε γαλακτικό οξύ από 0 σε 10% w/w επί τη βάσει της λακτόζης, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και η θερμοκρασία κρυστάλλωσης μειώνονται. Η ενθαλπία κρυστάλλωσης μειώνεται κατά απόλυτη τιμή και επομένως το φαινόμενο κρυστάλλωσης της λακτόζης επιταχύνεται.

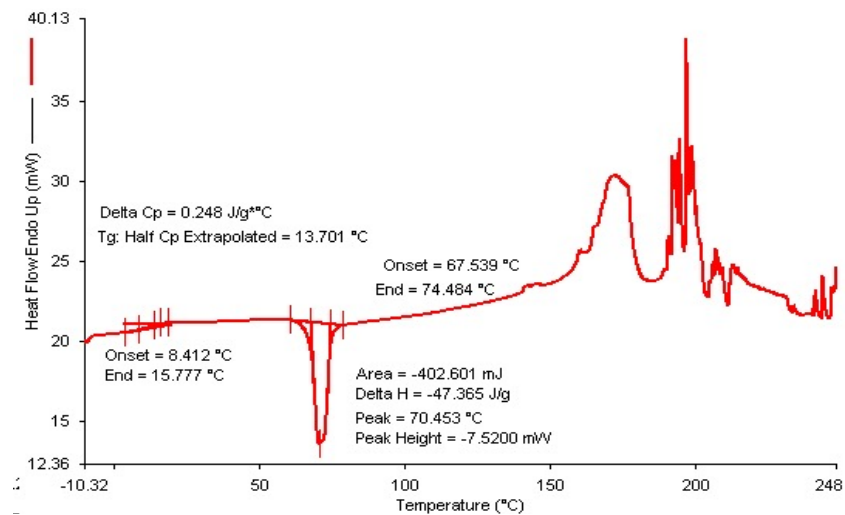
Τα θερμογραφήματα που προέκυψαν για συνθήκες αποθήκευσης σε ενεργότητα 0,23 σε θερμοκρασία 20 °C είναι τα ακόλουθα:

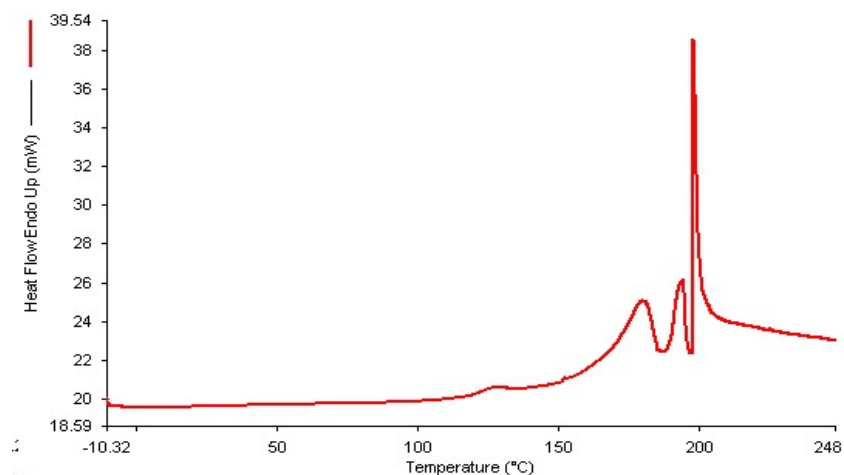




Διάγραμμα 69: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,23 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).

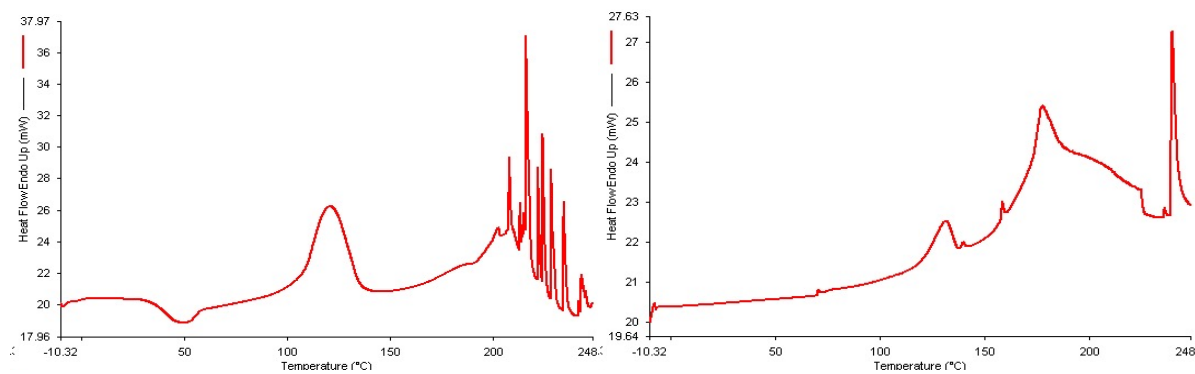
Τα θερμογραφήματα που προέκυψαν για συνθήκες αποθήκευσης σε ενεργότητα 0,43 σε θερμοκρασία 20 °C είναι τα ακόλουθα:





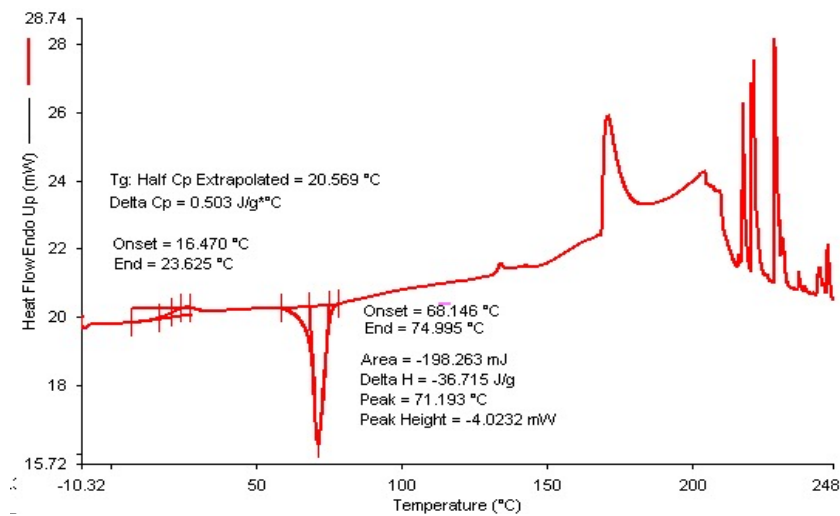
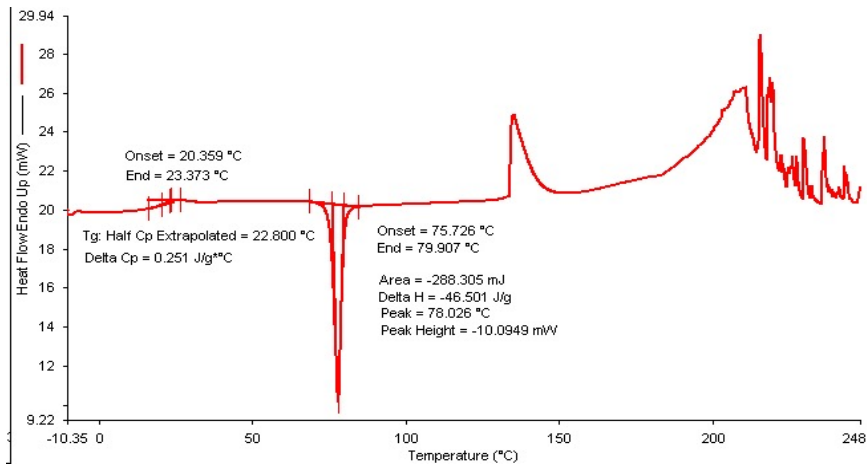
Διάγραμμα 70: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,43 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).

Τα θερμογραφήματα που προέκυψαν για συνθήκες αποθήκευσης σε ενεργότητα 0,54 σε θερμοκρασία 20°C είναι τα ακόλουθα:



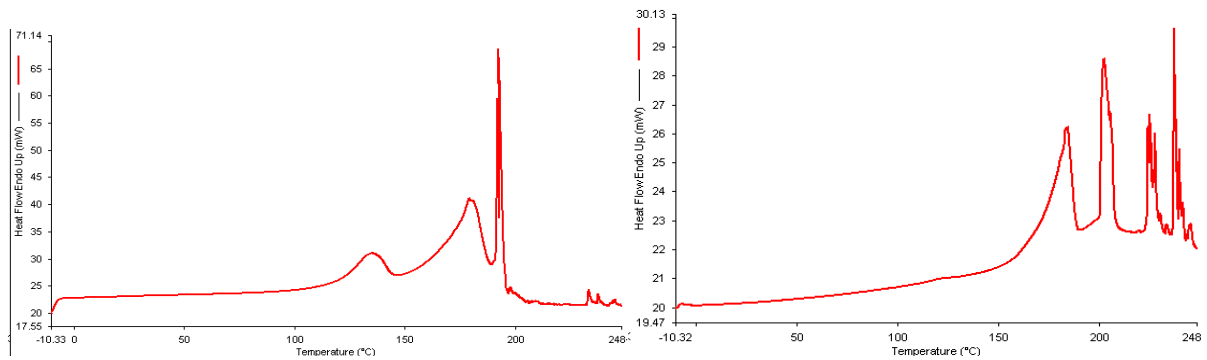
Διάγραμμα 71: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,54 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).

Τα θερμογραφήματα που προέκυψαν για συνθήκες αποθήκευσης σε ενεργότητα 0,23 σε θερμοκρασία 30°C είναι τα ακόλουθα:



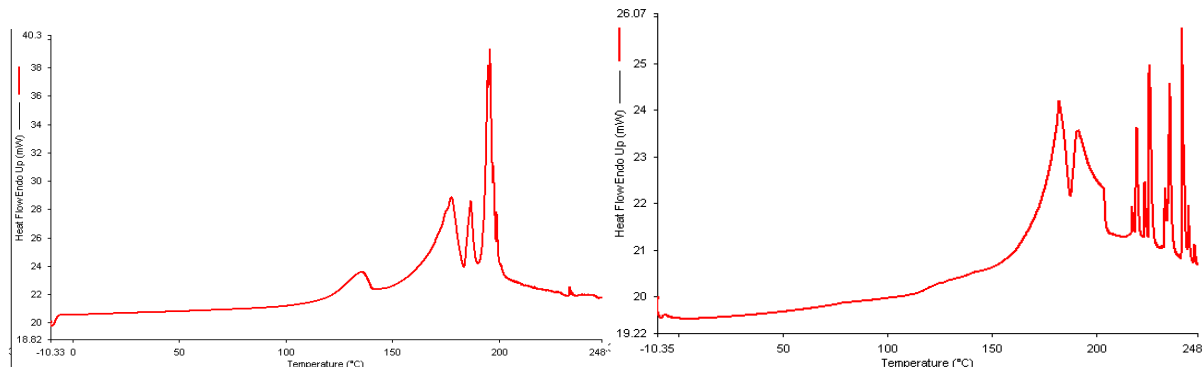
Διάγραμμα 72: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,23 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).

Τα θερμογραφήματα που προέκυψαν για συνθήκες αποθήκευσης σε ενεργότητα 0,43 σε θερμοκρασία 30 °C είναι τα ακόλουθα:



Διάγραμμα 73: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,43 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).

Τα διαγράμματα που προέκυψαν για συνθήκες αποθήκευσης σε ενεργότητα 0,54 σε θερμοκρασία 30 °C είναι τα ακόλουθα:



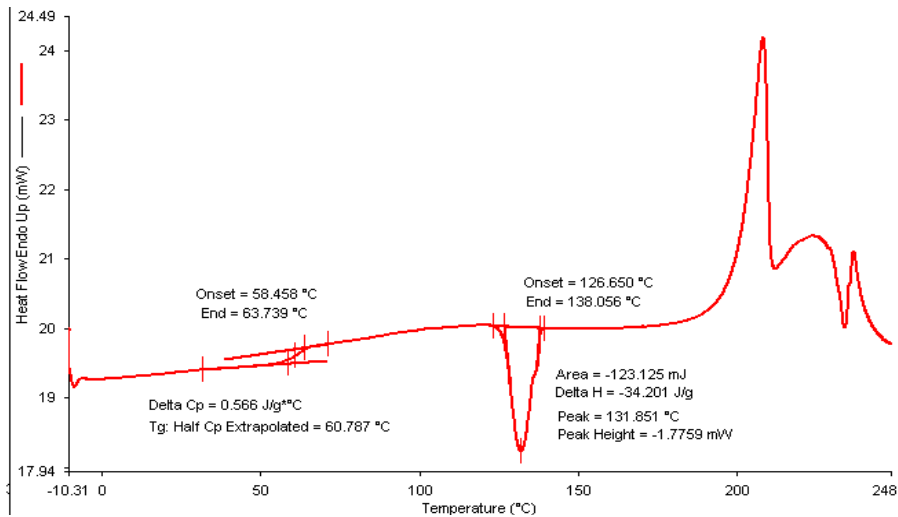
Διάγραμμα 74: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,54 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).

Από τα Διαγράμματα 69-74 παρατηρείται ότι με την πάροδο των ημερών αποθήκευσης, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και η θερμοκρασία κρυστάλλωσης της λακτόζης μειώνονται. Επίσης, αυξανόμενης της τιμής της ενεργότητας, η μείωση που παρατηρείται είναι μεγαλύτερη. Στη θερμοκρασία των 30 °C, αρνητικές κορυφές παρατηρούνται ταχύτερα, γεγονός που αποδεικνύει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει το φαινόμενο κρυστάλλωσης της λακτόζης.

Στα Διαγράμματα 70, 71, 73 και 74, όπου δεν παρατηρούνται αρνητικές κορυφές που να υποδηλώνουν την κρυστάλλωση της λακτόζης, το φαινόμενο έχει ήδη πραγματοποιηθεί πριν τη διεξαγωγή της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Αυτό παρατηρείται στις υψηλότερες τιμές ενεργότητας 0,43 και 0,54 κατά τις οποίες η κρυστάλλωση επιταχύνεται περισσότερο.

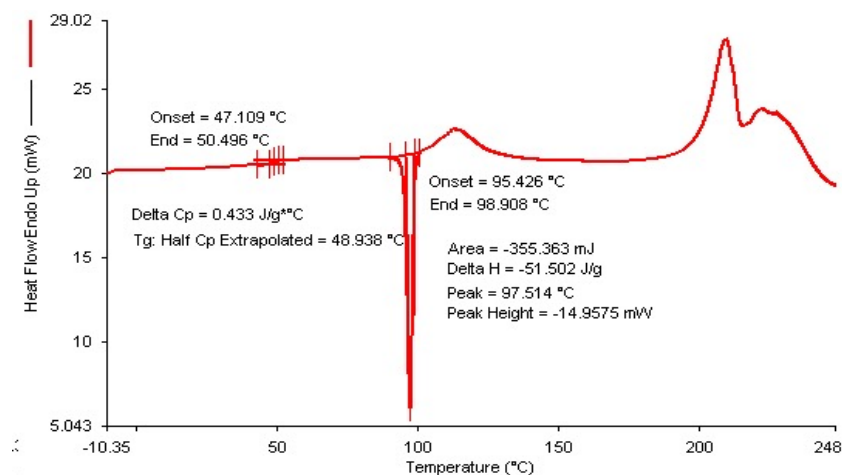
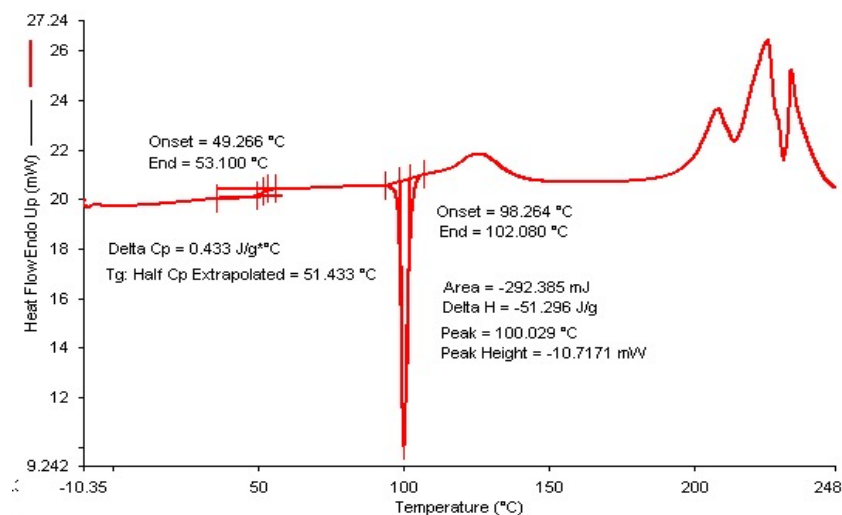
5.3.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης σε πρότυπα μίγματα λακτόζης- πρωτεϊνών ορού

Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένα από τα θερμογραφήματα που προέκυψαν από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης για τα μίγματα λακτόζης-πρωτεϊνών ορού στις θερμοκρασίες 20 και 30 °C. Τα θερμογραφήματα των ενδιάμεσων μετρήσεων παρατίθενται στο Παράρτημα.



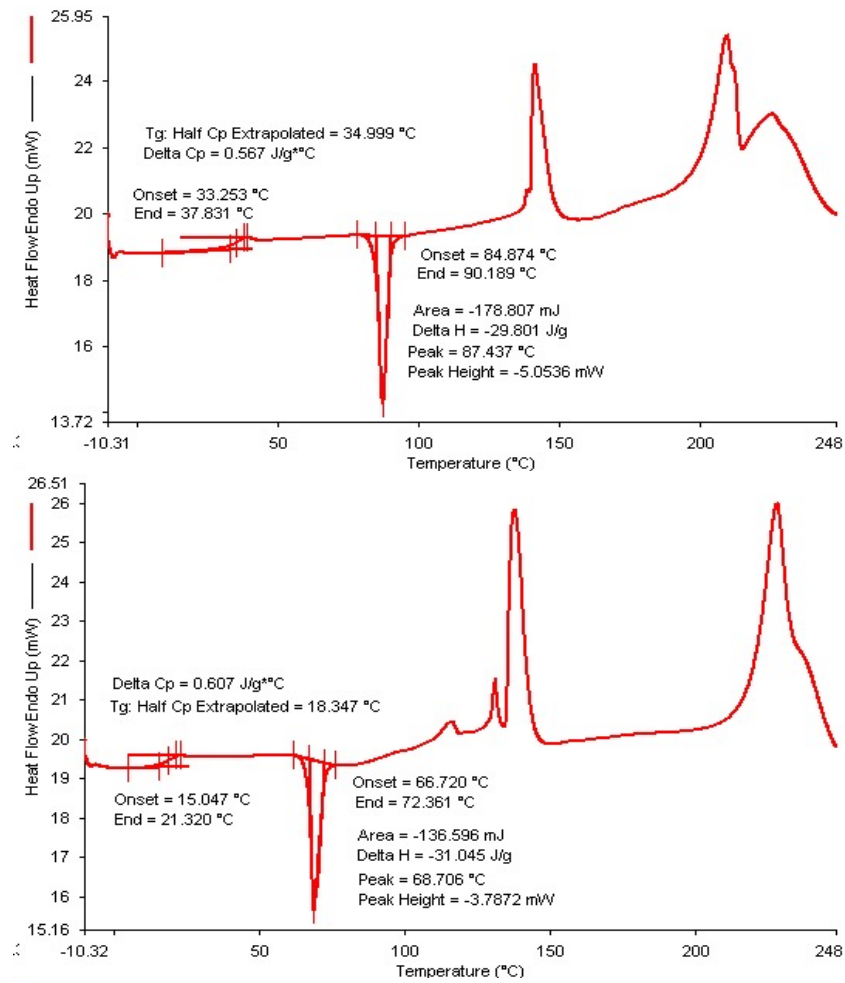
Διάγραμμα 75: Θερμογράφημα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού (0 d αποθήκευσης).

Τα θερμογραφήματα που προέκυψαν για συνθήκες αποθήκευσης σε ενεργότητα 0,23 σε θερμοκρασία 20 °C είναι τα ακόλουθα:



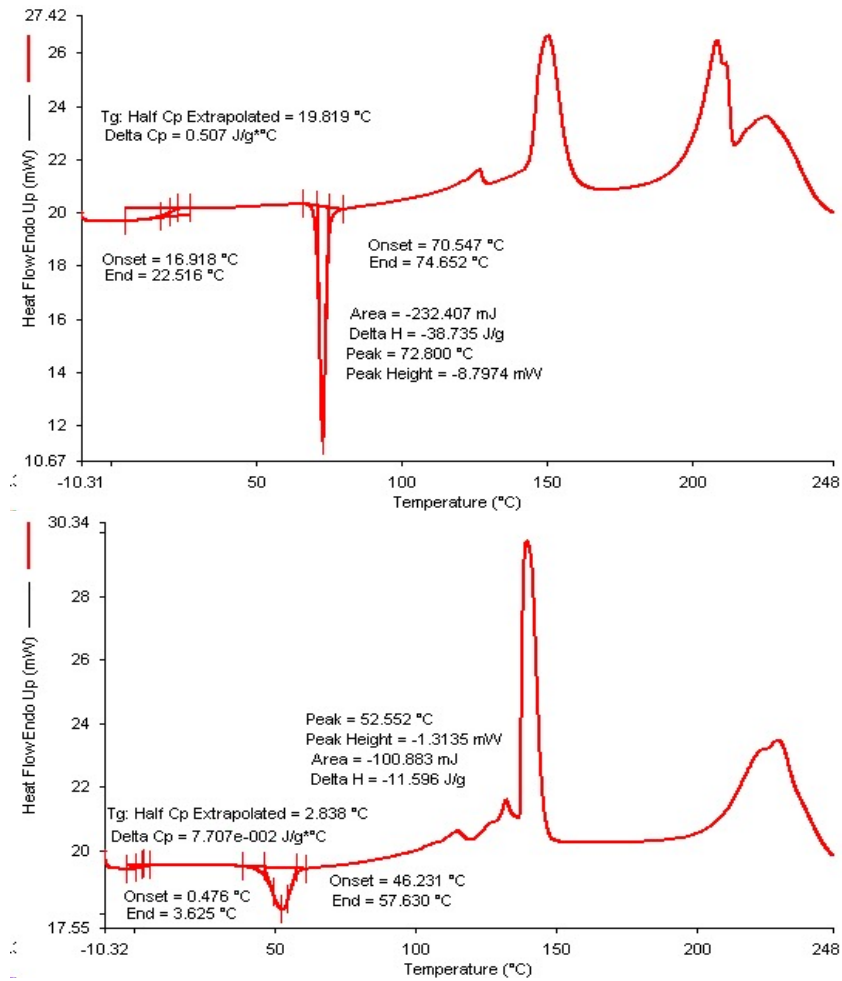
Διάγραμμα 76: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,23 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).

Τα θερμογραφήματα που προέκυψαν για συνθήκες αποθήκευσης σε ενεργότητα 0,43 σε θερμοκρασία 20 °C είναι τα ακόλουθα:



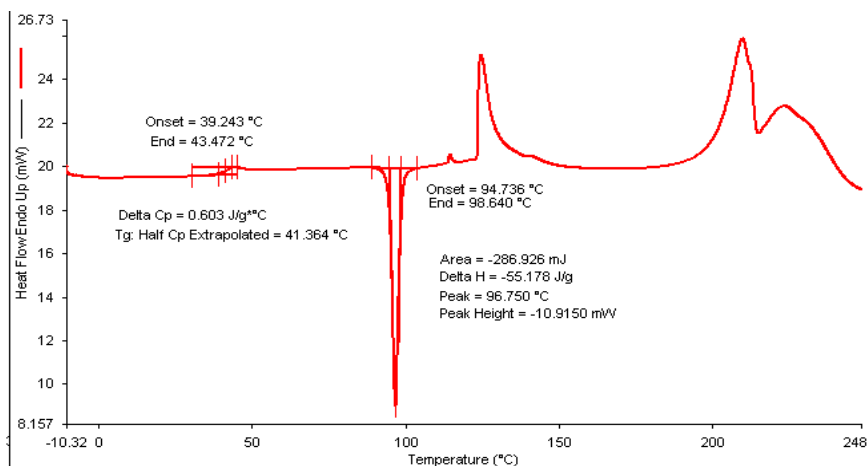
Διάγραμμα 77: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,43 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).

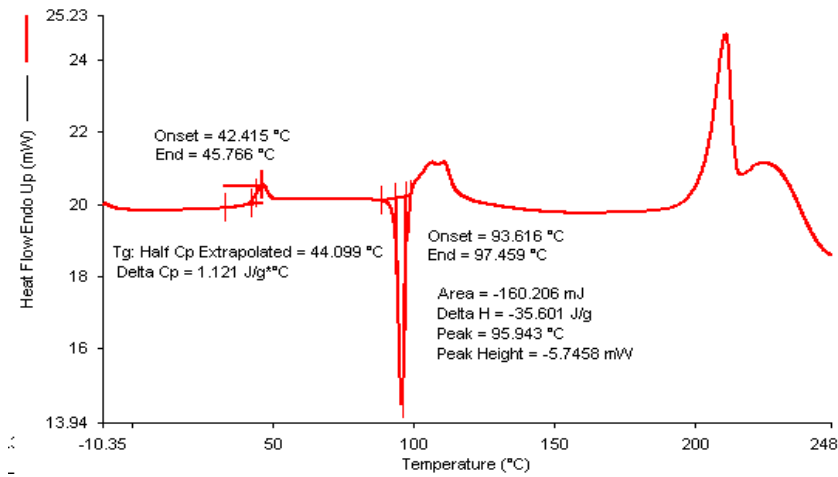
Τα θερμογραφήματα που προέκυψαν για συνθήκες αποθήκευσης σε ενεργότητα 0,54 σε θερμοκρασία 20 °C είναι τα ακόλουθα:



Διάγραμμα 78: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,54 (1, 2 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).

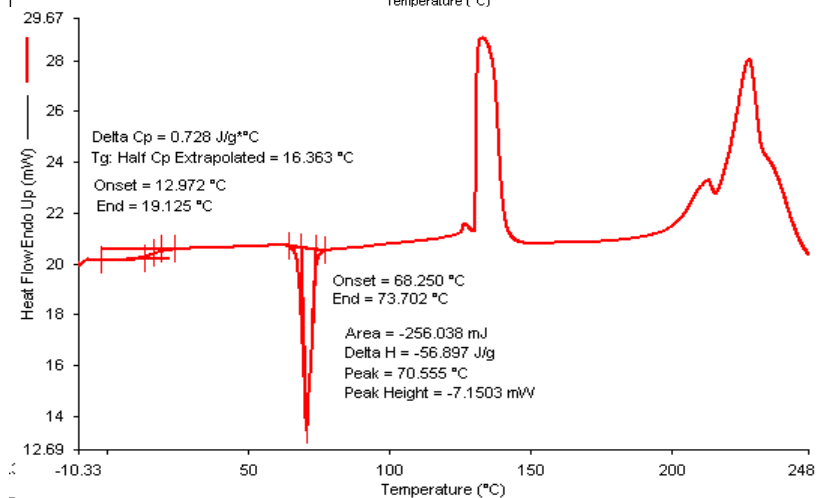
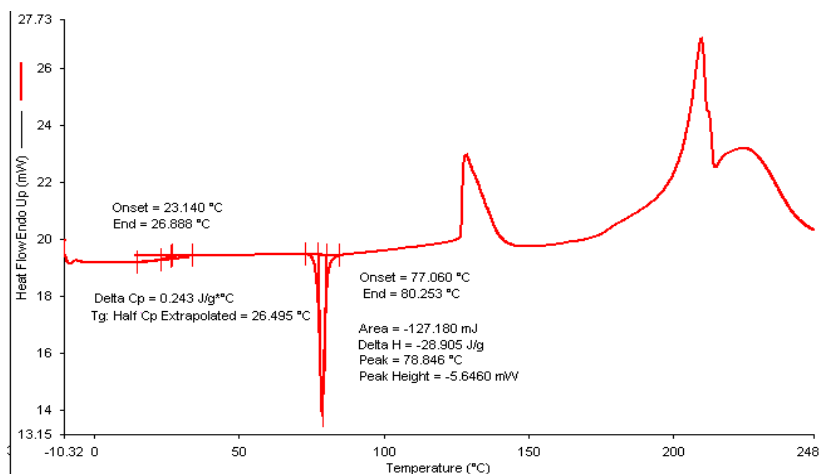
Τα θερμογραφήματα που προέκυψαν για συνθήκες αποθήκευσης σε ενεργότητα 0,23 σε θερμοκρασία 30 °C είναι τα ακόλουθα:





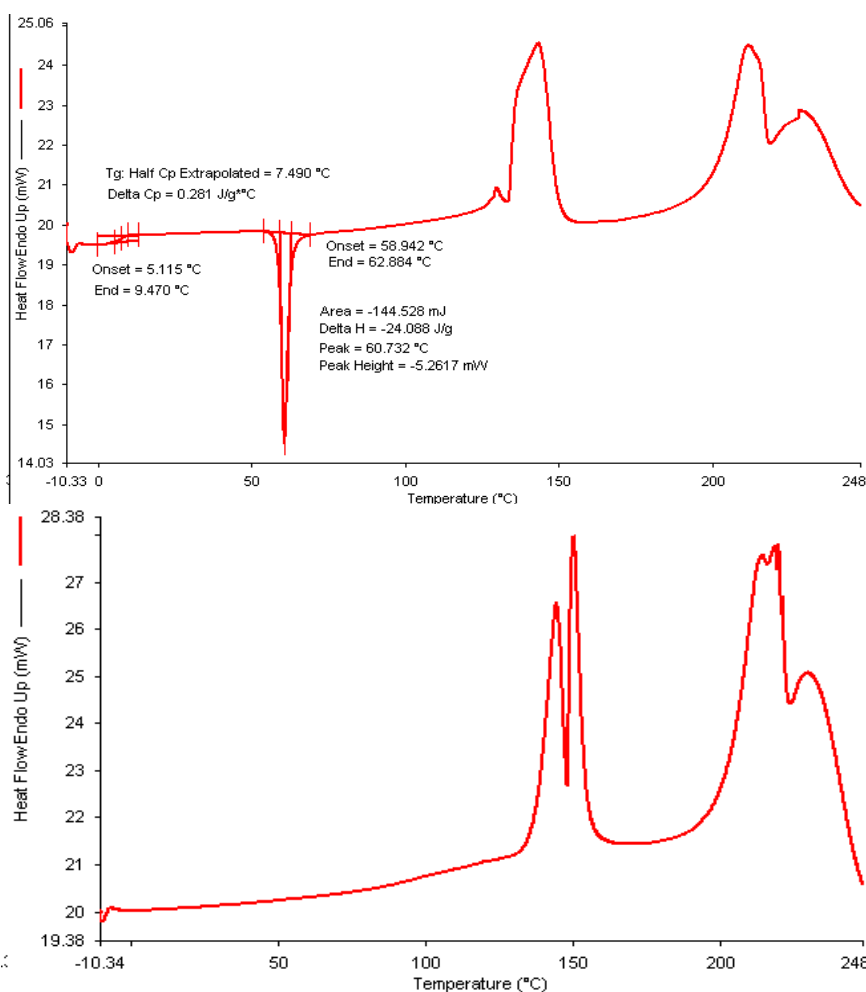
Διάγραμμα 79: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,23 (1, 3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).

Τα θερμογραφήματα που προέκυψαν για συνθήκες αποθήκευσης σε ενεργότητα 0,43 για διάστημα 3 ημερών σε θερμοκρασία 30 °C είναι τα ακόλουθα:



Διάγραμμα 80: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,43 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).

Τα θερμογραφήματα που προέκυψαν για συνθήκες αποθήκευσης σε ενεργότητα 0,54 για διάστημα 3 ημερών σε θερμοκρασία 30 °C είναι τα ακόλουθα:

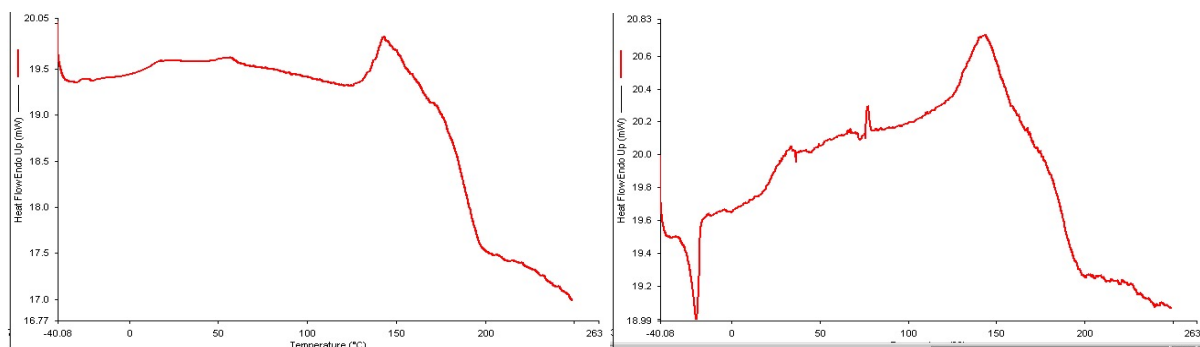


Διάγραμμα 81: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,54 (1,3 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).

Από τα Διαγράμματα 75-81 παρατηρείται ότι με την πάροδο των ημερών αποθήκευσης, η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης και η θερμοκρασία κρυστάλλωσης της λακτόζης μειώνονται. Επίσης, αυξανόμενης της τιμής της ενεργότητας, η μείωση που παρατηρείται είναι μεγαλύτερη. Στη θερμοκρασία των 30 °C, αρνητικές κορυφές παρατηρούνται ταχύτερα, γεγονός που αποδεικνύει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει το φαινόμενο κρυστάλλωσης της λακτόζης.

Στο Διάγραμμα 81 όπου δεν παρατηρείται αρνητική κορυφή που να υποδηλώνει την κρυστάλλωση της λακτόζης, το φαινόμενο έχει ήδη πραγματοποιηθεί πριν τη διεξαγωγή της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

5.3.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης σε δείγματα όξινου και γλυκού ορού



Διάγραμμα 82: Θερμογραφήματα για όξινο (αριστερά) και γλυκό (δεξιά) ορό από αγελαδινό γάλα (0 d αποθήκευσης).

Από τα Διαγράμματα 82 δεν παρατηρείται κάποια εμφανής κορυφή. Το αποτέλεσμα αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι οι οροί είναι περίπλοκα συστήματα και αποτελούνται από πολλά συστατικά. Για το λόγο αυτό, η ανάλυση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τα δείγματα του όξινου και γλυκού ορού είναι μια έρευνα που απαιτεί περαιτέρω μελέτη στο μέλλον.

5.3.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Στους Πίνακες 10-15 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης T_g , καθώς και της θερμοκρασίας και ενθαλπίας κρυστάλλωσης (T_{cr} , ΔH_{cr}) που προέκυψαν από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης. Τα δείγματα που δεν παρουσίασαν κορυφή που να υποδηλώνει το φαινόμενο της κρυστάλλωσης, κατά τη θερμοκρασιακή σάρωση από -10 έως 250 °C θεωρήθηκε ότι παρουσιάζουν $T_g, T_{cr} = -10$ και $\Delta H_{cr} = 0$, καθώς το φαινόμενο έχει ήδη ολοκληρωθεί πριν τη μέτρηση.

Πίνακας 10: Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και ενθαλπία κρυστάλλωσης για καθαρή λακτόζη.

Καθαρή λακτόζη				
t [d]	a_w [-]	T_g [°C]	T_{cr} [°C]	ΔH_{cr} [J/g]
0	0	60,874	121,694	-88,148
		62,173	124,267	-69,458

Πίνακας 11: Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και ενθαλπία κρυστάλλωσης για λακτόζη-5% w/w γαλακτικό οξύ.

Λακτόζη-5% w/w γαλακτικό οξύ				
t [d]	a_w [-]	T_g [°C]	T_{cr} [°C]	ΔH_{cr} [J/g]
0	0	58,160	103,379	-68,350

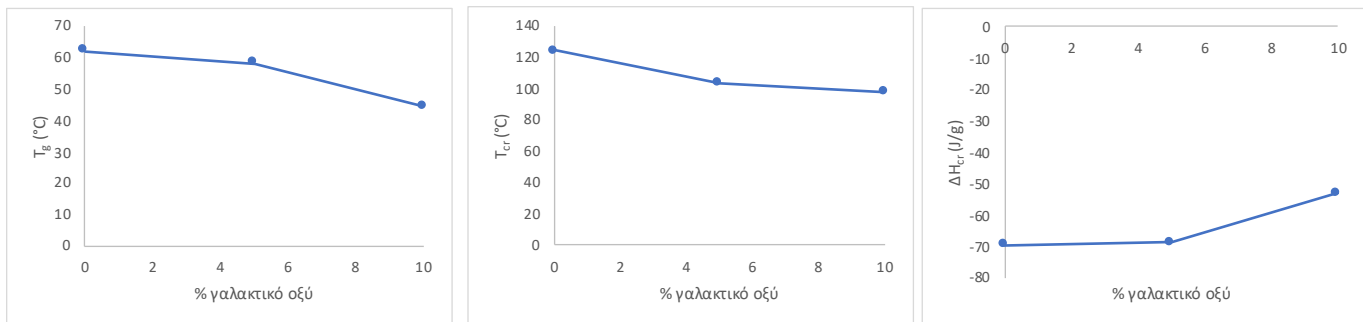
Πίνακας 12: Θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και ενθαλπία κρυστάλλωσης για λακτόζη-10% w/w γαλακτικό οξύ ($T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$ και 30°C)

t [d]	20 °C				30 °C		
	a_w [-]	T_g [°C]	T_{cr} [°C]	ΔH_{cr} [J/g]	T_g [°C]	T_{cr} [°C]	ΔH_{cr} [J/g]
0	0	40,619	85,414	-44,934	40,619	85,414	-44,934
1	0,23	35,556	81,609	-43,331	22,8	78,026	-46,501
	0,43	13,701	70,453	-47,365	-9,5	-9,5	-0,5
	0,54	-10	-10	0	-10	-10	0
2	0,23	40,894	81,034	-30,756	19,675	69,969	-30,756
	0,43	-10	-10	0	-9,5	-9,5	-0,5
	0,54	-10	-10	0	-10	-10	0
3	0,23	27,304	77,022	-36,715	20,569	71,193	-36,715
	0,43	-10	-10	0	-9,5	-9,5	-0,5
	0,54	-10	-10	0	-10	-10	0
4	0,23	28,605	78,486	-37,323	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε
	0,43	-10	-10	0	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε
	0,54	-10	-10	0	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε

Πίνακας 13: Θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και ενθαλπία κρυστάλλωσης για λακτόζη-10% w/w πρωτεΐνες ορού ($T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$ και 30°C).

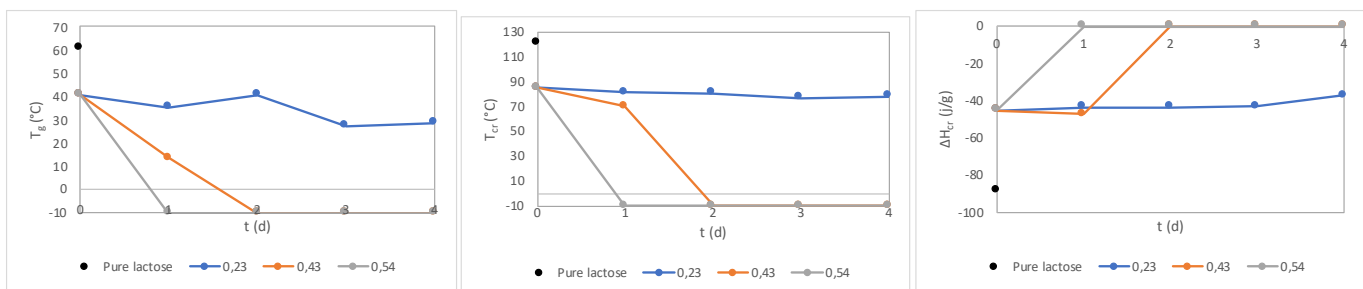
t [d]	20 °C				30 °C		
	a_w [-]	T_g [°C]	T_{cr} [°C]	ΔH_{cr} [J/g]	T_g [°C]	T_{cr} [°C]	ΔH_{cr} [J/g]
0	0	60,787	131,851	-88,148	60,787	131,851	-88,148
1	0,23	-	-	-	41,364	96,75	-55,178
	0,43	34,999	87,437	-29,801	26,495	78,846	-28,905
	0,54	19,819	72,8	-38,735	7,49	60,732	-24,088
2	0,23	51,433	100,029	-51,296	Δεν ήταν διακριτή	95,124	-46,314
	0,43	19,803	68,622	-35,387	21,348	75,235	-41,297
	0,54	2,838	52,552	-11,596	-10	-10	0
3	0,23	48,938	97,514	-51,502	44,099	95,943	-35,601
	0,43	18,347	68,706	-31,045	16,363	70,555	-56,897
	0,54	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε	-10	-10	0
4	0,23	49,066	104,355	-46,488	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε
	0,43	27,765	77,595	-30,944	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε
	0,54	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε

Με βάση τα αποτελέσματα των Πινάκων 10-12 κατασκευάζονται τα ακόλουθα διαγράμματα που απεικονίζουν την εξάρτηση της θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης, της θερμοκρασίας και ενθαλπίας κρυστάλλωσης από τη συγκέντρωση του γαλακτικού οξέος.

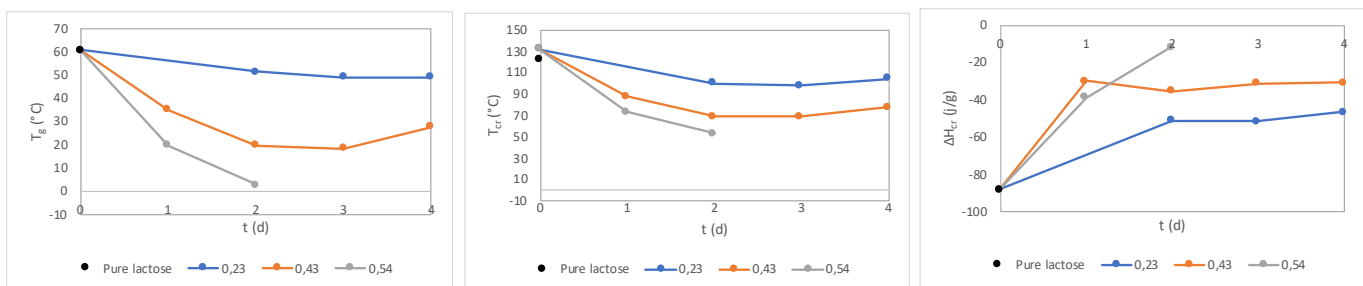


Διάγραμμα 83: Θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και θερμότητα κρυστάλλωσης συναρτήσει της συγκέντρωσης γαλακτικού οξέος.

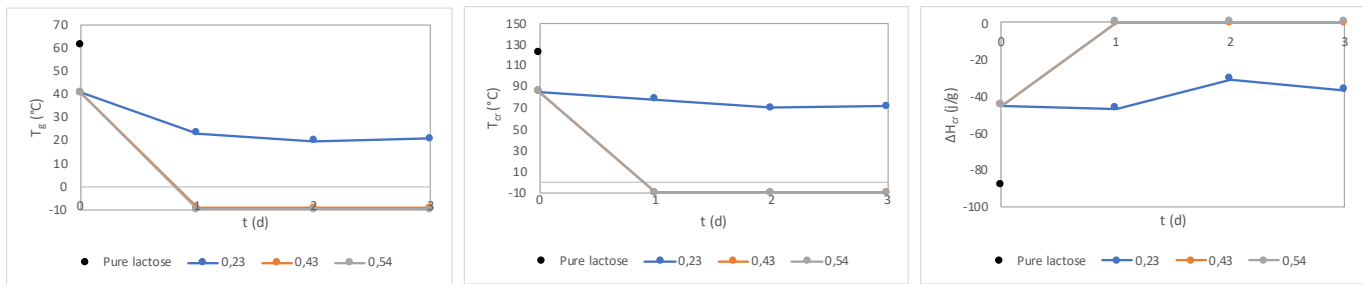
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που απεικονίζουν τη θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης, τη θερμοκρασία και ενθαλπία κρυστάλλωσης συναρτήσει του χρόνου διεξαγωγής των μετρήσεων σε θερμοκρασίες 20 και 30 °C, τόσο για το γαλακτικό οξύ, όσο και για τις πρωτεΐνες ορού.



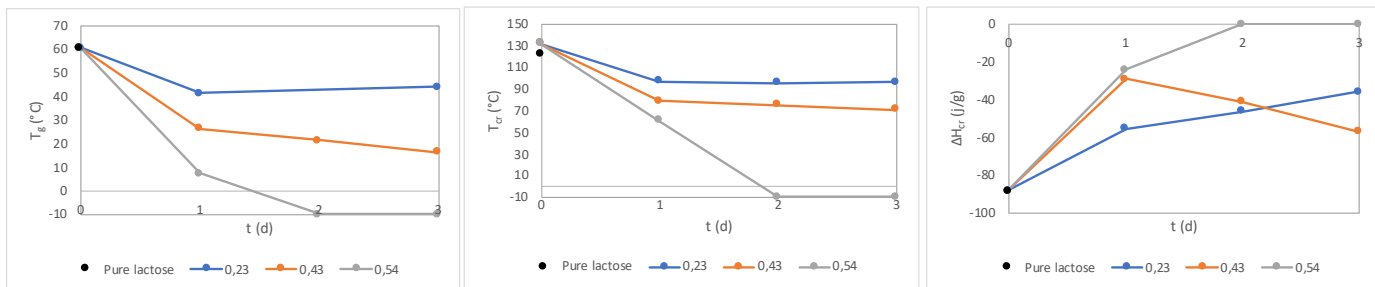
Διάγραμμα 84: Θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και θερμότητα κρυστάλλωσης για τα μίγματα λακτόζης-γαλακτικού οξέος συναρτήσει του χρόνου ($T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).



Διάγραμμα 85: Θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και θερμότητα κρυστάλλωσης για τα μίγματα λακτόζης- πρωτεΐνες ορού συναρτήσει του χρόνου ($T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$)



Διάγραμμα 86: Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και θερμότητα κρυστάλλωσης για τα μίγματα λακτόζης-γαλακτικού οξέος συναρτήσει του χρόνου ($T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).



Διάγραμμα 87: Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία και θερμότητα κρυστάλλωσης για τα μίγματα λακτόζης- πρωτεΐνες ορού συναρτήσει του χρόνου ($T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).

Από το Διάγραμμα 83 παρατηρείται ότι αύξηση της περιεκτικότητας σε γαλακτικό οξύ συνεπάγεται μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και κρυστάλλωσης (T_{cr}). Επίσης, κατά απόλυτη τιμή η ενθαλπία κρυστάλλωσης (ΔH) μειώνεται. Έτσι, επιβεβαιώνεται ότι τα φαινόμενα της υαλώδους μετάπτωσης και της κρυστάλλωσης ενισχύονται αυξανόμενου του γαλακτικού οξέος. Ειδικότερα, από τα Διαγράμματα 84 και 86 για το γαλακτικό οξύ, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και κρυστάλλωσης της λακτόζης αποθηκευμένης σε περιβάλλον σταθερής ενεργότητας 0,23, 0,43 και 0,54, μειώνεται όσο αυξάνεται η τιμή της ενεργότητας αλλά και με το πέρασμα των ημερών αποθήκευσης. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα της μελέτης μέσω δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού.

Από τα Διαγράμματα 85 και 87 παρατηρείται ότι η κρυστάλλωση της λακτόζης αποθηκευμένης σε περιβάλλον σταθερής ενεργότητας 0,23, 0,43 και 0,54, πραγματοποιείται ταχύτερα όσο αυξάνεται η τιμή της ενεργότητας. Το ίδιο συμβαίνει και όσο αυξάνεται το διάστημα αποθήκευσης των δειγμάτων. Ωστόσο, μικρές αυξομειώσεις στις υπολογισμένες τιμές κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής των μετρήσεων είναι αναμενόμενες και δηλώνουν σταθεροποίηση των τιμών γύρω από μια μέση τιμή. Η αυξημένη τιμή στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης που παρατηρείται στις 4 ημέρες αποθήκευσης μπορεί να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα και για το λόγο αυτό χρειάζεται περαιτέρω μελέτη για την επιβεβαίωση των διεξαχθέντων πειραμάτων. Επομένως, για δείγματα λακτόζης-10% w/w πρωτεΐνες ορού, αποθηκευμένα για 3 ημέρες σε θερμοκρασία 30°C , το φαινόμενο της κρυστάλλωσης της λακτόζης επιταχύνεται. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα που βρέθηκαν μέσω δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού για τις θερμοκρασίες και τις ενεργότητες αυτές.

Τα δείγματα που δεν παρουσίασαν κορυφή που να υποδηλώνει ότι λαμβάνει χώρα η κρυστάλλωση της λακτόζης, κατά τη θερμοκρασιακή σάρωση από -10 έως 250 °C θεωρήθηκε ότι παρουσιάζουν $T_g, T_{cr} = -10$ και $\Delta H_{cr} = 0$, καθώς το φαινόμενο έχει ήδη ολοκληρωθεί πριν την πραγματοποίηση της μέτρησης. Και στις 2 περιπτώσεις πρόσθετων συστατικών, η αύξηση στη θερμοκρασία από 20 σε 30 °C οδήγησε σε ακόμη μεγαλύτερη μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και κρυστάλλωσης, δηλαδή σε ακόμη μεγαλύτερη ενίσχυση του φαινομένου κρυστάλλωσης της λακτόζης.

Όσον αφορά παρόμοιες μελέτες, οι Chandrapala, Wijayasinghe και Vasiljevic (2016) μελέτησαν τη φυσική κατάσταση και τη θερμική συμπεριφορά της λακτόζης κατά την κρυστάλλωση παρουσία γαλακτικού οξέος (LA) και ασβεστίου (Ca), προκειμένου να αναπτυχθούν κατάλληλες στρατηγικές για τη βελτίωση της επεξεργασίας του ορού. Συγκεκριμένα, συμπέραναν ότι η παρουσία υψηλής συγκέντρωσης LA (1% w/w) οδήγησε σε μείωση των κρυστάλλων λακτόζης και επομένως επιβράδυνση του φαινομένου κρυστάλλωσης της λακτόζης. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής έρχονται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης. Το γεγονός αυτό ίσως οφείλεται στη διαφορετική προστιθέμενη συγκέντρωση γαλακτικού οξέος, αλλά και στην παρουσία του προστιθέμενου ασβεστίου. Επίσης, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η επαναληψιμότητα των μετρήσεων, ενδεχόμενα σφάλματα που μπορεί να έχουν προκύψει αλλά και κάποιες διαφορές στις συνθήκες εξαγωγής των 2 πειραμάτων.

Κεφάλαιο 6^ο: Συμπεράσματα

Ο όξινος και γλυκός ορός αποτελούν τα κύρια παραπροϊόντα της παραγωγής γιαουρτιού και τυριών αντίστοιχα. Η διαχείρισή τους αποτελεί ένα μεγάλο περιβαλλοντικό πρόβλημα για τη γαλακτοβιομηχανία, λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου που εμφανίζουν και την αυστηροποίηση της νομοθεσίας όσον αφορά στους τρόπους απόρριψής τους. Η αξιοποίηση των ορών έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών, λόγω των θρεπτικών συστατικών που περιέχουν. Μία από τις σύγχρονα προτεινόμενες λύσεις είναι η παραγωγή γαλακτοολιγοσακχαριτών (GOS) από την λακτόζη που περιέχουν και οι δύο τύποι ορού. Όμως, η κρυστάλλωση της λακτόζης αποτελεί εμπόδιο κατά τη διαχείριση των ορών ώστε να παρασκευαστούν από αυτούς προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη του φαινομένου κρυστάλλωσης της λακτόζης. Για το σκοπό αυτό έγινε προσδιορισμός των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του όξινου και γλυκού ορού από αγελαδινό και κατσικίσιο γάλα, ώστε να γίνει ποσοτικοποίηση των διαφόρων συστατικών των ορών και στη συνέχεια να παρασκευασθούν συστήματα λακτόζης-πρόσθετων συστατικών στο εύρος των συγκεντρώσεων των συστατικών που απαντώνται σε αυτούς. Αρχικά πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση των 4 τύπων ορών και στη συνέχεια έγινε μελέτη της κρυστάλλωσης της λακτόζης που περιέχουν, μέσω δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκαν οι δυναμικές καμπύλες ρόφησης νερού για πρότυπα μίγματα λακτόζης-γαλακτικού οξέος και λακτόζης- πρωτεϊνών ορού για τη μελέτη του φαινομένου της κρυστάλλωσης της λακτόζης. Τέλος, από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης προσδιορίστηκαν η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και η θερμοκρασία και ενθαλπία κρυστάλλωσης της λακτόζης για τα πρότυπα μίγματα σε διάφορες συνθήκες, προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση του γαλακτικού οξέος και των πρωτεϊνών στο φαινόμενο αυτό.

Από τη χημική ανάλυση του όξινου ορού από αγελαδινό γάλα, βρέθηκε ότι έχει pH στους 30°C ίσο με 4,607 ($\pm 0,034$) και περιέχει 5,504% w/w ($\pm 0,030$) ολικά στερεά και τέφρα ίση με 0,7627% w/w ($\pm 0,0135$). Η αλατότητά του προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Mohr και προέκυψε ίση με 0,070% w/v ($\pm 0,004$). Κατά τη χημική ανάλυση του όξινου ορού μετρήθηκαν επίσης τα θειικά ιόντα και το γαλακτικό οξύ και βρέθηκαν ίσα με 0,126 g/L ($\pm 0,020$) και 1,37 g/L ($\pm 0,51$), αντίστοιχα. Επίσης, μετρήθηκαν τα λιπαρά οξέα που περιέχει και βρέθηκαν ίσα με 0,037 g/L ($\pm 0,009$). Κατά τη χημική ανάλυση του όξινου ορού από κατσικίσιο γάλα μετρήθηκαν επίσης τα θειικά ιόντα και το γαλακτικό οξύ και βρέθηκαν ίσα με 0,0226 g/L ($\pm 0,026$) και 2,41 g/L ($\pm 0,001$), αντίστοιχα.

Από τη χημική ανάλυση του γλυκού ορού από κατσικίσιο γάλα βρέθηκε ότι έχει pH στους 30°C ίσο με 6,243 ($\pm 0,007$) και περιέχει 7,349% w/v ($\pm 0,140$) ολικά στερεά και η τέφρα ίση με 0,4489% w/w ($\pm 0,0960$). Η αλατότητά του προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Mohr και προέκυψε ίση με 0,063% w/v ($\pm 0,004$). Κατά τη χημική ανάλυση του γλυκού ορού από κατσικίσιο γάλα μετρήθηκαν επίσης τα θειικά ιόντα και το γαλακτικό οξύ και

βρέθηκαν ίσα με 0,258 g/L ($\pm 0,041$) και 0,578 g/L ($\pm 0,003$), αντίστοιχα. Οι περιεχόμενες πρωτεΐνες προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Kjeldhal, όπου το ποσοστό τους βρέθηκε ίσο με 7,960 % w/w ($\pm 0,56$). Τέλος, κατά τη χημική ανάλυση του γλυκού ορού από αγελαδινό γάλα μετρήθηκαν επίσης τα θειικά ιόντα και το γαλακτικό οξύ και βρέθηκαν ίσα με 0,337 g/L ($\pm 0,038$) και 0,166 g/L ($\pm 0,013$), αντίστοιχα.

Η χημική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε επιβεβαιώνεται από τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές με ορισμένες αποκλίσεις, οι οποίες ενδεχομένως οφείλονται στη συμπύκνωση που έγινε στους ορούς κατά την προεπεξεργασία τους, καθώς και σε πειραματικά σφάλματα.

Για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του γαλακτικού οξέος και των πρωτεϊνών στο φαινόμενο κρυστάλλωσης της λακτόζης πραγματοποιήθηκαν 4 κύκλοι πειραματικών μετρήσεων σε θερμοκρασίες 20-50 °C, για μίγματα λακτόζης και 0-20% w/w γαλακτικό οξύ και πρωτεϊνών ορού αντίστοιχα, σε περιβάλλον αποθήκευσης 9 διαφορετικών ενεργότητων και κατασκευάστηκαν οι δυναμικές καμπύλες ρόφησης νερού. Από τα διαγράμματα που απεικονίζουν τις δυναμικές καμπύλες ρόφησης νερού σε κάθε ενεργότητα, προέκυψε ότι το φαινόμενο της κρυστάλλωσης της λακτόζης πραγματοποιείται σε τιμές ενεργότητας a_w μεγαλύτερες κυρίως από 0,43 και επιταχύνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του γαλακτικού οξέος. Ειδικότερα, με την αύξηση της θερμοκρασίας η απώλεια της προσροφημένης υγρασίας πραγματοποιούνταν ταχύτερα και όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα γαλακτικού οξέος κυρίως σε 10-20% w/w η επιτάχυνση ήταν μεγαλύτερη. Σημαντικός παράγοντας που μπορεί να έπαιξε ρόλο στην κρυστάλλωση λακτόζης ήταν το pH, το οποίο μειώθηκε παρουσία γαλακτικού οξέος. Ο Smart (1988) διαπίστωσε ότι οι μεταβολές του pH επηρεάζουν σημαντικά την κρυστάλλωση της λακτόζης, ενώ σε αντίθεση οι Jelen και Coulter (1973) ανέφεραν μικρές συνεισφορές που προκαλούνται από μεταβολές του pH στη συνολική διαδικασία. Η κρυστάλλωση θεωρήθηκε επιταχυνόμενη σε $\text{pH} > 7$ και $\text{pH} < 1$ (Wong and Hartel, 2014) και βρέθηκε πρακτικά να είναι σταθερή σε όλο το εύρος από 3 έως 6. Ωστόσο, προέκυψαν διαφορετικά αποτελέσματα λόγω της αλλαγής του pH και έτσι απαιτούνται πιο πειστικά στοιχεία για να αποδειχθεί πλήρως αυτό το αποτέλεσμα. Στην περίπτωση των πρωτεϊνών ορού, μέσω της μελέτης δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού προέκυψε ότι σε ενεργότητες (0,43-0,69) η προσθήκη πρωτεϊνών οδήγησε σε επιτάχυνση στην κρυστάλλωση της λακτόζης, ενώ σε μεγαλύτερες ενεργότητες η παρουσία της είχε το αντίθετο αποτέλεσμα. Στη συνέχεια, το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώθηκε και μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης DSC, σε μίγματα καθαρής λακτόζης, λακτόζης- 5% και 10% w/w γαλακτικού οξέος και λακτόζης- 10% w/w πρωτεϊνών ορού, σε ενεργότητες 0,23, 0,43 και 0,54 αποθηκευμένα σε θερμοκρασίες 20 και 30 °C για διάστημα 3-4 ημερών. Βρέθηκε ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και κρυστάλλωσης, στις 3 αυτές σχετικά χαμηλές ενεργότητες, μειώνεται με την πάροδο των ημερών. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι η κρυστάλλωση της λακτόζης πραγματοποιείται ταχύτερα, σε μερικές περιπτώσεις εμφανώς και σε μερικές άλλες, ειδικά στην πιο αυξημένη ενεργότητα 0,54, έχει ήδη πραγματοποιηθεί πριν τη διεξαγωγή των μετρήσεων. Ωστόσο, η επίδραση της προσθήκης πρωτεϊνών σε μεγαλύτερες τιμές ενεργότητας είναι απαραίτητη. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με τα βιβλιογραφικά. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στις διαφορετικές συνθήκες διεξαγωγής μεταξύ των πειραμάτων, σε πιθανά πειραματικά σφάλματα αλλά και στην έλλειψη επαναληψιμότητας των μετρήσεων.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της κρυστάλλωσης σε δείγματα όξινου και γλυκού ορού από αγελαδινό και κατσικίσιο γάλα, τόσο μέσω δυναμικών καμπυλών ρόφησης νερού, όσο και μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Η κρυστάλλωση της λακτόζης όμως, δεν ήταν εμφανής με καμία από τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν. Έτσι, δεδομένης της περιπλοκότητας του συστήματος των ορών και των διαφορών συστατικών που τους αποτελούν, είναι απαραίτητα η περαιτέρω μελέτη τους.

6.1 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Σε συνέχεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, δεδομένου ότι οι μετρήσεις που αφορούν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης παρουσίασαν μερικά πειραματικά σφάλματα, κρίνεται σκόπιμη η ανάλυση των υπαρχόντων δειγμάτων με περισσότερες επαναλήψεις με σκοπό την επιβεβαίωση των διεξαχθέντων μετρήσεων αλλά και την εξαγωγή περισσότερων συμπερασμάτων. Παράλληλα, χρήσιμο θα ήταν να πραγματοποιηθεί διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων, τόσο του γαλακτικού οξέος, όσο και των πρωτεϊνών ορού, με μεγαλύτερη συχνότητα διεξαγωγής των μετρήσεων, σε μεγαλύτερες ενεργότητες και σε περισσότερες θερμοκρασίες αποθήκευσης. Έτσι, θα μπορούσε να γίνει σφαιρική προσέγγιση της κρυστάλλωσης της λακτόζης και να εξεταστεί εκτενέστερα η επίδραση των παραγόντων της συγκέντρωσης πρόσθετων συστατικών, της θερμοκρασίας και ενεργότητας στο φαινόμενο αυτό. Ακόμη, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της μικροδομής (π.χ. μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM) των δειγμάτων, προκειμένου να εξεταστεί το μέγεθος και η μορφή των σχηματιζόμενων κρυστάλλων της λακτόζης.

Όπως προέκυψε και από τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας, οι δυναμικές καμπύλες ρόφησης νερού των δειγμάτων ορών δεν οδήγησαν στην εξαγωγή περαιτέρω συμπερασμάτων, καθώς οι οροί αποτελούν πολύπλοκα συστήματα και απαρτίζονται από πολλά συστατικά. Έτσι, κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω ανάλυση τους και η μελέτη της εξάρτησης της κρυστάλλωσης της λακτόζης από όλα τα συστατικά από τα οποία αποτελούνται οι οροί. Τέλος, προτείνεται η αξιοποίηση άλλων συστατικών τους, όπως οι πρωτεΐνες. Ο γλυκός ορός είναι πλούσιος σε πρωτεΐνες με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η απομάκρυνσή τους και η παρασκευή συμπυκνώματος πρωτεϊνής που σε συνδυασμό με τους γαλακτοολιγοσακχαρίτες μπορεί να αποτελέσει τη βάση ενός πρωτεϊνούχου σκευάσματος με υψηλή θρεπτική και πρεβιοτική αξία.

Βιβλιογραφία

- Affertsholt, T., Nielsen, W.K. (2003). Walk this whey. *Dairy Industries International*, 31-32
- Agrawal, S.G. (2012). Evaporative crystallization of alpha-lactose monohydrate. *Massey University*
- Barukčić, I., Jakopović, K., Božanić, R. (2019). Valorisation of Whey and Buttermilk for Production of Functional Beverages - An Overview of Current Possibilities. *Food technology and biotechnology*, 57(4), 448-460
- Beadle, J.R, Saunders, J.P., Wadja, T.J. (1992). Process for manufacturing tagatose. Biospherics Inc. US patent Number 5.078.796
- Božanic, R., Barukcic, I., Lisak, K., Tratnik, J. (2014). Possibilities of Whey Utilisation. *Austin Journal of Nutrition and Food Sciences*
- Boutin, R. (2005). Lactose: the forgotten sugar. *Kennedy's Confection*, vol, 46-47
- Carpin, M., Bertelsen H., Bech J.K., Jeantet R., Risbo J., Schuck P. (2016). Caking of lactose: A critical review. *Trends Food Sci. Technol.* 53, 1-12
- Chandrapala, J., Wijayasinghe, R., Vasiljevic, T. (2016). Lactose crystallization as affected by presence of lactic acid and calcium in model lactose systems. *Journal of Food Engineering* 178, 181-189
- Chung, C., Yamini, S., Trumbo, P. (2012). FDA's Health Claim Review: Whey-protein Partially Hydrolyzed Infant Formula and Atopic Dermatitis. *Pediatrics* 130, 408-414
- Clark, D. (2004). Cheese whey utilization. In: Total food – Exploiting co products-minimizing waste. Norwich, UA: *Waldron K, Faulds C & Smith A (eds), Proceeding of workshop on Total Food, Institute of Food Research*, 132- 143
- De Wit J.N., (2001). Lecturer's Handbook on Whey and Whey Products. Belgium: *European Whey Products Association*
- Eliasson, A.C. (2006). Carbohydrates in Food-2nd edition, Taylor Francis Group. New York: *CRC Press*
- Elmonsef, O.A.M., Roos, H. (2007). Glass transition and crystallization behaviour of freeze-dried lactose-salt mixtures. *Food Science and Technology* 40(3), 536-543
- Erickson, B. (2017). Acid whey: Is the whey product an untapped goldmine? *C&EN-Chemical Engineering News*, 95, 26-30

Fischer, C. and Kleinschmidt, T. (2018). Synthesis of Galactooligosaccharides in Milk and Whey: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 17, 678-697

Food and Agriculture Organization Of The United Nations, Dairy production and products Milk Production (2016), Διαθέσιμο στην ηλεκτρονική διεύθυνση: <http://www.fao.org/economic/est/est-commodities/dairy/milk-and-milk-products/en/> (Τελευταία πρόσβησα 20/12/2020)

Fox, P.F. (1997). Advanced Dairy Chemistry Volume 3. Chapman & Hall, Chapter:2,3,4

Fu, S., Miao, S., Ma, X., Ding, T., Ye, X., Liu, D. (2019). Inhibition of lactose crystallisation in the presence of galacto-oligosaccharide. *Food Hydrocolloids* 88, 127-136

Gänzle, M., Haase, G., Jelen, P. (2008). Lactose: Crystallization, hydrolysis and value-added derivatives. *International Dairy Journal*, 18, 685-694

Gupta, V.K. (2000). Overview of processing and utilization of dairy by products. *Indian Dairyman*, 52, 55-59

Harper, W. (1992). Lactose and Lactose Derivatives. In Zadow W.J., Whey and Lactose Processing. *Springer*, 317-360

Hartel, R.W., Shastry, A.V. (1991). Sugar crystallization in food products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 30, 49-112

Hartel, R.W. (2001). Crystallization in Foods. Gaithersburg, MD: *Aspen Publ.*

Huppertz, T., Gazi, I. (2016). Lactose in dairy ingredients: Effect on processing and storage stability. *Journal of Dairy Science*, 99 (8), 6842-6851

Jelen, P. (2011). Whey Processing | Utilization and Products. In Fuquay J. W., Fox P. F. and Mc Sweeney P. L. H. *Encyclopaedia of Dairy Sciences*, 731-737

Jelen, P. and Coulter, S. T. (2006). Effects of certain salts and other whey substances on the growth of lactose crystals, *J. Food Science*, 38(7), 1186, 1973

Jane Selia Dos Reis Coimbra, J. A. T. (2009). Engineering Aspects of Milk and Dairy Products, *CRC Press*

Johnson, J.M., Conforti, F.D. (2003). *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, 3472

Kellam, S. "Lactose Company of New Zealand Ltd". III-Dairy-F-Lactose-7 <https://nzic.org.nz/app/uploads/2017/10/3F.pdf> (Τελευταία πρόσβαση 23/12/2020)

Killer, M., E., Luginbuhl, L., Lang, O., Wuhl, F., Wyss, A., Lebek, G. (2012). Lactitol and Lactulose An In Vivo and In Vitro Comparison of their Effects on the Human Intestinal

Flora. University of Bern, Bern, Switzerland: Institute for Hygiene and Medical Microbiology,

Levenson, D.A., Hartel, R.W. (2005). Nucleation of amorphous sucrose-corn syrup mixtures. *Journal of Food Engineering*, 69, 9–15

Listiohadi, Y., Hourigan J.A., Sleigh R.W., Steele R.J. (2009). Thermal analysis of amorphous lactose and α -lactose monohydrate. *Dairy Sci. Technol.*, 89, 43–67

Lopes, A., Hikichi Eda, S., Andrade, R., Amorim, J., Duarte, W. (2019). New Alcoholic fermented beverages-Potentials and Challenges. Brazil: Department of Biology, Federal University of Lavras (UFLA).

Macwan, S., Dabhi, B., Parmar, S. (2016). Whey and its Utilization. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 5, 136-155

Maidannyk, V.A., Roos, Y.H. (2017). Water sorption, glass transition and “strength” of lactose- Whey protein systems. *Food Hydrocolloids* 70, 76- 87

Mazzobre, M.F., Soto, G., Aguilera, J.M., Buera, M.P. (2001). Crystallization kinetics of lactose in systems co-lyophilized with trehalose. Analysis by differential scanning calorimetry. *Food Research International*, 34, 903-911

Mazzobre, M.F., Aguilera, J.M., Buera, M.P. (2003). Microscopy and calorimetry as complementary techniques to analyze sugar crystallization from amorphous systems. *Carbohydrate Research*, 338, 541-548

McSweeney, P., Fox, P. (2009). Lactose, water, salts and vitamins. *Advanced dairy chemistry*, 3

Mimouni, A., Schuck P., Bouhallab, S. (2005). Kinetics of lactose crystallization and crystal size as monitored by refractometry and laser light scattering effect of proteins. *Le Lait* 85:253–260

Mirjana, B., Miroljub, B., Miroslav, M., Nikola, M., Sladjana, P., Kostic, A.Z. (2011), The distributions of major whey proteins in acid wheys obtained from caprine/bovine and ovine/bovine milk mixtures, *International Dairy Journal*, 21, 831-838

Mullin, J.W. (2001). Crystallization. Boston, MA: 4th ed. Butterworth-Heinemann

Nickerson, T. A. (1979). Lactose chemistry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 27, 672-677

Nickerson, T. A. and Moore, E. E. (1974). Factors influencing lactose crystallization, *J. Dairy Sci.*, 57(11), 1315.

Nishanthi, M., Vasiljevic, T., Chandrapala J. (2017). Properties of whey proteins obtained from different whey streams. *International Dairy Journal*, 66, 76-83

- Papademas, P., Kotsaki, P. (2020). Technological Utilization of Whey towards Sustainable Exploitation. *Advances in dairy Research*
- Renner, E., Abd El-Salam, M.H. (1991). Ultrafiltration of whey. In *Application of Ultrafiltration in the Dairy Industry*, 217–314. New York: Elsevier Science
- Román A., Wang, J., Csanádi, J., Hodúr, C., Vatai, G. (2009). Partial Demineralization and Concentration of Acid Whey by Nanofiltration Combined with Diafiltration. *Desalination*, 241, 288-295
- Roos, Y.H. (2002). Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders. *Le Lait*, 82, 475–484
- Sangwan, V., Tomar, S.K., Singh, R.R., Singh, A.K., Ali, B. (2011). Galactooligo- saccharides: Novel Components. *Journal of Food Science*, 76, R103-111
- Schaafsma, G. (2008). Lactose and lactose derivatives as bioactive ingredients in human nutrition. *International Dairy Journal*, 18, 458-465
- Schoterman, H.C. (2007). Galacto-oligosaccharides: Properties and health aspects, 42, 494-502
- Smart, J. B., & Smith, J. M. (1991). Effect of selected compounds of the rate of α - lactose monohydrate crystallization, crystal yield and quality. *International Dairy Journal*, 1, 41-53.
- Smithers, G. W. (2015). Whey-ing up the options - Yesterday, today and tomorrow. *International Dairy Journal*, 48, 2-14
- Torres, D. P.M., Bastos, M., Goncalves Maria do Pilar, F., Teixeira, J.A., Rodrigues, L. R. (2011). *Carbohydrate Polymers* 83, 831–835
- Tsakali, E., Petrotos, K., D' Alessandaro, A., Goulas, P. (2010). A review on whey composition and the methods used for its utilization for food and pharmaceutical products. *Conference: 6th International Conference on Simulation and Modelling in the Food and Bio-Industry FOODSIM 2010*
- Tunick, M., Molina-Corral, F., Javier Molina-Corral, F., Tomasula, P., Call, J., Luchansky, J., & Gardea, A. (2008). Queso Chihuahua: manufacturing procedures, composition, protein profiles, and microbiology. *Society of Dairy Technology*, 61, 62-69
- Roos, Y., Karel, M. (1992). Crystallization of amorphous lactose. *Food Science* vol.57, Issue 3, 775-777
- Voragen, A.G.J. (1998). Technological aspects of functional food-related carbohydrates. *Trends in Food, Science and Technology*, 9, 328-335

Walstra, P., Geurts, T. J., Walstra, P., & Wouters, J. T. (2005). Dairy science and technology. *CRC press*

Wijayasinghe, R., Vasiljevic, T., Chandrapala, J. (2015). Water-lactose behavior as a function of concentration and presence of lactic acid in lactose model systems. College of Health and Biomedicine: Victoria University, Melbourne, Australia. Advanced Food Systems Research Unit,

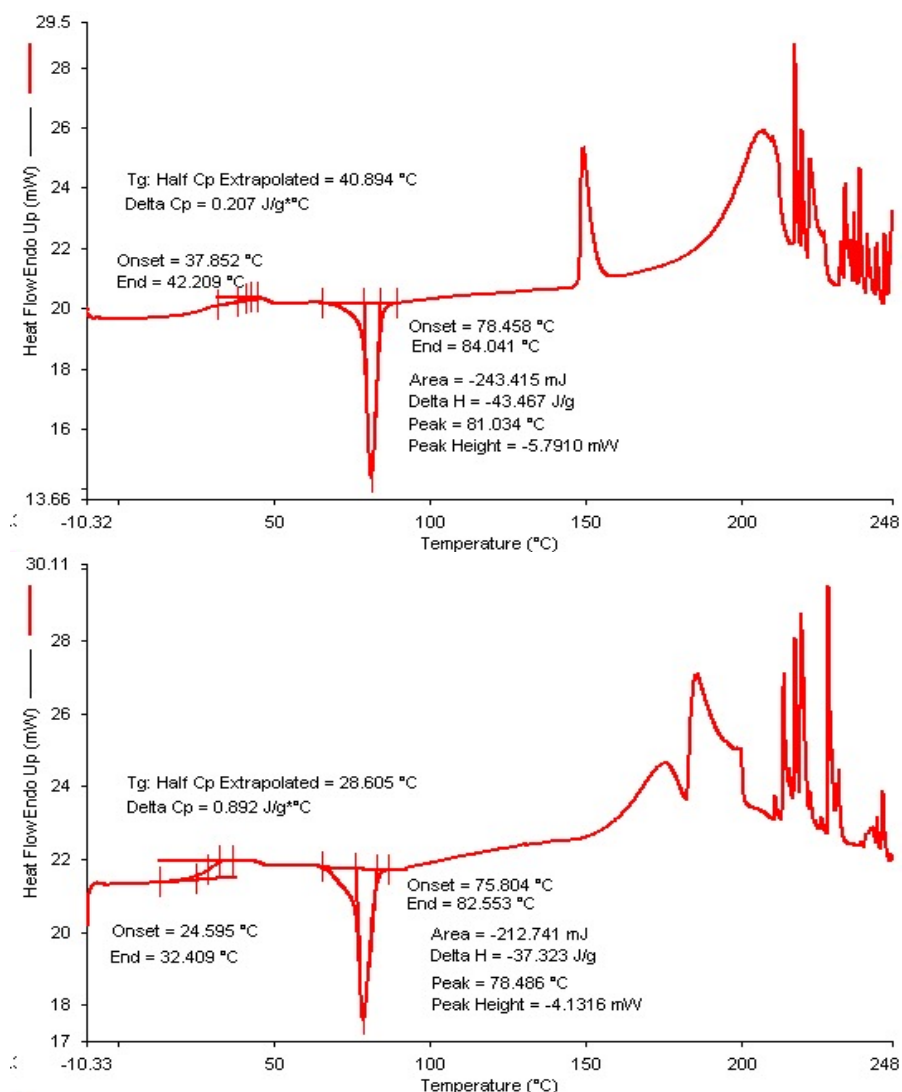
Wong, S.Y., Hartel, R.W. (2014). Crystallization in Lactose Refining-A Review. *Journal of Food Science*, 79, 257-272.

Γαλάνη Ι. Ε. (2016), Παραγωγή συστατικών υψηλής προστιθέμενης αξίας από τα απόβλητα της βιομηχανίας γιαουρτιού, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

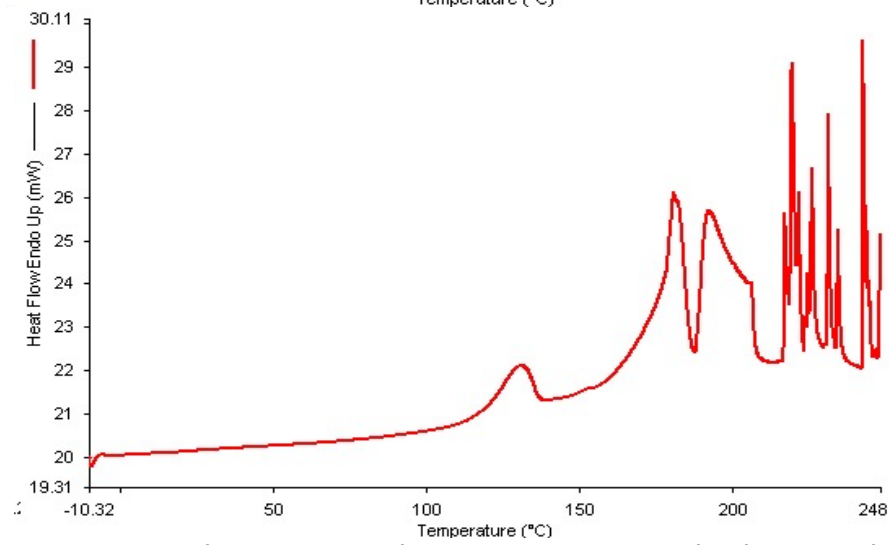
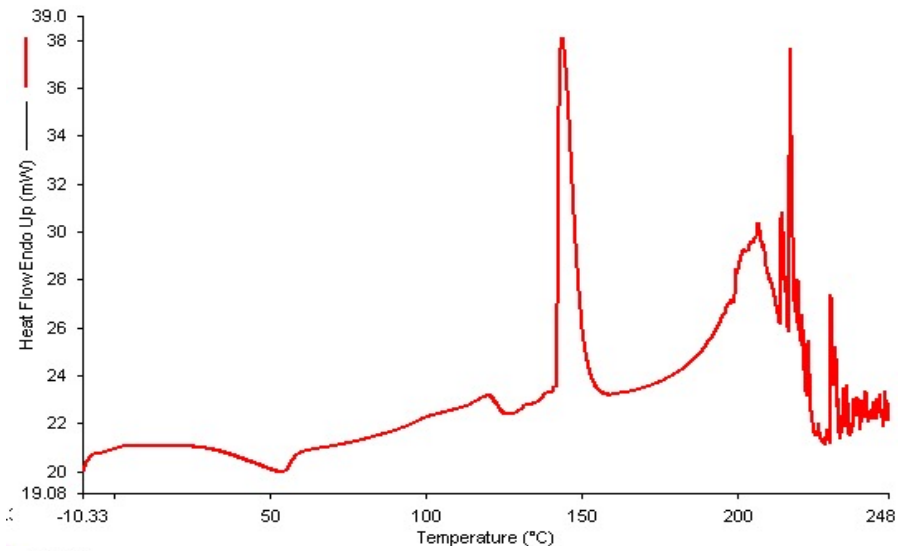
Τσίκα Ε. (2019), Αξιοποίηση όξινου ορού γιαουρτιού για παραγωγή γαλακτοολιγοσακχαριτών με χρήση βιοκαταλυτών, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Παράρτημα

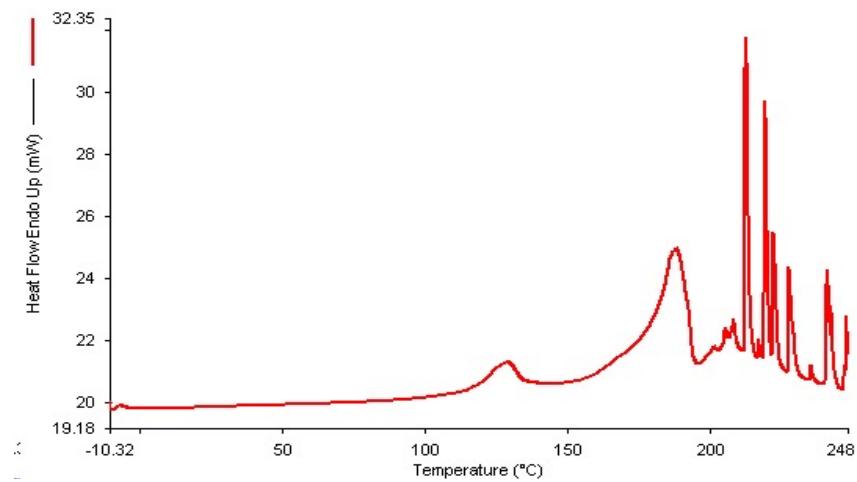
Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης.

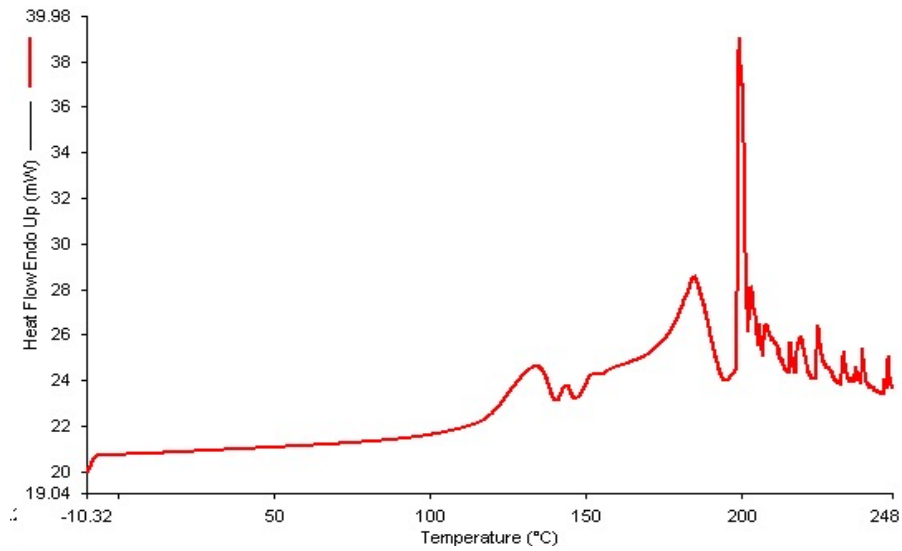


Διάγραμμα 88: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,23 (2,4 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).

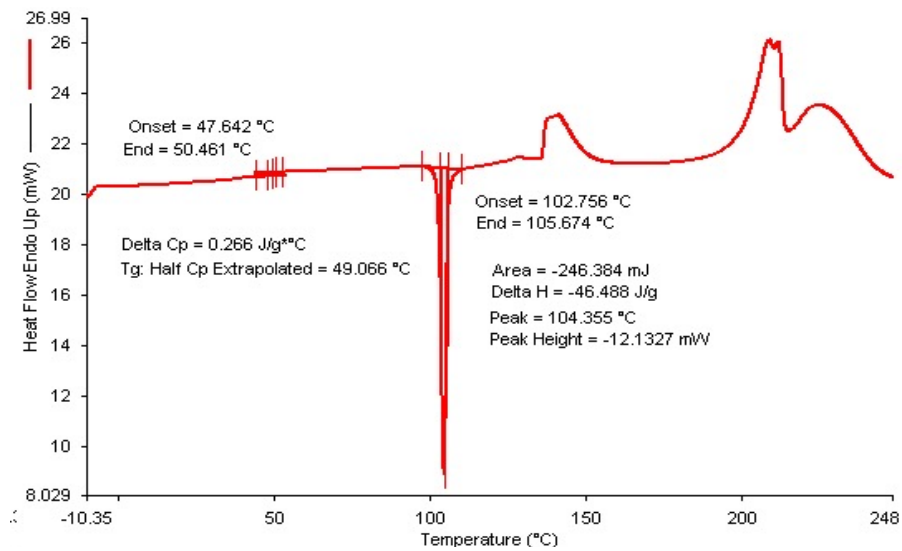


Διάγραμμα 89: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,43 (2,4 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).

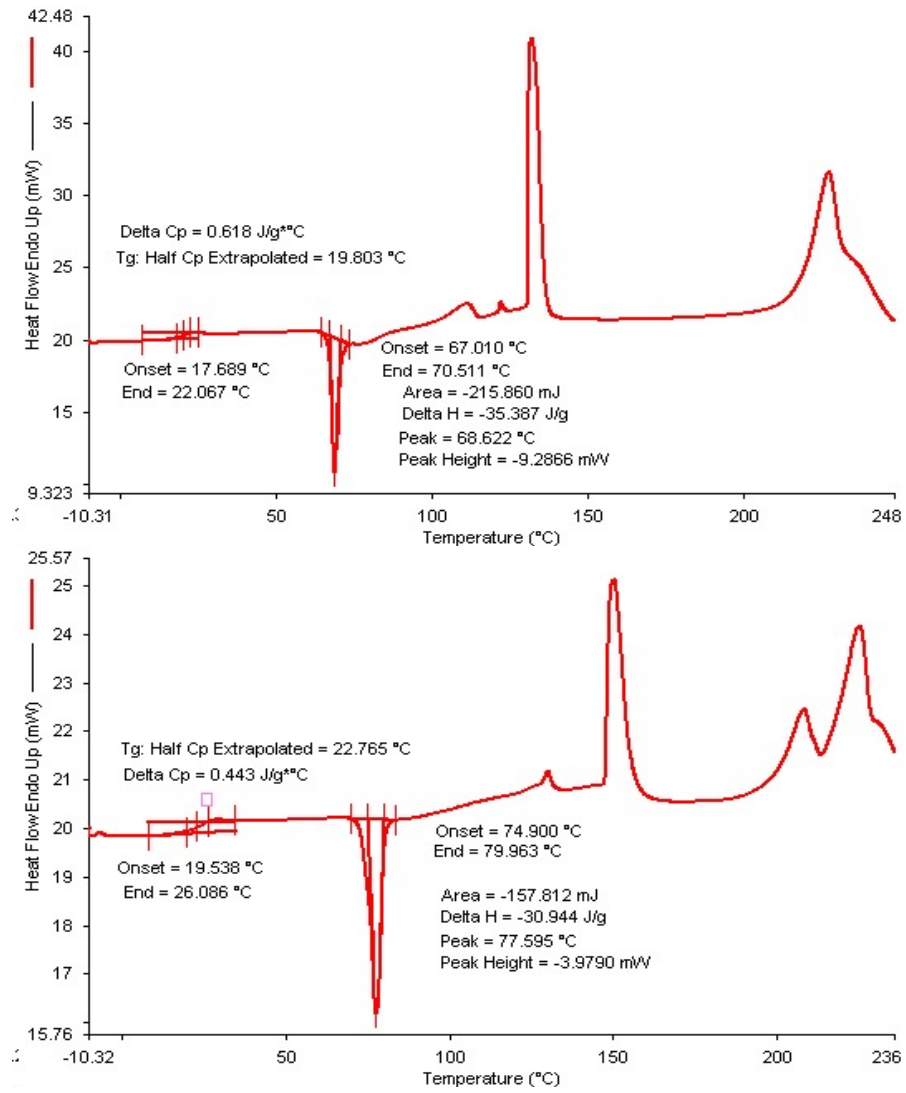




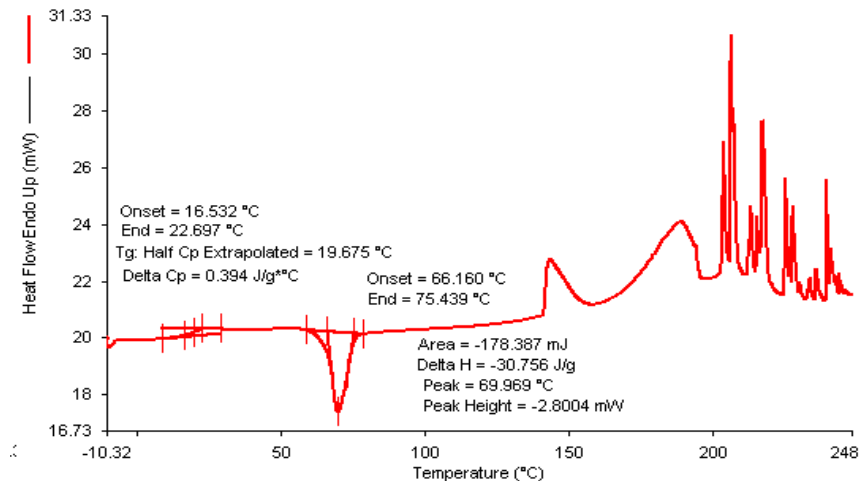
Διάγραμμα 90: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,54 (2 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).



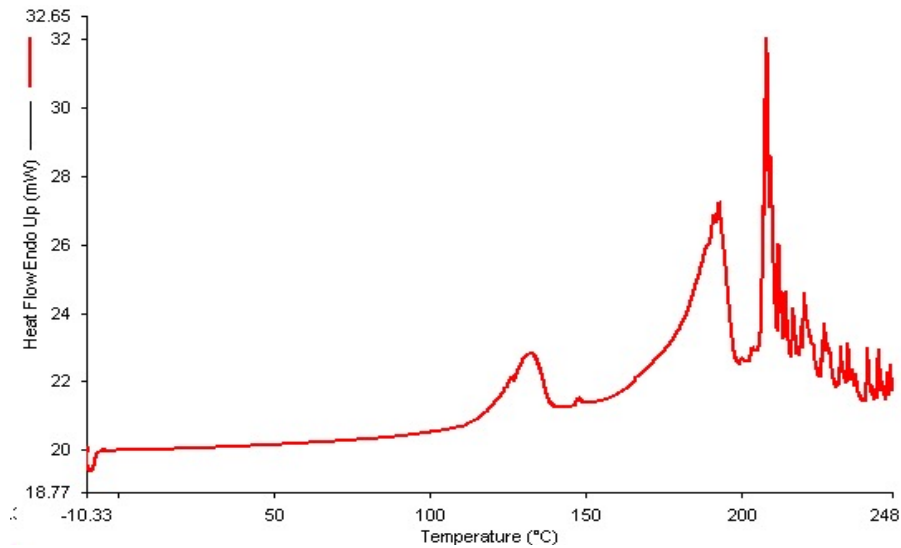
Διάγραμμα 91 : Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,23 (4 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).



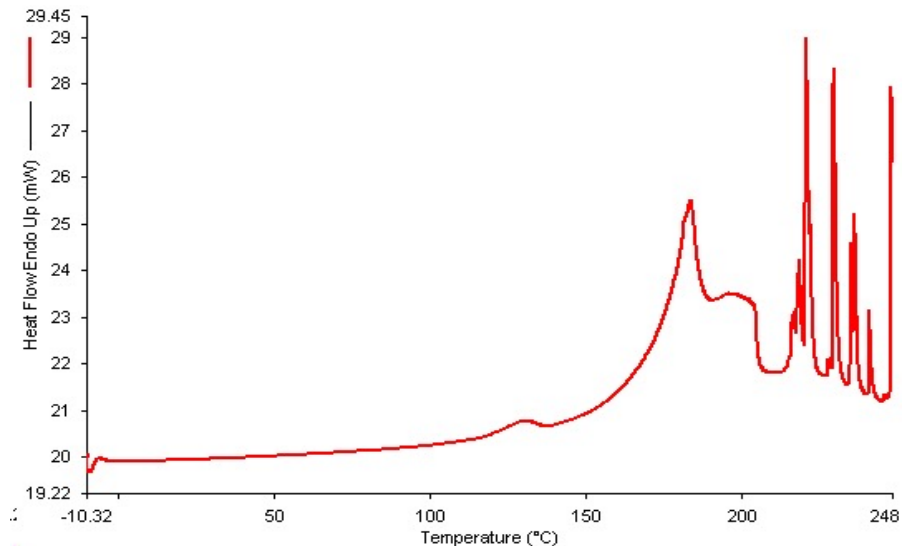
Διάγραμμα 92: Θερμογραφήματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,43 (2,4 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 20^{\circ}\text{C}$).



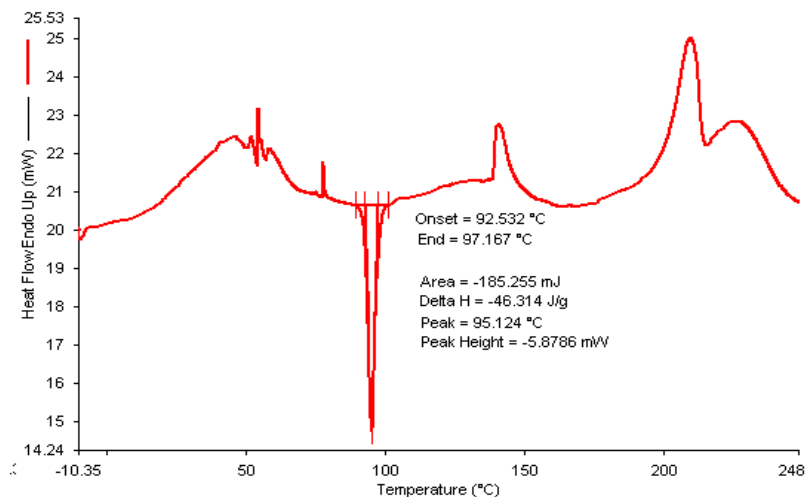
Διάγραμμα 93: Θερμογράφημα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,23 (2 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).



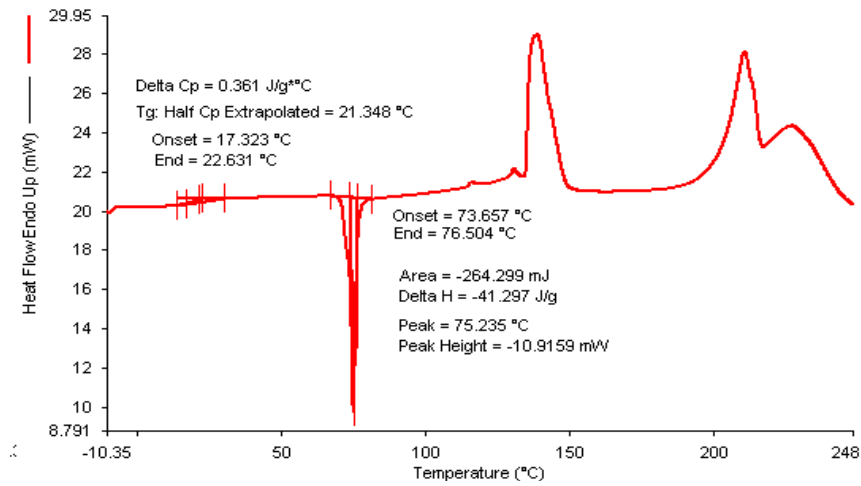
Διάγραμμα 94: Θερμογράφημα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,43 (2 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).



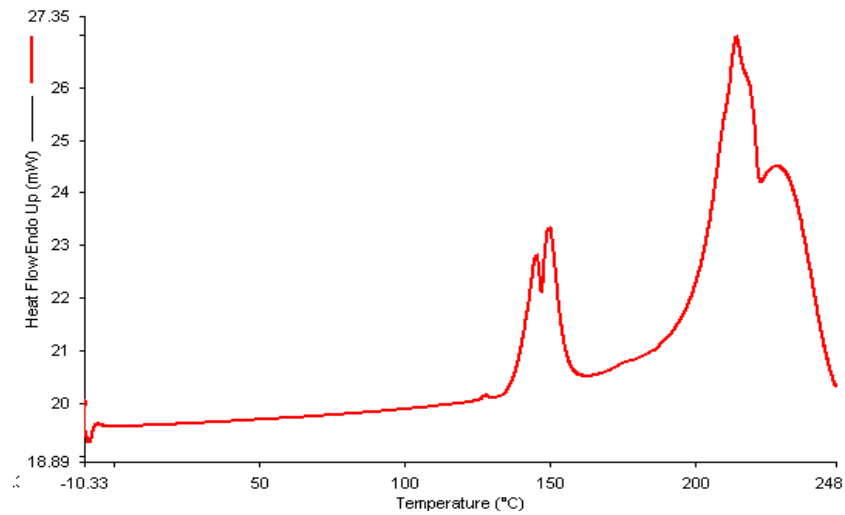
Διάγραμμα 95: Διάγραμμα για λακτόζη- 10% w/w γαλακτικό οξύ σε ενεργότητα 0,54 (2 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).



Διάγραμμα 96: Διάγραμμα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,23 (2 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).



Διάγραμμα 97: Διαγράμματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,43 (2 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).



Διάγραμμα 98: Διαγράμματα για λακτόζη- 10% w/w πρωτεΐνες ορού σε ενεργότητα 0,54 (2 d αποθήκευσης, $T_{\text{αποθήκευσης}} = 30^{\circ}\text{C}$).