



ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΓΩΓΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ, ΠΟΥ ΛΑΜΒΑΝΟΥΝ ΧΩΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΦΙΔΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΙΡΗΝΗ ΝΙΚΟΛΙΔΑΚΗ

Αθήνα, 2018



ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΓΩΓΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

Η Διδακτορική Διατριβή εξετάστηκε από την κάτωθι Επταμελή Επιτροπή:

Βάϊος Καραθάνος, Καθηγητής, Εργαστήριο Χημείας, Βιοχημείας και Φυσικοχημείας Τροφίμων, Τμήμα Επιστήμης Διαιτολογίας-Διατροφής, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο

Νικόλαος Ζόγκζας, Καθηγητής, Εργαστήριο Μηχανικής Τροφίμων, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, Σχολή Επιστημών Τροφίμων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής

Βασιλική Ευαγγελίου, Επίκουρη Καθηγήτρια, Εργαστήριο Χημείας & Ανάλυσης Τροφίμων, Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Σπυρίδων Παπαδάκης, Καθηγητής, Εργαστήριο Συσκευασίας Τροφίμων, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, Σχολή Επιστημών Τροφίμων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής

Πέτρος Ταούκης, Καθηγητής, Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Ιωάννα Μαντάλα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Εργαστήριο Μηχανικής Τροφίμων, Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Αντωνία Χίου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Εργαστήριο Χημείας, Βιοχημείας και Φυσικοχημείας Τροφίμων, Τμήμα Επιστήμης Διαιτολογίας-Διατροφής, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το τμήμα Επιστήμης
Διαιτολογίας – Διατροφής του Χαροκοπείου Πανεπιστημίου
δεν υποδηλώνει και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα.

Μέρος της παρούσας διδακτορικής διατριβής, χρηματοδοτήθηκε μέσω των δράσεων: "ΑΡΧΙΜΗΔΗΣ ΙΙΙ- Ενίσχυση Ερευνητικών Ομάδων στα ΤΕΙ" υπό το Επιχειρησιακό πρόγραμμα Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση του Υπουργείου Παιδείας & Θρησκευμάτων, με τη συγχρηματοδότηση του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου (ΕΚΤ) και "ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ" υπό τα Επιχειρησιακά προγράμματα Ανταγωνιστικότητα & Επιχειρηματικότητα και Περιφερειών σε Μετάβαση (ΕΣΠΑ 2007-2013).

Η Ειρήνη Νικολιδάκη δηλώνω υπεύθυνα ότι:

- 1)** Είμαι ο κάτοχος των πνευματικών δικαιωμάτων της πρωτότυπης αυτής εργασίας και από όσο γνωρίζω η εργασία μου δε συκοφαντεί πρόσωπα, ούτε προσβάλλει τα πνευματικά δικαιώματα τρίτων.

- 2)** Αποδέχομαι ότι η ΒΚΠ μπορεί, χωρίς να αλλάξει το περιεχόμενο της εργασίας μου, να τη διαθέσει σε ηλεκτρονική μορφή μέσα από τη ψηφιακή Βιβλιοθήκη της, να την αντιγράψει σε οποιοδήποτε μέσο ή/και σε οποιοδήποτε μορφότυπο καθώς και να κρατά περισσότερα από ένα αντίγραφα για λόγους συντήρησης και ασφάλειας.

"στους δικούς μου"

«Το πιο σημαντικό και ίσως δυσκολότερο επίτευγμα είναι το να παραμείνεις "άνθρωπος"»

E.K.N.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας – Βιοχημείας – Φυσικοχημείας Τροφίμων του Τμήματος Επιστήμης Διαιτολογίας – Διατροφής του Χαροκοπέιου Πανεπιστημίου σε συνεργασία με το Εργαστήριο Μηχανικής Τροφίμων του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής και το Εργαστήριο Μηχανικής Τροφίμων, Επεξεργασίας & Συντήρησης Γεωργικών Προϊόντων του Γεωπονικού Πανεπιστημίου. Η διατριβή μου υποστηρίχθηκε οικονομικά από τα ερευνητικά έργα με τίτλους «Παραγωγή και μελέτη ιδιοτήτων νέων τροφίμων από παραπροϊόντα πάστας ξηρών φρούτων» της πράξης «ΑΡΧΙΜΗΔΗΣ ΙΙΙ – Ενίσχυση Ερευνητικών Ομάδων στο ΤΕΙ Αθήνας» και «Παχυσαρκία και μεταβολικό σύνδρομο: διατροφική παρέμβαση με Κορινθιακή σταφίδα σε λιπώδη διήθηση του ήπατος (NAFLD/NASH) –Διερεύνηση μοριακών μηχανισμών δράσης» με φορέα χρηματοδότησης το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Ανταγωνιστικότητα & Επιχειρηματικότητα (ΕΣΠΑ 2007- 2013). Η επιτυχής έκβαση της συγκεκριμένης μελέτης ήταν το αποτέλεσμα της παραγωγικής συνεργασίας και ηθικής υποστήριξης ανθρώπων, τους οποίους οφείλω να ευχαριστήσω.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον επιβλέποντα Καθηγητή κο Βάιο Καραθάνο, για την αμέριστη υποστήριξη και εμπιστοσύνη του προς το πρόσωπο μου και την ιδιαίτερα ανθρώπινη διαπροσωπική σχέση που αναπτύχθηκε στο πλαίσιο της συνεργασίας μας. Επίσης, τον ευχαριστώ θερμά για την διακριτικότητα που επέδειξε κατά την επίβλεψη της διδακτορικής διατριβής μου, με σκοπό την ενίσχυση της ανάληψης πρωτοβουλιών και ευθυνών εκ μέρους μου ενώ ταυτόχρονα με συμβούλευε και με καθοδηγούσε συνεχώς προς τη σωστή κατεύθυνση.

Η παρούσα διατριβή δεν θα μπορούσε να είχε υλοποιηθεί χωρίς την ειδικής βαρύτητας συμβολή του Καθηγητή κου Νικόλαου Ζόγκζα, με τον οποίο συνεργαστήκαμε άριστα και αποδοτικά καθ' όλη τη διάρκεια της. Τον ευχαριστώ ολόψυχα για τον πολύτιμο χρόνο που μου αφιέρωσε αδιαμαρτύρητα, μεταδίδοντας μου γνώση και ηθικές αξίες καθώς και συνολικά για τον καταλυτικό του ρόλο στην επιτυχή περάτωση της διατριβής αυτής, μέσω της στενής παρακολούθησης της εξέλιξής της.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια κα Βασιλική Ευαγγελίου, μέλος της τριμελούς επιτροπής μου, για τις εύστοχες παρατηρήσεις της τόσο στον αρχικό πειραματικό σχεδιασμό όσο και κατά τη διόρθωση της εν λόγω διατριβής.

Ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει στις Αναπληρώτριες Καθηγήτριες κα Αντωνία Χίου και κα Ιωάννα Μαντάλα και στον Καθηγητή κο Σπυρίδων Παπαδάκη για την άψογη συνεργασία και την εκμάθηση κρίσιμων αναλυτικών τεχνικών για την υλοποίηση του έργου καθώς και για τις αξιόλογες συμβουλές τους, τόσο σε επιστημονικό όσο και προσωπικό επίπεδο.

Επίσης, ευχαριστώ τον Καθηγητή κο Πέτρο Ταούκη για την τιμή που μου έκανε να συμμετέχει στην επταμελή επιτροπή αξιολόγησης της διδακτορικής διατριβής μου.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στον Επίκουρο Καθηγητή κο Ευθύμιο Παπαστεργιάδη του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του ΑΤΕΙΘ και στον Καθηγητή κο Σεραφείμ Μπακάλη του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου του Birmingham για την εποικοδομητική συνεργασία μας. Δεν θα πρέπει να παραλείψω να ευχαριστήσω τις Διδάκτορες κα Ανδριάννα Λάζου και κα Στέλλα Πρωτονοταρίου καθώς και τις μεταπτυχιακές φοιτήτριες κα Γεωργία Σκούμπη, κα Αναστασία Γκέκα και κα Μαρία Βογιατζάκη, για την άρτια συνεργασία κατά την από κοινού περάτωση μέρους της πειραματικής διαδικασίας. Ευχαριστώ οφείλω και στο μέλος ΕΤΕΠ του Εργαστηρίου Μηχανικής Τροφίμων του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής κο Δημήτρη Μπίκα για την φιλόξενη και φιλική διάθεση του και την πολύτιμη βοήθεια του, όπου αυτή χρειαζόταν. Επίσης, από το εργαστήριο Χημείας-Βιοχημείας-Φυσικοχημείας Τροφίμων θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κο Νικόλαο Καλογερόπουλο και το μέλος ΕΔΙΠ κα Αμαλία Γιάννη όπως και τους διδάκτορες κο Παναγιώτη Κανέλλο, κο Παναγιώτη Ηγουμενίδη, κα Αγγελική Κατσαρού, κα Αριστέα Γκιοξάρη, κο Ιωάννη Γιογιό και κα Δήμητρα Κογιάννου για τις ενδιαφέρουσες και ευχάριστες εμπειρίες που μοιραστήκαμε στο εργαστήριο.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στο μέλος ΕΤΕΠ κα Μαργαρίτα Χρηστέα και στις υποψήφιες διδάκτορες κα Ειρήνη Παναγοπούλου και κα Ευγενία Νικολάου για την σημαντική συμμετοχή τους στην εκτέλεση μέρους των πειραμάτων μου, την ουσιαστική στήριξη τους, ιδιαίτερα στις δύσκολες στιγμές, αλλά πάνω από όλα για την φιλία τους.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ από όλα, ανήκει δικαιωματικά στους γονείς μου και στα αδέρφια μου και κυρίως στον σύζυγο μου, που στάθηκαν αβίαστα και ανελλιπώς στο πλευρό μου, ενθαρρύνοντας και υποστηρίζοντας με κάθε μέσο την προσπάθεια αυτή, με απεριόριστη και άνευ όρων αγάπη, υπομονή και κατανόηση.

Καταλήγοντας, ελπίζω το παρόν σύγγραμμα να αποτελέσει αφορμή έμπνευσης για την κόρη μου και να της θυμίζει, αυτό που με δίδαξε η μητέρα μου, ότι όσο δύσκολη και αν είναι η διαδρομή θα πρέπει να τολμά να τη διανύσει.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Η ΜΑΥΡΗ ΚΟΡΙΝΘΙΑΚΗ ΣΤΑΦΙΔΑ.....	1
1.1. Εισαγωγή.....	1
1.2 Χημική σύσταση σταφίδας.....	1
1.2.1 Σάκχαρα της σταφίδας.....	3
1.2.2 Πολυμορφισμός - Διαλυτότητα – Κρυσταλλικές μορφές σακχάρων.....	3
1.3. Ευεργετικές δράσεις της μαύρης κορινθιακής σταφίδας στην υγεία ..	6
1.4. Φυσικοχημικές μεταβολές της σταφίδας κατά την επεξεργασία και αποθήκευση.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗ	10
2.1 Εισαγωγή.....	10
2.2 Άμορφη κατάσταση	10
2.3 Το φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης	13
2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης	15
2.5 Πλαστικοποιητές.....	17
2.6 Επίδραση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης στις φυσικοχημικές μεταβολές των τροφίμων.....	20
2.7 Μοντέλα πρόβλεψης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ	25
3.1 Εισαγωγή.....	25
3.2 Πυρηνογένεση	26
3.2.1 Ο χρόνος επαγωγής	28
3.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την πυρηνογένεση	30
3.3 Κρυσταλλική ανάπτυξη.....	32
3.3.1 Παράγοντες που επιδρούν στο ρυθμό της κρυσταλλικής ανάπτυξης	33
3.3.2 Επίδραση του βαθμού υπερκορεσμού στο ρυθμό κρυστάλλωσης	33
3.3.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό κρυστάλλωσης	34
3.3.4 Επίδραση της υγρασίας στο ρυθμό κρυστάλλωσης	36
3.3.5 Επίδραση των προσμίξεων στο ρυθμό κρυστάλλωσης	38
3.4 Κινητική της κρυστάλλωσης	40
3.4.1. Το μοντέλο WLF	40
3.4.2. Η εξίσωση Avrami	41
3.4.3. Η θεωρία του ενεργοποιημένου ρυθμού (activated rate theory-ART).....	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ.....	45

4.1 Εισαγωγή.....	45
4.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	45
4.2.1 Μέτρηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης	48
4.2.2 Μέτρηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης	50
4.3 Σταθμικές αναλύσεις- Ισόθερμη ρόφησης.....	53
4.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	57
4.5 Μέθοδος περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD)	57
4.6 Ρεολογία.....	59
4.6.1 Ιξώδες.....	60
4.6.2. Νευτώνεια και μη Νευτώνεια ρευστά	60
4.6.3 Ιξωδοελαστικότητα	62
4.6.4 Παράγοντες που επιδρούν στο ιξώδες	63
4.6.5 Τύποι ρεολογικών δοκιμών	67
4.6.6 Προσδιορισμός ρεολογικών παραμέτρων	68
4.7 Ανάλυση υφής	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΙΟΤΙΚΗΣ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗΣ ΤΗΣ ΣΤΑΦΙΔΑΣ	
ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ	74
5.1 Εισαγωγή.....	74
5.2 Ποιοτική υποβάθμιση των τροφίμων.....	75
5.3 Μικροβιακή αλλοίωση των τροφίμων	75
5.4 Μεταβολή του χρώματος	77
5.5 Οργανοληπτικός έλεγχος.....	80
5.5.1 Μέθοδοι οργανοληπτικού ελέγχου.....	80
5.5.2 Οργάνωση οργανοληπτικών δοκιμών	82
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	83
6.1 Σκοπός της διδακτορικής διατριβής.....	83
6.2 Χημική ανάλυση σταφίδας.....	84
6.2.1 Προσδιορισμός Μακροσυστατικών Σταφίδας	84
6.2.2 Βελτιστοποίηση Εκχύλισης Σακχάρων	85
6.2.3 Επικύρωση μεθόδου ανάλυσης σακχάρων.....	85
6.2.4 Εκχύλιση και ανάλυση των σακχάρων της σταφίδας	87
6.3 Παραγωγή δειγμάτων σταφιδόπαστας, πρότυπων μιγμάτων	
σακχάρων-φυτικών ινών και εκχυλιζόμενων σακχάρων σταφίδας	87
6.3.1 Παραγωγή δειγμάτων σταφιδόπαστας με ή χωρίς προσθήκη	
πλαστικοποιητή.....	88
6.3.2 Παραγωγή λυοφιλιωμένων δειγμάτων μίγματος πρότυπων	
σακχάρων και φυτικών ινών, καθώς και εκχυλισμένων σακχάρων και	
σταφίδας (δείγμα αναφοράς)	89
6.4 Ανάπτυξη μπισκότων με ή χωρίς υποκατάσταση της προστιθέμενης	
ζάχαρης από σταφιδόπαστα	90

6.5 Μελέτη της κρυστάλλωσης και της υαλώδους μετάπτωσης με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	92
6.6 Μελέτη της κρυστάλλωσης με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	93
6.7 Μελέτη της κρυστάλλωσης με Περίθλαση ακτινών-Χ (XRD).....	94
6.8 Μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων της σταφιδόπαστας.....	94
6.8.1 Μοντελοποίηση των Ρεολογικών Ιδιοτήτων.....	95
6.8.2 Εφαρμογή του κανόνα Cox-Merz.....	96
6.9 Διερεύνηση των μηχανικών ιδιοτήτων της σταφιδόπαστας και των προϊόντων αρτοποιίας (μπισκότων) με βάση τη σταφιδόπαστα, με Ανάλυση Προφίλ Υφής (TPA).....	96
6.10 Αξιολόγηση του χρώματος της σταφιδόπαστας, ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων καστανώσης.....	97
6.11 Διερεύνηση της υποβάθμισης της αντιοξειδωτικής ικανότητας της σταφιδόπαστας, με χρήση της μεθόδου DPPH.....	98
6.12 Μελέτη της αναγωγικής ικανότητας της σταφιδόπαστας, με χρήση της μεθόδου FRAP.....	99
6.13 Μελέτη της μικροβιακής αλλοίωσης της σταφιδόπαστας.....	100
6.14 Αξιολόγηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών και δομικών ιδιοτήτων των προϊόντων αρτοποιίας (μπισκότων) με βάση τη σταφιδόπαστα, κατά την αποθήκευση.....	101
6.15 Οργανοληπτικός έλεγχος για την αξιολόγηση των δειγμάτων σταφιδόπαστας και των προϊόντων αρτοποιίας (μπισκότων) με βάση τη σταφιδόπαστα.....	105
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ.....	107
7.1 Χημική ανάλυση της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας.....	107
7.1.1 Προσδιορισμός και αξιολόγηση μακροσυστατικών.....	107
7.1.2 Ανάλυση των δομικών σακχάρων.....	109
7.2 Μελέτη των μεταβολών στις φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων πάστας από μαύρη Κορινθιακή σταφίδα.....	122
7.2.1 Μέτρηση της υγρασίας και ενεργότητας νερού.....	123
7.2.2 Μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων L^* , a^* και b^*	126
7.3 Διερεύνηση των ρεολογικών ιδιοτήτων συναρτήσει της προσθήκης πλαστικοποιητή, της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης.....	127
7.3.1 Αξιολόγηση των ρεολογικών ιδιοτήτων με μετρήσεις διάτμησης υπό σταθερή κατάσταση (steady state).....	127
7.3.2 Μοντελοποίηση του ιξώδους.....	131

7.3.3 Μοντελοποίηση της συνδυαστικής επίδρασης της συγκέντρωσης πλαστικοποιητή, της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης στο ιξώδες	135
7.3.4 Μελέτη της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς.....	138
7.3.5 Μοντελοποίηση των ιξωδοελαστικών παραμέτρων	141
7.3.6 Επίδραση της θερμοκρασίας επεξεργασίας στις ιξωδοελαστικές παράμετρους	144
7.3.7 Εφαρμογή του κανόνα Cox-Merz στα πειραματικά αποτελέσματα	149
7.4 Διερεύνηση των μεταβολών των μηχανικών ιδιοτήτων	150
7.4.1 Μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων.....	150
7.5 Μελέτη θερμικών ιδιοτήτων των δειγμάτων σταφιδόπαστας και μιγμάτων πρότυπων σακχάρων	161
7.5.1 Μελέτη της θερμοκρασίας και ενθαλπία τήξης (T_m και ΔH_m) και της θερμοκρασίας και ειδικής θερμότητας της υαλώδους μεταπτώσεως (T_g και ΔC_p) των λυοφιλιωμένων δειγμάτων σταφιδόπαστας.....	162
7.5.2 Διερεύνηση της επίδρασης της σύστασης των σακχάρων και της προσθήκης φυτικών ινών στην κρυστάλλωση και στην υαλώδη μετάπτωση	170
7.6 Διερεύνηση της Κρυστάλλωσης με Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD) ..	176
7.7 Οπτική παρατήρηση των κρυστάλλων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	182
7.8 Μελέτη της ποιοτικής υποβάθμισης των δειγμάτων σταφιδόπαστας κατά την αποθήκευση	185
7.8.1 Οργανοληπτική αξιολόγηση	185
7.8.2 Μικροβιολογικός έλεγχος.....	190
7.8.3 Μελέτη της υποβάθμισης της αντιοξειδωτικής ικανότητας	192
7.9 Ανάπτυξη και σχεδιασμός αρτοσκευασμάτων με βάση τη σταφιδόπαστα	195
7.9.1 Προσδιορισμός των δομικών ιδιοτήτων των μπισκότων	195
7.9.2 Μελέτη της μεταβολής της υγρασίας, της ενεργότητας νερού, του χρώματος και του αριθμού υπεροξειδίων, κατά την αποθήκευση των μπισκότων	196
7.9.3 Μελέτη της μεταβολής των μηχανικών ιδιοτήτων των μπισκότων, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης	202
7.9.4 Προσδιορισμός ισόθερμων ρόφησης.....	205
7.9.5 Αξιολόγηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των μπισκότων	208
7.10 Συνοπτική συζήτηση αποτελεσμάτων.....	213

<i>7.11 Συμπεράσματα-Προτάσεις μελλοντικής έρευνας</i>	221
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	223
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	254

Περίληψη στα Ελληνικά

Τα αποξηραμένα φρούτα αποτελούν μια άριστη διατροφική επιλογή δεδομένης τόσο της υψηλής περιεκτικότητας τους σε βιοδραστικά συστατικά όσο και της εύκολης ένταξής τους στο καθημερινό διαιτολόγιο. Ειδικότερα, η Κορινθιακή σταφίδα ερυθρής ποικιλίας αμπέλου (*Vitis vinifera* var. *Apyrena*) αποτελεί ένα εγχώριο προϊόν με σημαντική θρεπτική αξία που χαρακτηρίζεται από μέτριο γλυκαιμικό δείκτη, παρά την υψηλή περιεκτικότητά της σε υδατάνθρακες. Ωστόσο, κατά την επεξεργασία και αποθήκευση της Κορινθιακής σταφίδας λαμβάνουν χώρα μια σειρά φυσικοχημικών διεργασιών που αποτελούν εν δυνάμει παράγοντες που τείνουν να υποβαθμίσουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της. Δεδομένης της υψηλής περιεκτικότητάς της σε σάκχαρα, η κρυστάλλωσή τους αποτελεί ένα φυσικοχημικό φαινόμενο που ευθύνεται για τη σημαντική υποβάθμιση της ποιότητάς της και χρήζει διερεύνησης. Επιπρόσθετα, η περιστασιακή εμπυρηνία της αποτελεί ανεπιθύμητο οργανοληπτικό χαρακτηριστικό και μειώνει σε σημαντικό βαθμό την ανταγωνιστικότητά της, απέναντι σε άλλες ποικιλίες. Ως εναλλακτική λύση της χρήσης των εμπύρηνων σταφίδων προτείνεται η ανάπτυξη νέων προϊόντων που θα σχεδιασθούν με βάση την πάστα σταφίδας.

Σκοπό της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτέλεσε αρχικά η χημική ανάλυση του προϊόντος αναφορικά με τα μακροσυστατικά του και κυρίως η σύστασή του σε απλά σάκχαρα. Επιπλέον, η συγκεκριμένη έρευνα επικεντρώθηκε στην διερεύνηση των φυσικοχημικών, ρεολογικών, μηχανικών, θερμικών και οργανοληπτικών ιδιοτήτων της σταφίδας και των προϊόντων της, όπως η σταφιδόπαστα, καθώς και των μεταβολών που υφίστανται αυτές κατά την παρατεταμένη αποθήκευση, οι οποίες συσχετίστηκαν άμεσα με το φαινόμενο της κρυστάλλωσης. Τέλος, επιπρόσθετο σκοπό της μελέτης αποτέλεσε η αναβάθμιση της αξίας της Κορινθιακής σταφίδας, μέσω του σχεδιασμού και της ανάπτυξης ενός λειτουργικού προϊόντος αρτοποιίας και συγκεκριμένα μπισκότου με σταφιδόπαστα, η οποία χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο συστατικό για μερική ή πλήρη υποκατάσταση της ζάχαρης.

Ο πρώτος κύκλος πειραμάτων περιελάμβανε την ανάλυση δειγμάτων σταφίδας που παραλήφθηκαν επί τρία συναπτά έτη συγκομιδής και αξιολογήθηκε τόσο η

επίδραση των συνθηκών καλλιέργειας, όπως το υψόμετρο, η περιοχή και το έτος συγκομιδής, όσο και η μέθοδος ξήρανσης (σε ήλιο ή υπό σκιά) στα περιεχόμενα μακρο-συστατικά και απλά σάκχαρα. Τα μακρο-συστατικά φάνηκε να επηρεάζονται σημαντικά από το έτος συγκομιδής, σε αντίθεση με το υψόμετρο καλλιέργειας. Για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των απλών σακχάρων αναπτύχθηκε και επικυρώθηκε μία in house μέθοδος με χρήση της Υγρής Χρωματογραφίας με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (HPLC-RI). Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε στη συνέχεια στα προαναφερθέντα δείγματα Κορινθιακής σταφίδας, όπου βρέθηκε ότι η φρουκτόζη και η γλυκόζη αποτελούν τα δομικά σάκχαρα της σταφίδας (αναλογία 1:1) ενώ σε αμελητέες ποσότητες απαντώνται επίσης η σακχαρόζη και η μαλτόζη.

Ο δεύτερος κύκλος πειραμάτων αποσκοπούσε στη διερεύνηση της ποιοτικής υποβάθμισης της σταφίδας μέσω της μελέτης των φυσικοχημικών (υγρασία, ενεργότητα νερού και χρωματικές παράμετροι L^* , a^* και b^*), μηχανικών (σκληρότητα, συνεκτικότητα κ.ά.), ρεολογικών [φαινόμενο ιξώδες (η_α), συντελεστές ελαστικότητας (G') και απώλειας (G'') κ.α.], θερμικών [θερμοκρασία (T_m) και ενθαλπία (ΔH_m) τήξης και θερμοκρασία (T_g) και ειδική θερμότητα (ΔC_p) υαλώδους μετάπτωσης και οργανοληπτικών ιδιοτήτων της, συναρτήσεως του χρόνου αποθήκευσης (έως 6 μήνες), της θερμοκρασίας αποθήκευσης (15, 25 & 35°C) και της προσθήκης πλαστικοποιητή (0, 5, 10 & 15% κ.β. νερό, ή γλυκερόλη και 15% κ.β. νερό και γλυκερόλη). Δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή της υγρασίας των δειγμάτων, κατά την αποθήκευση, ενώ καταγράφηκε στατιστικά σημαντική αύξηση της ενεργότητας νερού, σε όλες τις περιπτώσεις. Επιπλέον, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στην τιμή των χρωματικών παραμέτρων, γεγονός που οδήγησε στο συμπέρασμα ότι δεν λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις αμαύρωσης κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης της σταφιδόπαστας.

Το φαινόμενο ιξώδες παρουσίασε σημαντική αύξηση ($p < 0.05$) κατά την αποθήκευση των 6 μηνών και η μεταβολή αυτή επηρεάστηκε σημαντικά τόσο από τη θερμοκρασία αποθήκευσης όσο και από το ποσοστό προσθήκης του πλαστικοποιητή. Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν επιτυχώς στο εκθετικό μοντέλο, ενώ προτάθηκε ένα επιπλέον εμπειρικό μαθηματικό μοντέλο, το οποίο περιέγραψε ικανοποιητικά τη συνδυαστική επίδραση της θερμοκρασίας, του χρόνου αποθήκευσης, και της προσθήκης πλαστικοποιητή. Ακόμη μελετήθηκαν οι

ιξωδοελαστικές ιδιότητες (G' και G'') των δειγμάτων κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, οι οποίες παρουσίασαν αξιοσημείωτη μεταβολή τόσο ως προς και τη θερμοκρασία, όσο και ως προς την προσθήκη πλαστικοποιητή, με τρόπο ανάλογο με αυτόν του ιξώδους. Τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν με επιτυχία σε μια εκθετική εξίσωση της συχνότητας ταλάντωσης.

Από τη μελέτη των θερμοφυσικών ιδιοτήτων των δειγμάτων της σταφιδόπαστας, προέκυψε ότι η θερμοκρασία και η ενθαλπία τήξης (T_m και η ΔH_m) αυξήθηκαν σημαντικά κατά την αποθήκευση διάρκειας 3 μηνών. Επιπλέον προέκυψε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας και του ποσοστού του πλαστικοποιητή, είτε νερού, είτε γλυκερόλης, συνέβαλε στη σημαντική μείωση τόσο της T_m όσο και της ΔH_m . Κατά αναλογία με τα προαναφερόμενα αποτελέσματα, οι τιμές των T_m και ΔH_m των λυοφιλιωμένων δειγμάτων σταφιδόπαστας, που αποθηκεύτηκαν για χρονικό διάστημα 6 μηνών, αυξήθηκαν σημαντικά, ενώ η ΔC_p μειώθηκε κατά τη διάρκεια της αρχικής περιόδου αποθήκευσης μέχρις ότου τελικά έφτασε σε ένα πλατό ελάχιστης τιμής, ως αποτέλεσμα της μείωσης των περιεχόμενων σακχάρων σε άμορφη κατάσταση.

Από τη διερεύνηση της επίδρασης της αναλογίας των δομικών σακχάρων και της προσθήκης φυτικών ινών (πηκτίνη και κυτταρίνη) στην κρυστάλλωση πρότυπων μιγμάτων, φάνηκε ότι η αύξηση στη συγκέντρωση της γλυκόζης έναντι της φρουκτόζης οδήγησε σε σημαντική αύξηση της ΔH_m του μίγματος, ενώ αυξανόμενη της φρουκτόζης παρατηρήθηκε το ακριβώς αντίθετο. Ακόμη, οι τιμές της ΔH_m αυξήθηκαν σημαντικά, αυξανόμενου του ποσοστού προσθήκης των φυτικών ινών, εξαρτώμενες από τον τύπο τους. Τέλος, η ΔH_m τόσο της σταφίδας όσο και των εκχυλισμένων σακχάρων της δεν εμφάνισε σημαντικές διαφορές, επιβεβαιώνοντας ότι τα περιεχόμενα σάκχαρα του τροφίμου ευθύνονται αποκλειστικά για το φαινόμενο της κρυστάλλωσης.

Από τα ληφθέντα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε λυοφιλιωμένα δείγματα σταφιδόπαστας, ταυτοποιήθηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές των κρυσταλλικών δομών που εμφανίστηκαν και αποδόθηκαν στην κρυσταλλική γλυκόζη και φρουκτόζη, ενώ τα αποτελέσματα βρέθηκαν σε συμφωνία με εκείνα της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC). Επιπλέον οι σχηματιζόμενες κρυσταλλικές δομές

παρατηρήθηκαν οπτικά με χρήση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), επιβεβαιώνοντας την εξέλιξη του φαινομένου της κρυστάλλωσης.

Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των δειγμάτων σταφιδόπαστας, ανέδειξε ότι η αύξηση του χρόνου αποθήκευσης συνετέλεσε σε σημαντική αύξηση ($p < 0.05$) της σκληρότητας, της μασητικότητας και της κολλητικότητας, καθώς και σε μείωση της συνεκτικότητας, σε όλες τις περιπτώσεις των εξεταζόμενων δειγμάτων, ειδικότερα κατά τον πρώτο μήνα αποθήκευσης, ενώ σημαντική επίδραση στην μεταβολή των προσδιορισθέντων παραμέτρων επέδειξε τόσο η θερμοκρασία αποθήκευσης, όσο και ο τύπος και η ποσότητα του προστιθέμενου πλαστικοποιητή.

Αναφορικά με τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων σταφιδόπαστας φάνηκε ότι η προσθήκη πλαστικοποιητή και η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης επηρεάζουν θετικά τη συνολική αποδοχή, η οποία βρέθηκε να συσχετίζεται ισχυρά αρνητικά με την σκληρότητα. Ακόμη, η προσθήκη πλαστικοποιητή καθώς και η θερμοκρασία αποθήκευσης δεν φάνηκε να επιδρά σημαντικά στην ολική μικροβιακή χλωρίδα (ΟΜΧ) της σταφιδόπαστας, σε αντίθεση με τον χρόνο αποθήκευσης, ο οποίος φάνηκε ότι συνετέλεσε στη μείωση του πληθυσμού των ζυμών-μυκήτων της. Επιπλέον παρατηρήθηκε μείωση της αντιοξειδωτικής ικανότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας, κυρίως κατά το αρχικό χρονικό διάστημα αποθήκευσης.

Τέλος, στον τρίτο κύκλο πειραμάτων της παρούσας διατριβής σχεδιάστηκε και αναπτύχθηκε ένα προϊόν αρτοποιίας, τύπου μπισκότου στο οποίο υποκαταστάθηκε η περιεχόμενη ζάχαρη από σταφιδόπαστα σε ποσοστό 0, 50 και 100%. Τα προϊόντα συσκευάστηκαν σε δύο διαφορετικές συσκευασίες [πολυστρωματική (laminated) και πολυπροπυλενίου (polypropylene)] και αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45°C για 3 μήνες προκειμένου να μελετηθούν οι φυσικοχημικές, θερμικές, μηχανικές και οργανοληπτικές ιδιότητες τους. Σύμφωνα με τα ληφθέντα αποτελέσματα, η αύξηση του χρόνου αποθήκευσης συνέβαλε σε μικρή αλλά στατιστικά σημαντική αύξηση του αριθμού υπεροξειδίων και μείωση της υγρασίας, ειδικότερα στα μπισκότα που αποθηκεύτηκαν στις υψηλότερες θερμοκρασίες, ανεξάρτητα από τον τύπο συσκευασίας. Ωστόσο, η μεταβολή της ενεργότητας νερού κατά την αποθήκευση των μπισκότων, δεν επέδειξε σαφή τάση μείωσης, ή αύξησης. Οι τιμές των χρωματικών παραμέτρων δεν επηρεάστηκαν σημαντικά από τον χρόνο

αποθήκευσης σε αντίθεση με τη δύναμη θραύσης (BS) που φάνηκε να μειώνεται σημαντικά. Οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης εμφάνισαν τη χαρακτηριστική υπερβολή των σακχάρων και το μοντέλο GAB προσέγγισε ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Ο βαθμός υποκατάστασης καθώς και οι συνθήκες αποθήκευσης (χρόνος & θερμοκρασία) επέδρασαν σημαντικά στις οργανοληπτικές ιδιότητες των μπισκότων, σε αντίθεση με το υλικό συσκευασίας.

Συνοψίζοντας, η ποιοτική υποβάθμιση που υφίσταται η σταφιδόπαστα κατά την αποθήκευσή της οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στην ανεπιθύμητη μεταβολή της υφής της που λαμβάνει χώρα κυρίως στο αρχικό διάστημα της αποθήκευσης και σχετίζεται άμεσα με την κρυστάλλωση των περιεχόμενων δομικών σακχάρων της (φρουκτόζη και γλυκόζη). Ωστόσο, η προσθήκη πλαστικοποιητή και η αποθήκευση υπό κατάλληλες συνθήκες φαίνεται ότι συμβάλλουν αποτελεσματικά στην παρεμπόδιση της ανεπιθύμητης αυτής διεργασίας. Περαιτέρω, η ανάπτυξη ενός νέου προϊόντος προστιθέμενης διατροφικής αξίας, όπως τα μπισκότα στα οποία η ζάχαρη υποκαταστάθηκε μερικώς ή πλήρως από τη σταφιδόπαστα, αποτελεί ένα καινοτόμο προϊόν ευρείας αποδοχής και συμβάλλει στην αναβάθμιση της αξίας της Κορινθιακής σταφίδας.

Λέξεις κλειδιά: σταφιδόπαστα, πλαστικοποιητές, απλά σάκχαρα, αποθήκευση, φυσικοχημικές μεταβολές, κρυστάλλωση σακχάρων

Abstract ή Περίληψη στα Αγγλικά

Dried fruits are an excellent option due to their high content in bioactive compounds and their easy integration into the daily diet. Especially, the Corinthian raisins (currants) (*Vitis vinifera* L., var. *Apyrena*) constitutes a domestic product with remarkable nutritional value as it contains significant amounts of dietary fibers, trace elements, vitamins, antioxidant compounds, etc. and is characterized by moderate glycaemic-index, despite its high carbohydrate content. However, during processing and storage of currants, a series of physicochemical reactions take place, which are potential factors that tend to degrade currant's quality attributes. Due to their rich sugar content, currants are susceptible to crystallization, a physicochemical phenomenon that is responsible for the significant quality degradation that occurs and requires further research. Moreover, the presence of small seeds in some berries is an undesirable sensory characteristic that significantly decreases its competitiveness, toward other varieties, in such a degree that the design and development of novel food products made from a seedless currant paste is highly suggested.

Firstly, the aim of the present doctoral thesis was the chemical characterization of currants with respect to their macro-constituents and simple sugars content. Additionally, this particular research was also focused on the study of the physicochemical, rheological, mechanical, thermal and sensory properties of currants and its products, such as currant paste, as well as the changes that they undergo during extended storage, associated directly with the phenomenon of crystallization. Secondly, an additional objective of this study was the upgrading of the value of currants, through the design and development of functional bakery products and specifically biscuits with currant paste used as a supplementary component for partial or complete substitution of sugar.

The first experimental part included the chemical analysis of currant samples obtained over three consecutive crop years and the evaluation of the effect of cultivation conditions (altitude, region and year of harvest) and the drying method used (sun or shade drying) as well, on the content of macro-constituents and simple sugars. The macro-constituents of the studied samples were shown to be significantly affected by the crop year in contrast with the cultivation altitude. An in house HPLC-RI

method was developed and validated for the simultaneous detection and quantification of simple sugars in currants. This method was subsequently applied in the aforementioned Corinthian currant samples, where it was established that fructose and glucose are the predominant sugars in equal proportion (ratio 1:1), whereas sucrose and maltose are also present in negligible amounts.

The second experimental part was focused on the study of the quality degradation of currants via the evaluation of physicochemical (moisture content, water activity and color parameters L^* , a^* & b^*), mechanical (hardness, cohesiveness, e.t.c.), rheological [viscosity (η), storage (G') and loss modulus (G'') e.t.c.] and thermal [melting temperature and enthalpy (T_m & ΔH_m), and temperature (T_g) and specific heat capacity (ΔC_p) of the glass transition] properties, as well as, of sensory changes with respect to storage time (max. 6 months) and temperature (15, 25 and 35°C) and the addition of plasticizers (0, 5, 10 & 15% water or glycerol (w/w) and 15% water and glycerol (w/w)).

During the storage period of currant paste, no significant changes in moisture content of the studied samples were observed, whereas a statistically significant increase of water activity was recorded in all cases. Moreover, no significant changes of color parameters values were also observed, which led to the conclusion that no browning reactions took place.

Viscosity, exhibited a remarkable increase ($p < 0.05$) during the storage period of 6 months and this change was considerably affected by both the storage temperature and the increasing proportion of plasticizer. The experimental data were successfully fitted to a Power law equation while an empirical mathematical model was also proposed to adequately describe the combined effect of storage temperature, time and solid concentration. The viscoelastic properties (G' and G'') of the samples were remarkably increased during storage, with the decrease of storage temperature and plasticizer's addition, in a similar way to that of viscosity and both moduli were successfully modeled as power functions of the oscillatory frequency.

From the study of the thermophysical properties of currant paste samples, it was concluded that the melting temperature (T_m) and enthalpy (ΔH_m) increased throughout a storage period of 3 months. Furthermore, it was demonstrated that the increase of the storage temperature and the added plasticizer amount (water or

glycerol) resulted in the significant decrease of both T_m and ΔH_m values. The values of T_m and ΔH_m of the lyophilized currant paste samples stored for 6 months, changed in a similar way with the aforementioned results, while ΔC_p was significantly decreased during the early storage period until it finally reached a minimum value, resulting from the decrease of the amount of sugars existing in the amorphous state.

The impact, of the predominant sugars' ratio and the addition of fibers (pectin and cellulose) of standard mixtures, on the crystallization process was also investigated. It was demonstrated that the increase in glucose concentration over fructose contributed to a significant increase in ΔH_m of the mixture, whereas the reverse effect was observed by increasing fructose concentration. Values of ΔH_m increased significantly by increasing the addition of fibers, depending on their type. Finally, the ΔH_m of both the extracted sugars and currants did not differ significantly, confirming that the sugars contained in the currants are exclusively responsible for the crystallization phenomenon. From the obtained XRD analysis charts, the identification of the characteristic peaks of the crystallized structures in currant-paste samples was attributed to crystalline glucose and fructose, which comes in compliance with the results obtained from Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements. In addition, the crystalline structures formed were visually identified using Electronic Scanning Microscopy (SEM).

The study of the mechanical properties of currant paste samples, highlighted that the increase of storage time, significantly raised ($p < 0.05$) hardness, chewiness and adhesiveness, while it had the opposite effect for cohesiveness in all cases studied, specifically in the first month of the storage period. The storage temperature, the type and the amount of the plasticizers added had a remarkable impact on the changes of the above evaluated parameters. Regarding the sensory evaluation of currant paste samples, it was shown that the addition of plasticizers and the increase of storage temperature had a positive effect on the overall acceptance, which was found to be negatively correlated with hardness. The addition of plasticizers as well as the storage temperature did not appear to considerably affect the change of Total Viable Count (TVC) in currant paste samples, in contrast with storage time, that was shown to contribute in the decrease of mold & yeasts count. Moreover, a decrease in the

antioxidant capacity of the currant paste samples was observed, mainly during the initial storage period.

In the third and final experimental part of the present thesis, a functional bakery product (biscuit), was designed and developed, by substituting sugars with currant paste at a 0% (control), 50% and 100% level. Biscuit samples were packaged in two different packaging materials (lamine and polypropylene bags) and stored at 25°, 35° & 45°C for three months, so that the physicochemical, thermal, mechanical and sensory properties would be investigated. In accordance with the obtained results, the increase of the storage time contributed in a small but statistically significant increase in the peroxide value (PV) and decrease in moisture content, independently of the packaging material. However, water activity changes, during storage, did not demonstrate a clear reduction or increase tendency. The values of color parameters L*, a* and b* were not considerably affected by the storage period in contrast to the breaking strength (BS) that was noticeably decreased. Isothermal sorption curves had the typical hyperbola of sugars and the experimental data were adequately fitted to the GAB model. The percentage of substitution and the storage conditions (time and temperature) had an important effect on the sensorial characteristics of the biscuits, independently of the packaging material.

In summary, quality degradation of currant paste during storage is almost exclusively caused by undesirable textural changes that take place mainly in the early storage period and is directly related to the crystallization of its structural sugars (fructose and glucose). However, the addition of plasticizers and the appropriate storage conditions seem to effectively inhibit these undesirable physicochemical phenomena. Furthermore, the development of a new bakery product with added nutritional value, such as biscuits where sugar is partially or completely substituted by currant paste, could constitute a novel well accepted product that upgrades the value of B grade black Corinthian raisin.

Keywords: currant paste, plasticizers, simple sugars, storage, physicochemical changes, sugars' crystallization

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1: Διάγραμμα διαλυτότητας διαφόρων σακχάρων.....	5
Εικόνα 2.1: Μεταπτώσεις φυσικών καταστάσεων των συστατικών τροφίμων.....	11
Εικόνα 2.2: Άμορφο στερεό με διακριτές κρυσταλλικές περιοχές	12
Εικόνα 3.1: Είδη πυρηνογένεσης.....	27
Εικόνα 3.2: Διάγραμμα διαλυτότητας.....	29
Εικόνα 3.3: Μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας των σωματιδίων, κατά την κρυστάλλωση	44
Εικόνα 4.1: Εσωτερική διάταξη DSC.....	46
Εικόνα 4.2: Τυπικό θερμογράφημα DSC.....	47
Εικόνα 4.3: Απεικόνιση υαλώδους μετάπτωσης και προσδιορισμός της T _g , σε θερμογράφημα DSC.....	51
Εικόνα 4.4: Τύποι ρεολογικής συμπεριφοράς	61
Εικόνα 4.5: Συμπεριφορά υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας τους.....	69
Εικόνα 4.6: Χαρακτηριστικό διάγραμμα προφίλ ανάλυσης υφής (TPA).....	71
Εικόνα 5.1: Χρωματικό διάγραμμα CIE.....	79
Εικόνα 7.1: Χρωματογράφημα πρότυπου μίγματος σακχάρων (A) και εκχυλίσματος σταφίδας (B) όπου διακρίνονται οι κορυφές των σακχάρων φρουκτόζη, γλυκόζη, σακχαρόζη και μαλτόζη σε αντίστοιχη σειρά.	115
Εικόνα 7.2: Τυπικό θερμογράφημα DSC δειγμάτων σταφιδόπαστας.....	161
Εικόνα 7.3α,β: Φάσματα περίθλασης για τη σταφιδόπαστα και το πρότυπο διάλυμα γλυκόζης (α) και για τη σταφιδόπαστα και τη σύσταση της σε D-γλυκόζη (β).....	176
Εικόνα 7.4α,β: Φάσματα περίθλασης για τη σταφιδόπαστα και το πρότυπο διάλυμα φρουκτόζης (α) και για τη σταφιδόπαστα και τη σύσταση της σε D-φρουκτόζη (β).....	177
Εικόνα 7.5: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή, μετά από αποθήκευση 3 ημερών σε 15, 25 και 35°C.....	178
Εικόνα 7.6: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σταφιδόπαστας με νερό, μετά από αποθήκευση 2 μηνών.....	179
Εικόνα 7.7: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X του δείγματος cpw15, κατά την αποθήκευση 1, 3, 14 και 120 ημερών.....	180
Εικόνα 7.8: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σταφιδόπαστας με γλυκερόλη, μετά από αποθήκευση 2 μηνών.....	180
Εικόνα 7.9: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X του δείγματος cpg10, κατά την αποθήκευση 1, 14, 42 και 120 ημερών.....	181
Εικόνα 7.10: Αντιπροσωπευτική μικροφωτογραφία SEM του μίγματος πρότυπων σακχάρων (γλυκόζη 49.2% κ.β., φρουκτόζη 49.2% κ.β., σακχαρόζη 0.7% κ.β. και μαλτόζη 1.0% κ.β.).....	183
Εικόνα 7.11: Αντιπροσωπευτική μικροφωτογραφία SEM του δείγματος σταφιδόπαστας.....	184

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 6.1: Κωδικοποίηση δειγμάτων σταφιδόπαστας.....	89
Πίνακας 6.2: Συνταγή για την ανάπτυξη μπισκότων με ή χωρίς σταφιδόπαστα.....	91
Πίνακας 7.1: Περιεκτικότητα (%) σε μακροσυστατικά της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας συναρτήσει του έτους συγκομιδής (σοδειάς) και του υψομέτρου καλλιέργειας.....	108
Πίνακας 7.2: Περιεκτικότητα (%) απλών σακχάρων της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας ως συνάρτηση της μεθόδου και χρόνου εκχύλισης και εκχυλιστικού μέσου.....	111
Πίνακας 7.3: Καμπύλες αναφοράς των υπό ανάλυση σακχάρων και όρια ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ).....	112
Πίνακας 7.4: Επαναληψιμότητα και ενδιάμεση πιστότητα των πρότυπων διαλυμάτων σακχάρων εκφρασμένες ως % σχετική τυπική απόκλιση (RSD%).....	113
Πίνακας 7.5: Περιεκτικότητα σε απλά σάκχαρα (g/100g) συναρτήσει του έτους συγκομιδής (σοδειάς) και υψομέτρου καλλιέργειας.....	116
Πίνακας 7.6: Κλιματικές συνθήκες στις περιοχές καλλιέργειας των δειγμάτων της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας κατά τη διάρκεια των τριών διαδοχικών καλλιεργητικών ετών.....	118
Πίνακας 7.7: Μέση τιμή της περιεκτικότητας (% σε ξηρή βάση) σε απλά σάκχαρα της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας συναρτήσει του έτους συγκομιδής και της μεθόδου ξήρανσης.....	121
Πίνακας 7.8: Μεταβολή της υγρασίας (X(%)) των δειγμάτων σταφιδόπαστας, συναρτήσει του χρόνου και θερμοκρασίας αποθήκευσης και της προσθήκης πλαστικοποιητή.....	124
Πίνακας 7.9: Μεταβολή της ενεργότητας νερού (a_w) των δειγμάτων σταφιδόπαστας, συναρτήσει του χρόνου και θερμοκρασίας αποθήκευσης και της προσθήκης πλαστικοποιητή.....	125
Πίνακας 7.10: Μέση τιμή των χρωματικών χαρακτήρων (L, a^*, b^*) των δειγμάτων σταφιδόπαστας κατά την αποθήκευση ενός μήνα.....	127
Πίνακας 7.11α: Παράμετροι (k και n) του εκθετικού μοντέλου και συντελεστής συσχέτισης (R^2) για τα δείγματα σταφιδόπαστας που αποθηκεύτηκαν στους 15, 25, and 35°C.....	132
Πίνακας 7.11β: Παράμετροι (k και n) του εκθετικού μοντέλου και συντελεστής συσχέτισης (R^2) για τα δείγματα σταφιδόπαστας με προσθήκη νερού ή/και γλυκερόλης.....	132
Πίνακας 7.12α: Παράμετροι του μοντέλου (k', k'', n' and n'') για το συντελεστή ελαστικότητας (G') και απώλειας (G''), για τα δείγματα σταφιδόπαστας που αποθηκεύτηκαν στους 15, 25, and 35°C, με χρήση της εκθετικής εξίσωσης της συχνότητας ταλάντωσης (Εξ. 7.6 και 7.7).....	142
Πίνακας 7.12β: Παράμετροι του μοντέλου (k', k'', n' and n'') για το συντελεστή ελαστικότητας (G') και απώλειας (G''), για τα δείγματα σταφιδόπαστας με προσθήκη νερού και νερού & γλυκερόλης, με χρήση της εκθετικής εξίσωσης της συχνότητας ταλάντωσης (Εξ. 7.6 και 7.7).....	143
Πίνακας 7.12γ: Παράμετροι του μοντέλου (k', k'', n' and n'') για το συντελεστή ελαστικότητας (G') και απώλειας (G''), για τα δείγματα σταφιδόπαστας με προσθήκη γλυκερόλης, με χρήση της εκθετικής εξίσωσης της συχνότητας ταλάντωσης (Εξ. 7.6 και 7.7).....	144

Πίνακας 7.13: Παράμετροι του εκθετικού μοντέλου (k') and (k'') ($kPa \cdot s$) των ρεολογικών συντελεστών G' και G'' της σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή αποθηκευμένη στους 15, 25, και 35°C για 180 ημέρες, μετά την θέρμανση από τους 25 στους 100°C και εκ νέου ψύξη στους 25°C.....	148
Πίνακας 7.14: Παράμετροι (β) and (α) και οι συντελεστές συσχέτισης (R^2) του τροποποιημένου κανόνα Cox-Merz στα δείγματα σταφιδόπαστας, κατά την αποθήκευση 180 ημερών.....	149
Πίνακας 7.15: Λοιπές παράμετροι υφής.....	160
Πίνακας 7.16: Επίδραση της ενεργότητας νερού (a_w) στην υγρασία και τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων.....	171
Πίνακας 7.17: Μικροβιακή χλωρίδα (ΟΜΧ και αποικίες ζυμών/μυκήτων) των δειγμάτων σταφιδόπαστας κατά την διάρκεια αποθήκευσης των 3 μηνών.....	191
Πίνακας 7.18: Μέσος όρος ασκορβικού οξέος (mg) ανά 100g των δειγμάτων σταφιδόπαστας κατά την διάρκεια αποθήκευσης των 3 μηνών.....	193
Πίνακας 7.19: Μέσος όρος των τιμών της αντιοξειδωτικής δράσης σε μολι ισοδυνάμων Trolox (TE) /100 g των δειγμάτων σταφιδόπαστας κατά την διάρκεια αποθήκευσης των 3 μηνών.....	194
Πίνακας 7.20: Δομικές ιδιότητες των μπισκότων.....	195
Πίνακας 7.21: Μέση τιμή και διακύμανση του αριθμού υπεροξειδίων (PV) (meq/Kg εκχυλισμένου λίπους) των αποθηκευμένων μπισκότων (όπου °C: θερμοκρασία αποθήκευσης και % : ποσοστό υποκατάστασης).....	201
Πίνακας 7.22: Αποτελέσματα παλινδρόμησης του προτύπου GAB για τα μπισκότα με σταφιδόπαστα (όπου T: θερμοκρασία αποθήκευσης (°C) και C% : ποσοστό υποκατάστασης).....	208

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 7.1: Διακυμάνσεις της περιεκτικότητας σε απλά σάκχαρα ανά έτος συγκομιδής συναρτήσει του υψομέτρου καλλιέργειας.....	119
Διάγραμμα 7.2: Το ιξώδες των δειγμάτων σταφιδόπαστας κατά την πρώτη ημέρα αποθήκευσης σε συνάρτηση με την προσθήκη νερού ή/και γλυκερόλης.....	128
Διάγραμμα 7.3: Μεταβολή του ιξώδους των δειγμάτων της σταφιδόπαστας σε σχέση με την προσθήκη πλαστικοποιητή, θερμοκρασία και χρόνο αποθήκευσης.....	130
Διάγραμμα 7.4: Πειραματικό και προβλεπόμενο ιξώδες συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης, καθώς επηρεάζεται από την θερμοκρασία αποθήκευσης (a) και προσθήκη νερού (b) ή γλυκερόλης (c).....	137
Διάγραμμα 7.5: Τα δυναμικά μηχανικά φάσματα των δειγμάτων σταφιδόπαστας συναρτήσει της περιεκτικότητας του πλαστικοποιητή σε 1 και 180 ημέρες αποθήκευσης: G' (a) την ημέρα 1 και (c) την ημέρα 180 και G'': (b) την ημέρα 1 και (d) την 180η ημέρα.....	138
Διάγραμμα 7.6: Ρεολογικοί συντελεστές G' and G'' της σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή αποθηκευμένα στους 25°C για 1(rcp25(1)), 7(rcp25(2)), 14(rcp25(3)), 21(rcp25(4)), 28(rcp25(5)), 35(rcp25(6)), 60(rcp25(7)), 90(rcp25(8)), 120(rcp25(9)) και 180(rcp25(10)) ημέρες μετά την θερμική επεξεργασία (θέρμανση από 25 έως 100°C και ψύξη πίσω στους 25°C): G' και G'' στο αρχικό στάδιο ((a) and (d)), G' και G'' στο στάδιο θέρμανσης ((b) και (e)) και G' και G'' στο στάδιο ψύξης ((c) και (f)).....	146
Διάγραμμα 7.7α: Μεταβολή της σκληρότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή, συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης.....	151
Διάγραμμα 7.7β: Μεταβολή της σκληρότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας με πλαστικοποιητή, συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης.....	152
Διάγραμμα 7.8α: Μεταβολή της κολλητικότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή, συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης.....	154
Διάγραμμα 7.8β: Μεταβολή της κολλητικότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας με πλαστικοποιητή, συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης.....	155
Διάγραμμα 7.9α: Μεταβολή της συνεκτικότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή, συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης.....	156
Διάγραμμα 7.9β: Μεταβολή της συνεκτικότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας με πλαστικοποιητή, συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης.....	157
Διάγραμμα 7.10α: Μεταβολή της μασητικότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή, συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης.....	158
Διάγραμμα 7.10β: Μεταβολή της μασητικότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας με πλαστικοποιητή, συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης.....	159
Διάγραμμα 7.11: Μεταβολή της ενθαλπίας τήξης (ΔH_m) των δειγμάτων σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή, συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης.....	163
Διάγραμμα 7.12: Μεταβολή της ενθαλπίας τήξης (ΔH_m) των δειγμάτων σταφιδόπαστας με νερό, συναρτήσει της συγκέντρωσης πλαστικοποιητή και του χρόνου αποθήκευσης.....	165

Διάγραμμα 7.13: Μεταβολή της ενθαλπίας τήξης (ΔH_m) των δειγμάτων σταφιδόπαστας με γλυκερόλη και νερό με γλυκερόλη, συναρτήσει της συγκέντρωσης πλαστικοποιητή και του χρόνου αποθήκευσης.....	166
Διάγραμμα 7.14: Μεταβολή της ειδικής θερμότητας (ΔC_p) των δειγμάτων σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή, συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης.....	167
Διάγραμμα 7.15: Μεταβολή της ειδικής θερμότητας (ΔC_p) των δειγμάτων σταφιδόπαστας με νερό, συναρτήσει της συγκέντρωσης πλαστικοποιητή και του χρόνου αποθήκευσης.....	168
Διάγραμμα 7.16: Μεταβολή της ειδικής θερμότητας (ΔC_p) των δειγμάτων σταφιδόπαστας με γλυκερόλη και νερό με γλυκερόλη, συναρτήσει της συγκέντρωσης πλαστικοποιητή και του χρόνου αποθήκευσης.....	169
Διάγραμμα 7.17: Επίδραση της ενεργότητας νερού (a_w) στην ΔH_m των εκχυλισμένων σακχάρων της σταφίδας και της σταφιδόπαστας.....	172
Διάγραμμα 7.18: Επίδραση της ενεργότητας νερού (a_w) στην ΔH_m των πρότυπων μιγμάτων γλυκόζης και φρουκτόζης, συναρτήσει της διαφορετικής περιεκτικότητας σε γλυκόζη.....	173
Διάγραμμα 7.19: Επίδραση της ενεργότητας νερού (a_w) στην ΔH_m των πρότυπων μιγμάτων γλυκόζης και φρουκτόζης, συναρτήσει της διαφορετικής περιεκτικότητας σε φρουκτόζη.....	174
Διάγραμμα 7.20: Επίδραση της ενεργότητας νερού (a_w) στην ΔH_m των πρότυπων μιγμάτων γλυκόζης και φρουκτόζης σε αναλογία 1:1, συναρτήσει της προσθήκης φυτικών ινών.....	175
Διάγραμμα 7.21: Μεταβολή των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων σταφιδόπαστας, συναρτήσει των συνθηκών αποθήκευσης (χρόνος & θερμοκρασία) και της προσθήκης πλαστικοποιητή.....	189
Διάγραμμα 7.22: Μέση τιμή της υγρασίας των μπισκότων, συναρτήσει του ποσοστού υποκατάστασης, του χρόνου, της θερμοκρασίας αποθήκευσης και της συσκευασίας (όπου a,b,c: θερμοκρασία αποθήκευσης 25, 35 και 45°C αντιστοίχως και % : ποσοστό υποκατάστασης).....	197
Διάγραμμα 7.23: Μέση τιμή της ενεργότητας νερού (a_w) των μπισκότων συναρτήσει του ποσοστού υποκατάστασης, χρόνου & θερμοκρασίας αποθήκευσης και συσκευασίας (όπου % : ποσοστό υποκατάστασης και a,b,c: θερμοκρασία αποθήκευσης 25, 35 και 45°C αντιστοίχως).....	199
Διάγραμμα 7.24: Παράμετροι του χρώματος των μπισκότων σταφιδόπαστας συναρτήσει του ποσοστού υποκατάστασης της ζάχαρης με σταφιδόπαστα και της θερμοκρασίας αποθήκευσης (t=15ημέρες).....	200
Διάγραμμα 7.25: Δύναμη θραύσης των μπισκότων σταφιδόπαστας συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης και του ποσοστού υποκατάστασης της ζάχαρης, για τις διάφορες θερμοκρασίες αποθήκευσης και τα διαφορετικά υλικά συσκευασίας.....	204
Διάγραμμα 7.26: Ισόθερμες καμπύλες ροφήσεως μπισκότων με ή χωρίς σταφιδόπαστα για θερμοκρασίες 25, 35 και 45°C.....	206
Διάγραμμα 7.27: Αξιολόγηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των μπισκότων συναρτήσει του ποσοστού υποκατάστασης της ζάχαρης από σταφιδόπαστα.....	209
Διάγραμμα 7.28: Μεταβολή των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των μπισκότων που αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία 25°C (όπου % : ποσοστό υποκατάστασης).....	210

Διάγραμμα 7.29: Μεταβολή των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των μπισκότων που αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία 35°C (όπου % : ποσοστό υποκατάστασης).....211

Διάγραμμα 7.30: Μεταβολή των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των μπισκότων που αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία 45°C (όπου % : ποσοστό υποκατάστασης).....212

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

X	Περιεκτικότητα υγρασίας (%)
a_w	Ενεργότητα νερού
m	Μάζα, (g)
C	Συγκέντρωση (% κ.β)
T	Θερμοκρασία αποθήκευσης, (°C)
t	Χρόνος αποθήκευσης, (s)
G'	Συντελεστής ελαστικότητας, (Pa)
G''	Συντελεστής απώλειας, (Pa)
$\tan\delta$	Εφαπτομένη απώλειας
k	Σταθερά συνεκτικότητας, (kPa·s ⁿ)
n	Δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς
T _g	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, (°C)
ΔC_p	Ειδική θερμότητα, (J/g·°C)
T _m	Θερμοκρασία τήξης, (°C)
ΔH_m	Ενθαλπία τήξης, (J/g)
RH	Σχετική υγρασία
L*, a*, b*	Χρωματικές παράμετροι
TE	Ισοδύναμα Trolox, (μmol TE/100g)
PV	Αριθμός υπεροξειδίων, (meq/kg)
N	Δύναμη Θραύσης, (N)
V _t	Πραγματικός όγκος, (cm ³)
V _s	Όγκος στερεού, (g/cm ³)
V _c , V _R	Σταθερές στερεοπυκνομέτρου
R	Παγκόσμια σταθερά τέλειων αερίων (8.3143 • 10 ⁻³), (KJ/mol·K)
d	Διάμετρος, (cm)
h	Πάχος, (cm)
SF	Συντελεστής διασποράς/εξάπλωσης

$(C, K, X_m)_{GAB}$	Παράμετροι προτύπου GAB
---------------------	-------------------------

η^*	Δυναμικό ιξώδες, (Pa·s)
η_α	Φαινόμενο ιξώδες, (Pa·s)
$\dot{\gamma}$	Ρυθμός διάτμησης, (s^{-1})
ω	Γωνιακή Συχνότητα, (rad/s)
ρ_a	Φαινόμενη πυκνότητα, (g/cm^3)
ρ_t	Πραγματική πυκνότητα, (g/cm^3)
α, β	Παράμετροι μοντέλου Cox-Mertz
ε	Πορώδες
θ	Γωνία περίθλασης, ($^\circ$)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Η ΜΑΥΡΗ ΚΟΡΙΝΘΙΑΚΗ ΣΤΑΦΙΔΑ

1.1. Εισαγωγή

Η σταφίδα (Ασταφίς ή σταφίς) ήταν γνωστή από την αρχαιότητα και αναφέρεται για πρώτη φορά από τον Αριστοτέλη, ο οποίος μιλά για σταφυλές μικρόραγες χωρίς γίγαρτα ή ράγες με μικρά γίγαρτα, ενώ αργότερα στις αρχές του 14ου αιώνα, γραπτές μαρτυρίες επιβεβαιώνουν το εμπόριο της και κατ' επέκταση την ύπαρξή της (Σάββα, 2006). Σύμφωνα με τον Σταυρακάκη (1986), η σταφίδα αποτελεί το αποξηραμένο με κάθε τρόπο προϊόν της αμπέλου. Συνήθως ο ορισμός αυτός αποδίδεται στα αποξηραμένα σταφύλια ορισμένων μόνο ποικιλιών της αμπέλου και συγκεκριμένα της σουλτανίνας, της Κορινθιακής σταφίδας και του Μοσχάτου Αλεξανδρείας που συνιστούν τις περισσότερο εμπορικές ποικιλίες. Η Κορινθιακή σταφίδα προέρχεται αποκλειστικά από ρώγες σταφυλιών (*Vitis vinifera*), οι οποίες έχουν υποστεί φυσική αποξήρανση στον ήλιο ή στη σκιά. Ευδοκιμεί σε εδάφη ελαφρά, καλώς στραγγιζόμενα κυρίως στη περιοχή της Πελοποννήσου (Αχαΐα, Ηλεία, Κορινθία και Μεσσηνία) αλλά και στη Ζάκυνθο και στη Κεφαλληνία και είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε μυκητολογικές ασθένειες (προσβολή από περονόσπορο, ωίδιο, βοτρυτή, ίσκα, κ.ά.) (Νταβίδης, 1982, Σταύρακας, 1993). Η Κορινθιακή σταφίδα διακρίνεται σε τρεις υποποικιλίες (λευκή, μαύρη, ερυθρά) εκ των οποίων η μαύρη είναι η πιο παραγωγική. Βάσει των χαρακτηριστικών της και των πρακτικών καλλιέργειας, η μαύρη Κορινθιακή σταφίδα διακρίνεται σε δύο κατηγορίες, την ποιοτικά ανώτερη σταφίδα (Vostizza και Gulf) και τη ποιοτικά κατώτερη όπως η Provincial (Επαρχιακή) και η Zante (Ζακύνθου) (Chiou et al., 2007). Το εμπόριο Κορινθιακής σταφίδας αποτελεί μία από τις βασικότερες εξαγωγικές δραστηριότητες της χώρας μας, έχοντας υψηλότερο κέρδος σε σύγκριση με τα υπόλοιπα είδη, λόγω της μικρής παραγωγής και της επεξεργασίας που υφίσταται αλλά και των μοναδικών οργανοληπτικών χαρακτηριστικών (γεύση, χρώμα, θρεπτική αξία) που εμφανίζει.

1.2 Χημική σύσταση σταφίδας

Η σταφίδα είναι ένα αποξηραμένο φρούτο, το οποίο αποτελεί μια συμπυκνωμένη πηγή σακχάρων, όπου η φρουκτόζη αποτελεί περίπου το 50% του συνόλου των περιεχόμενων σακχάρων (Williamson & Carughi, 2010; Yeonsoo et al., 2008; Matthews et al., 1987), ενώ περιέχει αμελητέες ποσότητες λιπαρών, κορεσμένων λιπαρών και χοληστερόλης. Η

περιεκτικότητα της σταφίδας σε σάκχαρα κυμαίνεται από 66% έως 76% επί του συνολικού βάρους (Ghraiiri et al., 2013; Williamson & Carughi, 2010; Sabanis et al., 2008). Τα κυρίαρχα σάκχαρα που συναντώνται στη σταφίδα είναι η γλυκόζη (32% έως 37%) και η φρουκτόζη (26% έως 32%). Η σακχαρόζη επίσης περιέχεται στη σταφίδα (Williamson & Carughi, 2010), αλλά σε τόσο μικρές ποσότητες που μερικές φορές δεν είναι ανιχνεύσιμη, καθώς θεωρείται ότι κατά τη διάρκεια της ξήρανσης αποσυντίθεται στα δομικά της σάκχαρα, δηλ. τη φρουκτόζη και τη γλυκόζη (Ghraiiri et al., 2013). Η υγρασία της σταφίδας συνήθως ανέρχεται σε ποσοστό 14-17% (Belessiotis & Delyannis, 2010; Anon, 1986) αλλά σε κάποιες ποικιλίες έχει αναφερθεί ότι φτάνει το 24% (Ghraiiri et al., 2013). Η σημαντική θρεπτική της αξία έγκειται στο γεγονός ότι περιέχει σημαντικές ποσότητες διαιτητικών ινών, ιχνοστοιχείων όπως κάλιο, φωσφόρο και μαγνήσιο, βιταμινών και αντιοξειδωτικών συστατικών (πολυφαινόλες, ανθοκυανίνες κ.ά.) (Witherspoon, 2000). Συγχρόνως έχει χαμηλή περιεκτικότητα νατρίου (11.7–19.4 mg/100 g) ενώ σε σύγκριση με άλλα φρούτα είναι πλούσια σε κάλιο (628–854 mg/100 g) (Emine et al., 2011; Williamson & Carughi, 2010), μαγνήσιο (29 -42 mg/100 g) (Ghraiiri et al., 2013) και σίδηρο.

Η σταφίδα αποτελεί πλούσια πηγή διαλυτών και αδιάλυτων φυτικών ινών (6.8 g/100g, σύμφωνα με τη βάση δεδομένων του USDA), σε επίπεδα που συνεισφέρουν σημαντικά στην ημερήσια συνιστώμενη πρόσληψη των φυτικών ινών, προωθώντας την καρδιαγγειακή υγεία και την πρόληψη κατά του καρκίνου (Fang et al., 2010; Yeonsoo et al., 2008). Ωστόσο οι Camire et al. (2003), που προσδιόρισαν μεταξύ άλλων την περιεκτικότητα ξανθών σταφίδων σε φυτικές ίνες, συμπέραναν ότι το ποσοστό τους δεν ξεπερνούσε τα 5.05 g φυτικών ινών ανά 100 g σταφίδας, με τις διαλυτές φυτικές ίνες να αντιστοιχούν περίπου στο 30% των συνολικών ινών. Η ηηκτίνη (εκφρασμένη ως ουρονικό οξύ) αντιπροσωπεύει πάνω από το 50% των συνολικών ινών, ενώ η λιγνίνη περιέχεται σε αμελητέες ποσότητες (Carughi, 2008). Επιπλέον οι σταφίδες όπως και τα περισσότερα αποξηραμένα φρούτα περιέχουν αξιοσημείωτη ποσότητα φυτοχημικών συστατικών (Williamson and Carughi, 2010), όπως φλαβονόλες (κερκετίνη και καμφερόλη) καθώς και φαινολικά οξέα (καυταρικό και κουταρικό οξύ). Ειδικότερα για τη περίπτωση της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας έχουν ανιχνευθεί και προσδιοριστεί σημαντικές ποσότητες φαινολικών συστατικών, συμπεριλαμβανομένων των: βανιλικό οξύ, καφεϊκό οξύ, γαλλικό οξύ, συριγγικό οξύ, π-κουμαρικό οξύ, πρωτοκατεχικό οξύ, π-υδρόξυ-φαινυλοξικό οξύ, π-υδρόξυ-βενζοϊκό οξύ, φερουλικό οξύ και τερπενικό ολεανολικό οξύ (Chiou et al., 2007). Σε

πολύ πρόσφατη έρευνα (Chiou et al., 2014), ποσοτικοποιήθηκαν επιπλέον πέντε 3-Ο-γλυκοζίτες ανθοκυανιδινών με κυριότερους αντιπρόσωπους, τον 3-Ο-γλυκοζίτη της μαλβιδίνης, τον 3-Ο-γλυκοζίτη της πεονιδίνης και τον 3-Ο-γλυκοζίτη της κυανιδίνης.

1.2.1 Σάκχαρα της σταφίδας

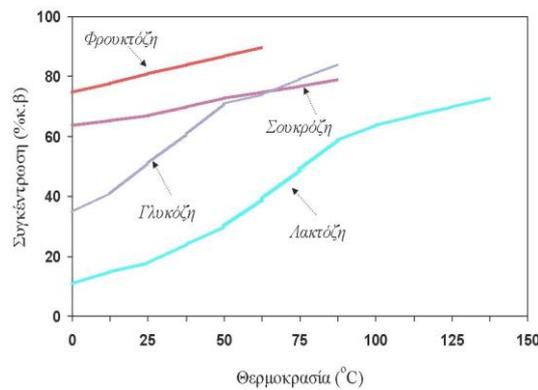
Γενικά τα φρούτα είναι τρόφιμα πλούσια σε σάκχαρα και το περιεχόμενο τους ποικίλει ανάλογα με το είδος. Η γλυκόζη και η φρουκτόζη είναι τα κυρίαρχα σάκχαρα που εμπεριέχονται στα φρούτα, ενώ συνήθως συναντώνται σε μικρότερες ποσότητες η σακχαρόζη, η μαλτόζη, η σορβιτόλη κ.ά. (Wrolstad, 2012). Τα σταφύλια περιέχουν πολύ μεγάλο ποσοστό σακχάρων και για αυτό το λόγο είναι ευάλωτα σε ζυμώσεις, γεγονός που ανακαλύφτηκε αιώνες πριν και συνετέλεσε στη χρήση τους για την παρασκευή αιθυλικής αλκοόλης προς κατανάλωση (Koutinas et al., 1991,1986; Kana et al., 1989,1988; Akrida-Demertzi et al., 1988). Ειδικότερα στο σταφύλι, το ολικό περιεχόμενο σε σάκχαρα ανέρχεται σε ποσοστό 20% όπου η γλυκόζη και η φρουκτόζη συναντώνται περίπου σε αναλογία 1:1. Στην αποξηραμένη σταφίδα, ανάλογα με τη ποικιλία και τις συνθήκες επεξεργασίας, το ποσοστό αυτό αγγίζει το 57-76% (Ghraiiri et al., 2013; Williamson & Carughi, 2010; Sabanis et al., 2008; Pekyardimci & Ozilgen, 1994), ενώ έχει ανιχνευθεί σε πολύ μικρές ποσότητες και σακχαρόζη (Williamson & Carughi, 2010). Η φρουκτόζη αποτελεί το πιο ευαίσθητο περιεχόμενο σάκχαρο καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες ξήρανσης της σταφίδας υφίσταται αποικοδόμηση, που οδηγεί στο σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα και στην αποβολή νερού. Σύμφωνα με τον Karathanos (1999) η αποικοδόμηση της φρουκτόζης είναι μια διεργασία που ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως, για παρατεταμένο χρόνο ξήρανσης σε θερμοκρασίες άνω των 65°C.

1.2.2 Πολυμορφισμός - Διαλυτότητα – Κρυσταλλικές μορφές σακχάρων

Σε ένα υδατικό διάλυμα, τα σάκχαρα απαντώνται σε ποικίλες μορφές τόσο λόγω του διαφορετικού βαθμού ενυδάτωσής τους (π.χ. άνυδρο, ένυδρο με ένα μόριο νερού κ.ά.), όσο και του μετασχηματισμού τους σε διάφορες πιθανές δομές. Η ποικιλία των δομικών διατάξεων των σακχάρων έγκειται στον αντιστρεπτό μετασχηματισμό μεταξύ της άκυκλης και κυκλικής μορφής των α- και β- ανωμερών μορφών των αναγόντων σακχάρων καθώς και στην ταυτόχρονη παρουσία των διαφόρων κυκλικών ταυτομερών (π.χ. πυρανόζη και φουρανόζη) (Izydorczyk, 2005). Η διαδικασία αυτής της αλληλομετατροπής ονομάζεται

πολυτροφισμός ή πολυμορφισμός των σακχάρων και επηρεάζεται από τη θερμοκρασία (Miao & Roos, 2005a), τη συγκέντρωση και το pH του διαλύματος, την ίδια τη φύση των σακχάρων καθώς και από την παρουσία άλλων συστατικών (Hartel & Shastry, 1991). Αυτές οι μορφές διαφέρουν μεταξύ τους, ως προς τη στροφική ικανότητα, τη διαλυτότητα, τη χημική ενεργότητα (chemical reactivity), τη γλυκαντική ικανότητα κ.ά. Στην περίπτωση διαλύματος γλυκόζης, ενώ αναμένεται να συνυπάρχουν πέντε διαφορετικές δομικές μορφές α -D-γλυκοκυρανόζη, β -D-γλυκοκυρανόζη, α -D-γλυκοφουρανόζη, β -D-γλυκοφουρανόζη και γλυκόζη ανοικτής αλυσίδας), συνήθως η α - και β -κυρανόζη εμφανίζονται σε σημαντική ποσότητα, ενώ η β -κυρανόζη έχει τη μεγαλύτερη σταθερότητα και υπερτερεί σε ποσότητα έναντι της αντίστοιχης α -μορφής (63,6% σε κατάσταση ισορροπίας, στους 20°C). Συνεπώς η γλυκόζη υφίσταται μια απλή μορφή πολυτροφισμού καθώς παρουσιάζει κυρίως 2 ανωμερείς μορφές. Όταν η διαφορά του χημικού δυναμικού μεταξύ ενός διαλύματος σακχάρου (υγρή φάση) και κρυστάλλου σακχάρου (στερεά φάση) που εμπεριέχεται στο διάλυμα είναι μηδέν, τότε οι δύο αυτές φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία και η συγκέντρωση του σακχάρου στο σημείο αυτό καλείται διαλυτότητα. Η διαλυτότητα των σακχάρων εξαρτάται μεταξύ άλλων από τη φύση του σακχάρου και του διαλύτη, από το pH του διαλύματος κ.ά., καθώς και από τη θερμοκρασία, όπου σε γενικές γραμμές η αύξησή της συνεπάγεται και την αύξηση της διαλυτότητας. Επιπλέον στο διάλυμα, λαμβάνουν χώρα διάφορες μοριακές αλληλεπιδράσεις, τόσο μεταξύ του νερού και των σακχάρων όσο και μεταξύ των ίδιων των σακχάρων, που επιδρούν καθοριστικά στη διαλυτότητά τους (Wrolstad, 2012). Δεδομένου ότι ένα σάκχαρο σε υδατικό διάλυμα, όπως προαναφέρθηκε μπορεί να εμφανιστεί με πολλές διαφορετικές μορφές, η συνολική διαλυτότητα του σακχάρου θα αντιστοιχεί με εκείνη της πιο δυσδιάλυτης μορφής του (Hartel & Shastry, 1991). Συνεπώς σε δεδομένες συνθήκες, το λιγότερο διαλυτό ταυτομέρες θα καθορίζει τη συνολική διαλυτότητα του σακχάρου, με αποτέλεσμα η διαλυτότητα των σακχάρων συναρτήσει της θερμοκρασίας να εμφανίζει γραμμική εξάρτηση με μεταβαλλόμενη κλίση (Hartel & Shastry, 1991). Για παράδειγμα, σε θερμοκρασία μικρότερη από 93°C η α -λακτόζη είναι η πιο δυσδιάλυτη μορφή και συνεπώς στη καμπύλη διαλυτότητας εμφανίζεται η συγκέντρωση της στη κατάσταση ισορροπίας, ενώ σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 93°C η διαλυτότητα αντιστοιχεί στη συγκέντρωσή της β -λακτόζης που είναι η λιγότερο διαλυτή μορφή. Συνεπώς, στην καμπύλη

διαλυτότητας της λακτόζης, στη θερμοκρασία αυτή εμφανίζεται αλλαγή της κλίσης της καμπύλης, όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα.



Εικόνα 1.1: Διάγραμμα διαλυτότητας διαφόρων σακχάρων (Hartel & Shastry, 1991).

Στα υδατικά διαλύματα των αναγόντων σακχάρων (γλυκόζη, φρουκτόζη και λακτόζη), έχει διαπιστωθεί ότι η παρουσία των άλλων ανωμερών μορφών επιδρά στη διαλυτότητα ενός συγκεκριμένου ανωμερούς, όπως για παράδειγμα σε διάλυμα λακτόζης παρατηρήθηκε ότι η ύπαρξη της β-λακτόζης προκάλεσε τη μείωση της διαλυτότητας της α-λακτόζης (Visser, 1982). Το διάλυμα το οποίο βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας με μια στερεά φάση ονομάζεται κορεσμένο ως προς τη φάση αυτή. Όταν η συγκέντρωση ενός διαλύματος, υπερβεί τη συγκέντρωση κορεσμού, καθιστά το διάλυμα υπέρκορο. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι ώστε να δημιουργηθεί υπέρκορο διάλυμα., περιλαμβάνοντας την ψύξη του διαλύματος, την εξάτμιση του διαλύτη ή την προσθήκη νέου διαλύτη αναμίξιμου με τον αρχικό, στον οποίο είναι δυσδιάλυτη η προς κρυστάλλωση ουσία (Mullin, 2001). Η κρυσταλλική μορφή των σακχάρων αποτελείται από μόρια που έχουν συγκεκριμένη ανωμερική μορφή δακτυλίου (φουρανόζη ή πυρανόζη με α- ή β- διαμόρφωση). Η άνυδρη D- σακχαρόζη εμφανίζεται με μία μόνο κρυσταλλική μορφή, η οποία έχει πλήρως μελετηθεί (Hurtta et al., 2004). Η κρυσταλλική D-γλυκόζη συναντάται κυρίως ως α- D-γλυκοπυρανόζη αλλά και β-D-γλυκοπυρανόζη ενώ η μόνη γνωστή ισομερής κρυσταλλική μορφή της D-φρουκτόζης είναι η β-D-φρουκτοπυρανόζη. Όμοια με τη ραφινόζη και την τρεαλόζη, η φρουκτόζη και η γλυκόζη μπορούν να κρυσταλλωθούν ως ένυδρα σάκχαρα. Η κρυσταλλική φρουκτόζη είναι συνδεδεμένη με δύο μόρια νερού (Ben Gaïda et al., 2006) και η γλυκόζη με ένα μόριο νερού (Boonjai & Bhandari, 2006). Λόγω της παρουσίας μορίων νερού στο μόριο τους, οι κρυσταλλικές μορφές της γλυκόζης και φρουκτόζης χαρακτηρίζονται από χαμηλότερο σημείο τήξεως (71.3°C και 20.87°C αντίστοιχα), σε

σύγκριση με τις άνυδρες μορφές τους (158°C και 127°C αντίστοιχα) (Ben Gaïda et al., 2006; Roos 1995). Η ταυτόχρονη παρουσία ανωμερών και ταυτομερών μορφών ενός σακχάρου, συντελεί στην επιβράδυνση της κρυστάλλωσης, όπως αντίστοιχα συμβαίνει κατά την παρουσία ενός άλλου σακχάρου (Jourpila et al., 1998b; Hartel & Shastry 1991).

1.3. Ευεργετικές δράσεις της μαύρης κορινθιακής σταφίδας στην υγεία

Η κατανάλωση σταφίδας έχει συσχετιστεί με πλήθος ευεργετικών δράσεων στην ανθρώπινη υγεία, ως αποτέλεσμα του μεγάλου αριθμού επωφελών συστατικών που περιέχει. Η σταφίδα επίσης χαρακτηρίζεται από την υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες (Parker et al., 2007; Karadeniz et al., 2000), οι οποίες ως ισχυρά αντιοξειδωτικά συστατικά, προστατεύουν τα κύτταρα από την οξείδωση και αυξάνουν την αντιοξειδωτική ικανότητα του πλάσματος, μειώνουν τους δείκτες φλεγμονής, τη συστολική πίεση και το ποσοστό της ολικής και LDL χοληστερόλης, συνεισφέροντας στη μείωση του κινδύνου εμφάνισης καρδιαγγειακών νόσων (Puglisi et al., 2008). Η κατανάλωση σταφίδας συσχετίστηκε επίσης με τη μείωση της αρτηριακής πίεσης, όπως προέκυψε από σχετική μελέτη (Bays et al., 2012a), στην οποία χορηγήθηκε σταφίδα σε εθελοντές για το χρονικό διάστημα 12 εβδομάδων. Επιπρόσθετα σε άλλη μελέτη (Rivero-Cruz et al., 2008), όπου εξετάστηκε η αντιμικροβιακή δράση κάποιων συστατικών (ολεανολικό οξύ, ολεανολική αλδεΰδη και 5-υδροξυ-2-μέθυλο-φουρφουράλη) της σταφίδας, εξάχθηκε το συμπέρασμα ότι οι συγκεκριμένες ενώσεις ανέστειλαν την ανάπτυξη βακτηρίων που ευθύνονται για την εμφάνιση τερηδόνας. Η σταφίδα θεωρείται ένα τρόφιμο κατάλληλο για κατανάλωση από ειδικές ομάδες πληθυσμού, όπως οι διαβητικοί, καθώς σε σχετικές έρευνες έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί ένα τρόφιμο μέτριου γλυκαιμικού δείκτη (Jenkins et al., 1981) ή χαμηλού γλυκαιμικού δείκτη (Kim et al., 2008), ενώ πιθανότατα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη ρύθμιση του σωματικού βάρους καθώς έχει αναφερθεί ότι η κατανάλωσή της επιφέρει αύξηση του αισθήματος κορεσμού, μειώνοντας την τάση κατανάλωσης άλλης τροφής εντός των επόμενων ωρών (Patel et al., 2011).

Ειδικότερα για τη μαύρη Κορινθιακή σταφίδα έχουν πραγματοποιηθεί μερικές μελέτες σε σχέση με την αντιοξειδωτική, αντικαρκινική και αντιφλεγμονώδη ικανότητα της. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της κλινικής μελέτης από τους Kanellos et al. (2013a), αποδείχθηκε ότι τα αντιοξειδωτικά συστατικά της Κορινθιακής σταφίδας είναι βιοδιαθέσιμα και συμβάλλουν στην παρεμπόδιση της οξείδωσης του ορού του πλάσματος. Στη μελέτη των

Kaliora et al. (2009) αποδείχτηκε ότι τα εκχυλίσματα της Κορινθιακής σταφίδας δέσμευαν την ελεύθερη ρίζα DPPH•, προάγοντας την αναστολή της κυτταροτοξικότητας των μονοπύρηνων κυττάρων του περιφερικού αίματος, ενώ συγχρόνως παρατηρήθηκε η παρεμπόδιση της απόπτωσης των κυττάρων αυτών, που επάγεται από το tBHP, ως αποτέλεσμα της παρουσίας φαινολικών συστατικών. Σε άλλη μελέτη από τους Kaliora et al. (2008), το εκχύλισμα Κορινθιακής σταφίδας επέδειξε παρεμποδιστική δράση στον πολλαπλασιασμό γαστρικών καρκινικών κυττάρων, καθώς αυξήθηκε η απόπτωση τους. Σε αντίστοιχη έρευνα (Kountouri et al., 2013), παρατηρήθηκε επίσης καταστολή του πολλαπλασιασμού των επιθηλιακών καρκινικών κυττάρων (HT29) παχέος εντέρου, μέσω δέσμευσης της ελεύθερης ρίζας DPPH• ενώ ταυτόχρονα έλαβε χώρα μείωση των δεικτών φλεγμονής. Σε πρόσφατες in vivo μελέτες φάνηκε ότι η κατανάλωση Κορινθιακής σταφίδας οδήγησε σε μειωμένα επίπεδα γλυκόζης και ινσουλίνης μεταγευματικά στο αίμα τόσο των υγιών εθελοντών όσο και των ασθενών με σακχαρώδη διαβήτη τύπου 2 (Kanellios et al., 2013b). Επιπλέον σε άλλη μελέτη των Kanellios et al. (2014) παρατηρήθηκε μείωση της διαστολικής αρτηριακής πίεσης και ταυτόχρονη αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας του ορού του πλάσματος σε ασθενείς με σακχαρώδη διαβήτη τύπου 2, μετά από κατανάλωση μαύρης Κορινθιακής σταφίδας για 6 μήνες.

1.4. Φυσικοχημικές μεταβολές της σταφίδας κατά την επεξεργασία και αποθήκευση

Βασικό μέλημα κατά την αποθήκευση των αποξηραμένων τροφίμων αποτελεί η σταθερότητα τους σε χημικές και φυσικές αλλαγές καθώς και η μικροβιακή αλλοίωση τους, που τείνουν να υποβαθμίσουν την ποιότητα τους (Bhandari & Howes, 1999). Τα αποξηραμένα φρούτα αποτελούν τρόφιμα τα οποία βρίσκονται σε άμορφη κατάσταση (Venir & Maltini, 2013; Alves-Filho & Roos, 2006), λόγω των γρήγορων συνθηκών αφυδάτωσης που εξαναγκάζουν τα μόρια να υιοθετήσουν μια τυχαία διευθέτηση στο χώρο. Η άμορφη κατάσταση των σακχάρων δεν αποτελεί μια θερμοδυναμική κατάσταση ισορροπίας, όπως η κρυσταλλική και συνεπώς τα σάκχαρα κατά την αποθήκευση των τροφίμων υπό κατάλληλες συνθήκες, εμφανίζουν την τάση να μεταβούν στην κρυσταλλική τους μορφή. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), όπου το τρόφιμο μεταβαίνει από την υαλώδη στην ελαστοπλαστική κατάσταση, αποτελεί κρίσιμη παράμετρο της σταθερότητας που χαρακτηρίζει την άμορφη κατάσταση των τροφίμων και αναλύεται

διεξοδικά στο Κεφάλαιο 2 (Roos, 1997). Το κυριότερο πρόβλημα που εντοπίζεται κατά το χειρισμό και την αποθήκευση αποξηραμένων φρούτων, τα οποία είναι πλούσια σε σάκχαρα, αποτελεί η απορρόφηση υγρασίας από την επιφάνεια του τροφίμου όταν εκτίθεται στο περιβάλλον (Bonazzi & Dumoulin, 2011). Τα σάκχαρα σε άμορφη κατάσταση είναι πολύ υγροσκοπικά, διαφέροντας σημαντικά από την αντίστοιχη κρυσταλλική τους κατάσταση, και τείνουν να απορροφήσουν υγρασία από τον περιβάλλοντα χώρο (Das & Langrish, 2013; Roos, 1995a). Η υγροσκοπικότητά τους είναι εύκολο να προσδιοριστεί με την έκθεσή τους σε αέρα δεδομένης σχετικής υγρασίας και τη μετέπειτα μέτρηση της αύξησης του βάρους τους. Η απορρόφηση νερού αυξάνει ταχύτατα σε τιμές σχετικής υγρασίας πάνω από 58%, 80% και 83%, στη περίπτωση της D-φρουκτόζης, D-γλυκόζης και D-σακχαρόζης αντίστοιχα (Wrolstad, 2012). Το ποσοστό της απορροφούμενης υγρασίας εξαρτάται από την υφιστάμενη σχετική υγρασία και θερμοκρασία αποθήκευσης, αλλά και από την ενεργότητα νερού του τροφίμου. Το απορροφούμενο νερό διεισδύει στο εσωτερικό του τροφίμου, προκαλώντας μείωση της T_g και αύξηση της κινητικότητας των μορίων του νερού και των διαλυμένων ουσιών, προωθώντας διάφορες φυσικοχημικές αντιδράσεις (κρυστάλλωση, οξείδωση, μη ενζυματική αμαύρωση, απώλεια πτητικών συστατικών, κ.ά.) και τροποποιώντας τις φυσικές και μηχανικές του ιδιότητες (π.χ. αύξηση της σκληρότητας ως αποτέλεσμα της κρυστάλλωσης) (Zhou & Roos, 2011; Shrestha et al., 2007; Bhandari & Roos, 2003; Roos, 2003; Bimbenet et al., 2002). Η κρυστάλλωση των σακχάρων αποτελεί τη κυριότερη αιτία ποιοτικής υποβάθμισης της σταφίδας καθώς αποτελεί την αφετηρία μιας σειράς άλλων ανεπιθύμητων διεργασιών ποιοτικής υποβάθμισης και για το λόγο αυτό θα μελετηθεί αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο. Κατά τον σχηματισμό της κρυσταλλικής διάταξης των σακχάρων, λαμβάνει χώρα η αποβολή οποιουδήποτε άλλου συστατικού που δεν δύναται να ενσωματωθεί στο κρυσταλλικό πλέγμα. Έτσι το απορροφημένο νερό αποβάλλεται και επικάθεται στην επιφάνεια των γειτονικών μορίων, δημιουργώντας διασωματιδιακές γέφυρες υγρού, με αποτέλεσμα να ευνοείται το φαινόμενο της συσσωμάτωσης (Jouppila & Roos, 1994a & b). Αντίστοιχα, η κατακράτηση των αρωματικών συστατικών που βρίσκονται εγκλωβισμένα στο εσωτερικό των αποξηραμένων τροφίμων μειώνεται κατά την κατάρρευση της δομής ή την κρυστάλλωση των άμορφων συστατικών καθώς παρατηρείται δραστική αύξηση της ικανότητας διάχυσης τους (Senoussi et al., 1995; Whorton, 1995; Whorton & Reineccius, 1995; Roos & Karel, 1991a). Παρομοίως, η αύξηση της μοριακής κινητικότητας του

οξυγόνου, ως αποτέλεσμα της κρυστάλλωσης που έχει υποστεί το τρόφιμο, συντελεί στην επιτάχυνση των οξειδωτικών αντιδράσεων (Bhandari & Howes, 1999). Επίσης σημαντική υποβάθμιση της θρεπτικής αξίας αλλά και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών της σταφίδας λαμβάνει χώρα κατά την αποθήκευση της λόγω αντιδράσεων αμαύρωσης, λόγω δράσης του ενζύμου πολυφαινολοξειδάση (PPO), ή λόγω πραγματοποίησης της μη ενζυμικής αμαύρωσης (αντίδραση Maillard)(Canellas et al., 1993). Η κινητική και των δύο αυτών διεργασιών συνδέεται άμεσα με τη θερμοκρασία και την ενεργότητα νερού (a_w), όπου ο μέγιστος ρυθμός κασάνωσης παρατηρείται σε τιμές a_w κοντά στο 0.8 (Aguilera et al., 1987). Τέλος, στην ποιοτική υποβάθμιση της σταφίδας συντελεί και η μικροβιακή αλλοίωση καθώς αποτελεί ένα πλούσιο θρεπτικό υπόστρωμα τόσο για αλλοιωγόνους μικροοργανισμούς, όπως οι μύκητες (Ailsa et al., 2007; Beatriz et al., 2007; Romero et al., 2005), όσο και για παθογόνα βακτήρια όπως τα εντεροβακτήρια (AlAskari et al., 2012).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗ

2.1 Εισαγωγή

Η υαλώδης μετάπτωση συνιστά ένα θερμοδυναμικό-κινητικό φαινόμενο, δεδομένου ότι είναι το αποτέλεσμα της απότομης μεταβολής της κινητικότητας των μορίων, που έχει ως αποτέλεσμα την διευθέτησή τους σε μία άτακτη δομή χωρίς να έχει επέλθει ελαχιστοποίηση της ενέργειας κατά Gibbs ή κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας (Le Meste et al., 2002). Η υαλώδης μετάπτωση αποτελεί μια διεργασία που επιδρά σημαντικά στην διατηρησιμότητα ενός τροφίμου, κατά την αποθήκευση του. Ως εκ τούτου, η μελέτη του φαινομένου της υαλώδους μετάβασης είναι κυρίαρχης σημασίας προκειμένου να βελτιωθεί η σταθερότητα και η λειτουργικότητα ενός προϊόντος (Schenz, 1995). Η υαλώδης μετάπτωση συνιστά μία μετάπτωση φάσεως 2ης τάξης, καθώς δεν απελευθερώνεται λανθάνουσα θερμότητα (θερμότητα που απορροφάται ή αποβάλλεται από το τρόφιμο, χωρίς ταυτόχρονη μεταβολή της θερμοκρασίας του) κατά την αλλαγή της φυσικής κατάστασης του τροφίμου. Ωστόσο καθώς η υαλώδης κατάσταση είναι θερμοδυναμικά ασταθής προτιμάται να αναφέρεται ως φαινομενική μετάπτωση φάσεως. Επιπλέον λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της υαλώδους μετάπτωσης, όπως η εμφάνισή της σε ένα θερμοκρασιακό εύρος και η εξάρτηση του υπολογισμού της από τις πειραματικές συνθήκες, συχνά αυτή καλείται ως κινητική μετάβαση ή μετάπτωση χαλάρωσης (Schmidt, 2004).

2.2 Άμορφη κατάσταση

Η φυσική κατάσταση των συστατικών των τροφίμων επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες τους κατά την επεξεργασία, αποθήκευση και κατανάλωση του προϊόντος. Τα συστατικά των τροφίμων από άποψη θερμοδυναμικής μπορεί να βρίσκονται είτε σε καταστάσεις ισορροπίας, όπως είναι οι κρύσταλλοι, τα τήγματα και τα διαλύματα, είτε σε μετασταθείς καταστάσεις (μη-ισορροπημένες θερμοδυναμικά), όπως είναι οι άμορφες καταστάσεις, δηλαδή η υαλώδης και η ελαστοπλαστική (Roos, 1995a ; Roos & Karel, 1991a). Ένα άμορφο υλικό συναντάται είτε ως άκαμπτο στερεό (ύαλος), είτε ως μαλακό ελαστομερές στερεό με ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες των υγρών. Η

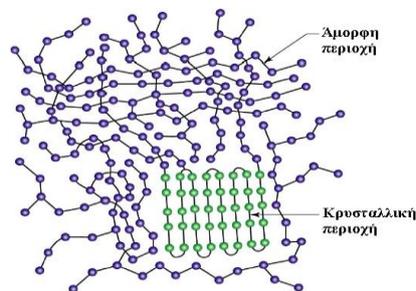
συνύπαρξη των δύο αυτών άμορφων καταστάσεων είναι επίσης δυνατή (Hancock et al., 2002; Craig et al., 2001). Αξίζει να σημειωθεί ότι όλες οι μεταπτώσεις ανάμεσα στις καταστάσεις ισορροπίας και στην υαλώδη κατάσταση γίνονται πάντα μέσω της ελαστοπλαστικής κατάστασης (Εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1: Μεταπτώσεις φυσικών καταστάσεων των συστατικών τροφίμων (Roos & Karel, 1991a, Roos, 1995a).

Μικρού μοριακού βάρους συστατικά (π.χ. σάκχαρα) αλλά και τα πολυμερή των τροφίμων (πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες) συχνά απαντώνται στην άμορφη κατάσταση ως αποτέλεσμα κάποιας επεξεργασίας, κατά την οποία η θερμοκρασία μειώνεται σημαντικά και απότομα κάτω από το σημείο τήξης, ή το νερό απομακρύνεται με εξάτμιση ή εξάχνωση (π.χ. θερμική επεξεργασία, εξάτμιση, θερμική εξώθηση, κατάψυξη και λυοφιλίωση). Οι περιπτώσεις αυτές συχνά παρατηρούνται στα τρόφιμα χαμηλής υγρασίας αλλά και στα κατεψυγμένα προϊόντα (Liu et al., 2006; Roos & Karel, 1991a). Τα επεξεργασμένα φρούτα και λαχανικά, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα και χαμηλή περιεχόμενη υγρασία, αποτελούν ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα της άμορφης κατάστασης (Venir & Maltini, 2013). Ωστόσο, μόνο ορισμένα αφυδατωμένα τρόφιμα (π.χ. αποξηραμένα με ψεκασμό (spray dried) ή λυοφιλωμένα (freeze dried)) αναμένεται στην πραγματικότητα να σχηματίζουν υαλώδη δομή, καθώς η πλειοψηφία των παραδοσιακά αφυδατωμένων τροφίμων (δημητριακά, φρούτα, ψάρια, κρέας, λαχανικά, κλπ.) συναντώνται στην ελαστοπλαστική κατάσταση ή σε συνδυασμό υαλώδους-ελαστοπλαστικής κατάστασης (Alves-Filho & Roos, 2006). Ο σχηματισμός των άμορφων στερεών οφείλεται στην απότομη αδρανοποίηση των περιεχόμενων μορίων (λόγω απομάκρυνσης διαλύτη ή γρήγορης ψύξης) που έχει ως

αποτέλεσμα την άτακτη διεύθεσή τους στο χώρο, με αποτέλεσμα να βρίσκονται στη στερεά κατάσταση αλλά να παρουσιάζουν δομή παρόμοια με εκείνη του υγρού (Liu et al., 2006). Σε αντίθεση με την διατεταγμένη κρυσταλλική δομή, τα άμορφα στερεά εμφανίζουν μια μη περιοδική και τυχαία διεύθεση των μορίων. Η τρισδιάστατη μεγάλη εμβέλεια κανονική διάταξη ενός κρυσταλλικού στερεού δεν αποτελεί χαρακτηριστικό της άμορφης κατάστασης καθώς τα άμορφα στερεά εμφανίζουν κανονικότητα μόνο σε μικρές περιοχές. Συνεπώς ένα άμορφο στερεό χαρακτηρίζεται από ανομοιογένεια και περιέχει διακριτές περιοχές, όπου εμφανίζονται μικρής εμβέλειας μοριακές διατάξεις, παρόμοιες με εκείνες ενός κρυσταλλικού στερεού (Yu, 2001), όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.2: Άμορφο στερεό με διακριτές κρυσταλλικές περιοχές (Yu, 2001).

Δεδομένου ότι τα άμορφα στερεά χαρακτηρίζονται από αυξημένες τιμές διαμοριακών αποστάσεων, μοριακής κινητικότητας καθώς και ενέργειας (Cui, 2007), εμφανίζουν φυσικές ιδιότητες που διαφέρουν σημαντικά σε σχέση με εκείνες των κρυσταλλικών (Nagabudi et al., 2008; Hilden & Morris, 2004; Yu, 2001).

Από τις σημαντικότερες ιδιότητες της υαλώδους κατάστασης, σε αντίθεση με την ελαστοπλαστική, είναι ότι παρέχει σταθερότητα στις φυσικές και χημικές αλλαγές, αφού το ιξώδες του υαλώδους υλικού είναι εξαιρετικά υψηλό, ώστε να παρεμποδίσει όλες τις μοριακές κινήσεις (Sperling, 1992). Στην υαλώδη κατάσταση η μεταφορική ή περιστροφική κίνηση των μορίων ελαττώνεται σε τέτοιο σημείο που πρακτικά θεωρείται μηδενική (Fennema, 1996). Όμως, σε ένα άμορφο μίγμα με διαφορετικά συστατικά, τα μικρότερα μόρια όπως π.χ. το οξυγόνο ή το νερό, μπορούν να διαχέονται παρόλο που εμποδίζονται σε μεγάλο βαθμό από την ύπαρξη ακινητοποιημένων μεγαλομορίων, όπως οι πρωτεΐνες ή το άμυλο (Liu et al., 2006). Συνεπώς, η πλήρης χημική σταθερότητα δεν είναι εφικτή, αλλά φυσικές αλλαγές, όπως η κρυστάλλωση, είναι δυνατό να συμβούν υπό τις κατάλληλες συνθήκες

θερμοκρασίας και υγρασίας (Bhandari & Howes, 1999). Η άμορφη κατάσταση όπως έχει προαναφερθεί δεν αποτελεί κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας (Fennema, 1996) και ένα υλικό τείνει πάντα να αποκτήσει την κρυσταλλική κατάσταση, όπου θα έχει την χαμηλότερη δυνατή ενέργεια κατά Gibbs.

2.3 Το φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης

Το θερμοκρασιακό εύρος, στο οποίο λαμβάνουν χώρα δραστικές μεταβολές στις ιδιότητες των άμορφων υλικών, είναι εκείνο όπου πραγματοποιείται μετάβαση από την υαλώδη στην ελαστοπλαστική κατάσταση (Ronkart et al., 2006). Το φαινόμενο αυτό καλείται υαλώδης μετάπτωση ή μετάβαση (glass transition), χαρακτηρίζεται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης που συμβολίζεται με T_g και αποτελεί φυσική παράμετρο του υλικού (Roos, 1997). Κατά την αντιστρεπτή αυτή μετάβαση, το υλικό κατά τη διάρκεια της θέρμανσής του, ή της προσθήκης πλαστικοποιητών (δηλ. ενώσεων που έχουν την ικανότητα να μειώνουν την T_g), μετατρέπεται από άκαμπτο σκληρό στερεό σε εύκαμπτο ελαστομερές στην περίπτωση των πολυμερών, ή σε υπερψυγμένο υγρό με μεγάλο ιξώδες στην περίπτωση συστατικών με μικρό μοριακό βάρος (Liu et al., 2006; Chung et al., 2002). Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ποικίλει σε κάθε τρόφιμο και καθορίζεται κυρίως από τα περιεχόμενα σάκχαρα (Aguilera et al., 2009; Syamaladevi et al., 2009; Venir et al., 2007; Moraga et al., 2006; Telis et al., 2002; Telis et al., 2001, Bai et al., 2001), δεδομένου ότι αποτελούν τα κύρια συστατικά των τροφίμων τα οποία συναντώνται στην άμορφη κατάσταση (Haque & Roos, 2004b; Jurrila & Roos, 1997). Η διαφορά μεταξύ των δύο άμορφων καταστάσεων έγκειται στην μοριακή κινητικότητα, όπου στην πρώτη περίπτωση περιλαμβάνει μικρής κλίμακας δόνηση και περιστροφή ενώ στη δεύτερη περίπτωση μεγάλης κλίμακας περιστροφή αλλά και ευθύγραμμη μετατόπιση (Schmidt, 2004). Κατά την υαλώδη μετάπτωση, οι πιο σημαντικές μεταβολές που παρατηρούνται είναι η εκθετική αύξηση της μοριακής κινητικότητας και η μείωση του ιξώδους, που οδηγούν σε αλλαγές των φυσικών, μηχανικών, ηλεκτρικών, θερμικών και άλλων ιδιοτήτων ενός συστήματος (Rahman, 1999). Όταν η θερμοκρασία ξεπεράσει την T_g , πολλές από τις φυσικές ιδιότητες μεταβάλλονται ξαφνικά, συμπεριλαμβάνοντας την αύξηση του ελεύθερου όγκου, της ενθαλπίας, της θερμοχωρητικότητας, του

συντελεστή θερμικής διαστολής, της διηλεκτρικής σταθεράς αλλά και τη μεταβολή των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων (Genin & Rene, 1995). Ο ελεύθερος όγκος αποτελεί τον χώρο εκείνο που δεν καταλαμβάνεται από τα μόρια και διατίθεται για την κίνηση τους (Fennema, 1996). Επομένως μεγάλος αριθμός μεθόδων θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της T_g . Συνήθως όμως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης προσδιορίζεται με χρήση της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), όπου μετράται η μεταβολή στις θερμοδυναμικές ιδιότητες του δείγματος, όπως η θερμοχωρητικότητα, ή της Δυναμικής Θερμομηχανικής Ανάλυσης (DMTA) όπου εκτιμάται η μεταβολή στις ρεολογικές παραμέτρους, όπως το ιξώδες (η), ο συντελεστής ελαστικότητας (G') και ο συντελεστής απώλειας (G'') (Liu et al., 2006). Κατά την μετάβαση από την υαλώδη κατάσταση στην ελαστοπλαστική μειώνεται σε σημαντικό βαθμό το ιξώδες του πολυμερούς από 10^{12} Pa·s σε 10^8 Pa·s, συντελώντας στην αξιοσημείωτη αύξηση της ενδομοριακής κίνησης (Hancock & Zografis, 1997; Sperling, 1992). Η μεταβολή της μοριακής κινητικότητας αυξάνει δραστικά τους ρυθμούς διάχυσης, επηρεάζοντας την κινητική της κρυστάλλωσης και την ταχύτητα διαφόρων αντιδράσεων που προκαλούν την ποιοτική υποβάθμιση και κατ' επέκταση την ελάττωση του χρόνου ζωής των τροφίμων. Η κινητική των φυσικών, χημικών και βιολογικών μεταβολών καθορίζεται από τη διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας αποθήκευσης των τροφίμων και της T_g . Παρόλο που η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης έχει αποδειχτεί ότι αποτελεί ένα αποτελεσματικό δείκτη για την πρόβλεψη της ποιοτικής υποβάθμισης των τροφίμων κατά την αποθήκευση (Le Meste et al., 2002; Champion et al., 2000; Rahman, 1999), υπάρχουν ενδείξεις ότι φυσικοχημικές αλλαγές λαμβάνουν χώρα και σε θερμοκρασίες μικρότερες από την T_g (Kim et al., 2003). Σε αυτή την περίπτωση το άμορφο υλικό αυθόρμητα μεταβαίνει σε μία σταθερότερη κατάσταση (Yu, 2001), μειώνοντας την ενθαλπία του και τον όγκο του κατά την πάροδο του χρόνου. Το φαινόμενο αυτό καλείται «χαλάρωση ενθαλπίας», ενώ οι αλλαγές που επιτελούνται στην δομή και στις ιδιότητες του υλικού χαρακτηρίζονται από τους όρους «δομική χαλάρωση» και «φυσική γήρανση». Η χαλάρωση ενθαλπίας αποτελεί το αποτέλεσμα της πραγματοποίησης τοπικών μοριακών κινήσεων συγκεκριμένων μορίων που λόγω μεγέθους έχουν αυτή τη δυνατότητα ή συγκεκριμένων τμημάτων κάποιων μορίων πολυμερούς (Bidault et al., 2005).

2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης

Διάφορες παράμετροι επιδρούν στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, μεταξύ των οποίων συμπεριλαμβάνονται τόσο ενδογενείς παράγοντες, όπως η σύσταση του δείγματος, το μοριακό βάρος και σχήμα του, η θερμική του ιστορία κ.ά., όσο και εξωγενείς παράγοντες, όπως η ταχύτητα ψύξης ή θέρμανσης, κατά την εφαρμογή της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης για τον προσδιορισμό της (Liu et al., 2006). Επιπλέον η τιμή της T_g επηρεάζεται άμεσα από την μοριακή κινητικότητα, συνεπώς η παρουσία ενώσεων μικρού μοριακού βάρους, όπως π.χ. το νερό, συντελεί στην μείωση της T_g , καθώς παρεμβάλλεται ανάμεσα στα μόρια αποτρέποντας διαμοριακές συνδέσεις (Bergo & Sobral, 2007) και ταυτόχρονα αυξάνει τον διαθέσιμο ελεύθερο όγκο. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται πλαστικοποιητές και εξαιτίας της εξέχουσας σημασίας τους στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, θα συζητηθούν εκτενέστερα στην επόμενη παράγραφο.

Όπως είναι ευρέως γνωστό, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό, από το μοριακό βάρος. Συστατικά που μειώνουν το συνολικό μοριακό βάρος ενός μίγματος σακχάρων συντελούν στη μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του μίγματος. Η παρακάτω εξίσωση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την εξάρτηση της T_g με το μοριακό βάρος ενός ομογενούς πολυμερούς μίγματος, όπως π.χ. πολυμερή της γλυκόζης (Roos, 1995b):

$$1/T_g = 1/T_{g\infty} + K/DP \quad (2.1)$$

όπου $T_{g\infty}$ είναι η τιμή της T_g όταν το μοριακό βάρος τείνει στο άπειρο, DP είναι ο βαθμός πολυμερισμού και K σταθερά. Σύμφωνα με αυτή την εξίσωση, όσο περισσότερα μονομερή της γλυκόζης περιέχονται στο μίγμα τόσο υψηλότερη είναι η τιμή της T_g . Ωστόσο οι Slade & Levine (1994) ανέφεραν ότι παρόλο που μια γενική σχέση μεταξύ του μοριακού βάρους και της T_g είναι ευρέως αποδεκτή, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι η T_g μπορεί να διαφέρει σημαντικά μεταξύ ενώσεων ίδιου μοριακού βάρους, λόγω διαφοροποίησης στην χημική δομή τους. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης της γλυκόζης και της φρουκτόζης έχει βρεθεί ότι διαφέρουν

σημαντικά, παρά το γεγονός ότι τα σάκχαρα αυτά έχουν το ίδιο M.B, ενώ αντίστοιχες διαφορές εμφανίζουν οι δισακχαρίτες μαλτόζη, σακχαρόζη και λακτόζη.

Επιπρόσθετα η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης επηρεάζεται από το ρυθμό θερμοκρασιακής σάρωσης καθώς και από την θερμική ιστορία του δείγματος (Le Meste et al., 2002). Η θερμική ιστορία ενός δείγματος καθορίζει τη φυσική του κατάσταση και επιδρά σημαντικά στην υπολογιζόμενη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Διαφορετικές τιμές υαλώδους μετάπτωσης προέκυψαν κατά την μελέτη υάλων που είχαν ίδιο μοριακό βάρος και πανομοιότυπη χημική δομή, αλλά διαφορετική θερμική ιστορία (Kaletunç et al., 2003). Όπως είναι γνωστό, η υαλώδης μετάπτωση σχετίζεται με την αύξηση της ενέργειας του συστήματος, η οποία εκδηλώνεται ως αύξηση της θερμοχωρητικότητας. Κατ' επέκταση, η πιθανή παρουσία κρυστάλλων σε ένα άμορφο υλικό, επιφέρει τη μείωση της θερμοχωρητικότητάς του, στη θερμοκρασιακή περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης, ως αποτέλεσμα της θερμικής του ιστορίας (Liu et al., 2006). Επιπρόσθετα, η φυσική γήρανση που έχει υποστεί ένα υλικό, σε θερμοκρασία αποθήκευσης μικρότερη από την T_g , επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την μετρούμενη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Όπως έχει αναφερθεί από τους Wungtanagorn & Schmidt (2001) η φυσική γήρανση υάλων φρουκτόζης και γλυκόζης, που επήλθε μετά από αποθήκευση 7 ημερών, συντέλεσε στην αύξηση της τιμής της υπολογισθείσας T_g κατά 5°C .

Όπως είναι γνωστό, οι ύαλοι σχηματίζονται όταν ένα υγρό ή ένα ελαστομερές σύστημα ψύχεται με τέτοια ταχύτητα που δεν υπάρχει αρκετός χρόνος ώστε τα μόρια να αναδιαταχτούν και να διευθετήσουν τον εαυτό τους σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, υιοθετώντας μία άναρχη δομή που συνδέεται άμεσα με την υπολογισθείσα θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Hutchinson, 1995). Συνεπώς αυξανομένης της ταχύτητας ψύξης ή θέρμανσης κατά τη θερμοκρασιακή σάρωση, θα παρατηρηθεί αύξηση της τιμής της T_g (Liu et al., 2006). Ωστόσο οι Imamura et al. (2011) ανέφεραν ότι όταν η θερμοκρασιακή σάρωση πραγματοποιήθηκε σε εύρος $1-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ δεν παρατηρήθηκε καμία επίδραση τόσο στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης όσο και στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης.

2.5 Πλαστικοποιητές

Οι πλαστικοποιητές έχουν την ιδιότητα να μεταβάλλουν τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του υλικού, στο οποίο προστίθενται. Ο σημαντικότερος πλαστικοποιητής των πολυσακχαριτών είναι κυρίως το νερό, λόγω της ιδιαίτερα υδρόφιλης φύσης τους (Slade & Levine, 1991) ενώ στα τρόφιμα, οι πιο διαδεδομένοι πλαστικοποιητές που χρησιμοποιούνται είναι η σορβιτόλη, η γλυκερόλη και οι γλυκόλες. Κατά την ιδανική ανάμειξη των συστατικών ενός μίγματος θεωρείται ότι δεν λαμβάνουν χώρα αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων και ότι ο συνολικός ελεύθερος όγκος αποτελεί το άθροισμα των επιμέρους ελεύθερων όγκων των μορίων. Με την παραδοχή αυτή, οι χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις εμφανίζουν πλαστικοποιητική δράση (μείωση της τιμής T_g), καθώς έχουν μεγαλύτερο ελεύθερο όγκο από τα πολυμερή, σύμφωνα με την θεωρία του ελεύθερου όγκου. Συνεπώς η προσθήκη πλαστικοποιητών αυξάνει τον συνολικό ελεύθερο όγκο επιτρέποντας στα μόρια των πολυμερών να κινηθούν ευκολότερα (Liu et al., 2006). Επιπρόσθετα τα μόρια του πλαστικοποιητή, αποδυναμώνουν τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς, καθώς παρεμβάλλονται μεταξύ τους. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία υδρόφιλων ομάδων στα σάκχαρα, προκαλεί τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ των πλαστικοποιητών και των μορίων των πολυμερών, επιφέροντας το αντίθετο αποτέλεσμα δηλαδή την αύξηση της T_g του μίγματος σε σχέση με την προβλεπόμενη τιμή. Σε γενικές γραμμές, όμως η προσθήκη μονό - ή δισακχαριτών σε μίγμα από πολυσακχαρίτες συντελεί στην μείωση της τιμής της T_g . Σύμφωνα με τους Kalichevsky et al. (1992), που μελέτησαν την πλαστικοποιητική δράση διάφορων σακχάρων προστιθέμενων σε αμυλοπηκτίνη, βρέθηκε ότι ο βαθμός πλαστικοποίησης φάνηκε να αυξάνει με την ακόλουθη σειρά: σακχαρόζη < γλυκόζη < ξυλόζη < φρουκτόζη. Η σακχαρόζη ($T_g=69^\circ\text{C}$) εμφανίζει την μικρότερη πλαστικοποιητική δράση, δεδομένου ότι έχει υψηλότερο μοριακό βάρος αλλά και μεγαλύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης από τα υπόλοιπα σάκχαρα. Επιπρόσθετα, η γλυκόζη ($T_g=38^\circ\text{C}$) και η φρουκτόζη ($T_g=7^\circ\text{C}$) έχουν το ίδιο μοριακό βάρος, αλλά η φρουκτόζη έχει χαμηλότερη T_g και συνεπώς αποτελεί ιδανικότερο πλαστικοποιητή. Τέλος, ενώ η ξυλόζη ($T_g=13^\circ\text{C}$) έχει το χαμηλότερο μοριακό βάρος, διαθέτει ελαφρώς υψηλότερη τιμή θερμοκρασίας υαλώδους

μετάπτωσης από την φρουκτόζη, με αποτέλεσμα να εμφανίζει μικρότερη πλαστικοποιητική ικανότητα, εν συγκρίσει με την φρουκτόζη. Στα υδροκολλοειδή, η προσθήκη νερού ή πολυολών επιφέρει σημαντική μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως τους (T_g). Η συγκεκριμένη δράση των πολυολών οφείλεται στο μικρό τους μέγεθος, που τους επιτρέπει να διεισδύουν ανάμεσα στις αλυσίδες του πολυμερούς, περιορίζοντας έτσι τις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων και αυξάνοντας την κινητικότητα τους (Banker, 1966). Ο σχηματισμός διακλαδώσεων με τους πολυσακχαρίτες λειτουργεί ως εσωτερική πλαστικοποίηση, προκαλώντας μια αισθητή μείωση στην T_g (Bizot et al., 1997), σε αντίθεση με την δημιουργία διασταυρούμενων δεσμών (cross-linking) που έχει αναφερθεί ότι συμβάλλει στην σημαντική αύξηση της T_g (Miura et al., 1999). Στις πολυάριθμες εφαρμογές πλαστικοποίησης με πολυόλες, συγκαταλέγεται η προσθήκη γλυκερόλης σε σταφίδες, όταν αναμιγνύονται με δημητριακά, προκειμένου να διατηρήσουν την μαλακή υφή τους σε χαμηλή ενεργότητα νερού.

Το νερό είναι το κυριότερο συστατικό των τροφίμων, το οποίο εμφανίζει σημαντική πλαστικοποιητική δράση ($T_g = -137^\circ\text{C}$) (Velikov et al., 2001). Παρά τον μεγάλο αριθμό μελετών που αποδεικνύουν τη δράση αυτή (Zhou & Roos, 2012; Elmonsef –Omar & Roos, 2007; Hsu et al., 2003; Roos & Karel, 1991; Slade and Levine 1991), λόγω έλλειψης των αντίστοιχων μοριακών και δομικών αναλύσεων δεν έχει πλήρως αποσαφηνιστεί η επίδραση του νερού στην κίνηση των μορίων με τα οποία αλληλεπιδρά. Οι Kilbrun et al. (2004) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η πλαστικοποιητική δράση του νερού είναι απόρροια ενός πολυσύνθετου μηχανισμού που περιλαμβάνει τόσο τον σχηματισμό και τη διάσπαση δεσμών υδρογόνου όσο και τη μεταβολή του ελεύθερου όγκου. Στην άνυδρη κατάσταση, η ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων των υδατανθράκων ευνοεί την δημιουργία μεγάλων μοριακών συμπλεγμάτων. Κατά την απορρόφηση του νερού προκαλείται διάσπαση των δεσμών αυτών και το νερό τείνει να γεμίσει τα μικρά κενά στο σύστημα. Συνεπώς το απορροφημένο νερό λόγω αλληλεπίδρασης με τους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου των υδατανθράκων αυξάνει τον βαθμό ελευθερίας των υδατανθρακικών αλυσίδων, οδηγώντας αφενός σε μία "ψυχρή" χαλάρωση των αλυσίδων και αφετέρου στην αύξηση του ελεύθερου χώρου λόγω της συνένωσης των υφιστάμενων κενών, η οποία υποκινείται από την τάση μείωσης της ελεύθερης επιφάνειας.

Πρόσφατη μελέτη των Zhou & Roos (2012) απέδειξε την αξιοσημείωτη πλαστικοποιητική δράση του νερού σε λυοφιλωμένα μίγματα τρεαλόζης και λακτόζης αναμιγνυόμενα με βιταμίνες ενώ οι Elmonsef-Omar & Roos (2007), προσδιόρισαν την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε λυοφιλωμένα δείγματα λακτόζης και μίγματος λακτόζης με άλατα (9:1 w/w) σε διάφορες περιεκτικότητες υγρασίας και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η τιμή της T_g μειώνεται, αυξανομένης της περιεχόμενης υγρασίας.

Ωστόσο η προσθήκη πλαστικοποιητών δεν επιφέρει σε όλες τις περιπτώσεις ταπείνωση της T_g του μίγματος, στο οποίο προστίθενται. Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις που είτε λόγω προσθήκης μικρής ποσότητας πλαστικοποιητών δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του τελικού μίγματος, είτε λόγω αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων και σχηματισμού διαμοριακών συζεύξεων παρατηρήθηκε αύξηση της T_g (Liu et al., 2006). Σε άλλες σχετικές μελέτες, η προσθήκη 10% w/w μίγματος πολυσακχαριτών (δεξτράνη, πουλλουλάνη και αραβικό κόμμι) δεν επέφερε σημαντική διαφοροποίηση στην T_g κατεψυγμένου διαλύματος σακχαρόζης (Lopez et al., 2005) όπως αντίστοιχα δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη επίδραση της προσθήκης σιροπιού από καλαμπόκι 50% w/w σε λυοφιλωμένα μίγματα με σακχαρόζη (Gabarra et al., 1998). Ανάλογα αποτελέσματα προέκυψαν από την μελέτη των Saleki-Gerhardt & Zografis (1994), όπου η ανάμιξη σε χαμηλά ποσοστά άμορφης σακχαρόζης με άμορφα σάκχαρα που είχαν υψηλότερη T_g όπως η τρεαλόζη, ραφινόζη και λακτόζη δεν επέφερε αξιοσημείωτη μεταβολή στην T_g του μίγματος. Οι Kets et al. (2004) συμπέραναν ότι η T_g ενός μίγματος μπορεί να είναι υψηλότερη από εκείνη των επιμέρους συστατικών λόγω της δημιουργίας δεσμών υδρογόνου, ως αποτέλεσμα της μη ιδανικής ανάμιξης των συστατικών. Συγκεκριμένα, η ανάμιξη του χαμηλού μοριακού βάρους κιτρικού νατρίου με την σακχαρόζη αναμενόταν να επιφέρει την ταπείνωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης της σακχαρόζης. Αντιθέτως η T_g του τελικού μίγματος ήταν μεγαλύτερη από τις T_g τόσο του κιτρικού νατρίου όσο και της σακχαρόζης. Χρησιμοποιώντας FT-IR διαπίστωσαν ότι είχαν αναπτυχθεί ισχυρότατοι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των καρβοξυλικών ομάδων του κιτρικού νατρίου και των υδροξυλίων της σακχαρόζης.

2.6 Επίδραση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης στις φυσικοχημικές μεταβολές των τροφίμων

Προκειμένου να διατηρηθούν αναλλοίωτα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων κατά την αποθήκευση, η φυσικοχημική τους κατάσταση πρέπει να παραμείνει αμετάβλητη. Οποιαδήποτε αλλαγή δεν επιφέρει μόνο αλλαγές στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων αλλά μπορεί να αποτελέσει και την κινητήρια δύναμη για μια σειρά διεργασιών, όπως χημικές αντιδράσεις, δομικές αλλαγές, μικροβιακή αλλοίωση κ.ά., που τείνουν να υποβαθμίσουν ποιοτικά τα τρόφιμα (Bhandari & Howes, 1999). Οι κυριότερες ανεπιθύμητες φυσικοχημικές μεταβολές των τροφίμων είναι η κρυστάλλωση, η συσσωμάτωση, η κροκίδωση, η απώλεια των πτητικών συστατικών, η οξείδωση κ.ά. (Zhou & Roos, 2011; Shrestha et al., 2007; Bhandari & Roos, 2003; Roos, 2003). Οι πιο δραστικές αλλαγές κατά την αποθήκευση ενός τροφίμου λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_g και συνεπώς ο καθορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την κατανόηση των διαφόρων φυσικοχημικών διεργασιών αλλά και για την εκτίμηση του χρόνου ζωής των τροφίμων (Champion et al., 2000).

Όπως έχει ήδη σημειωθεί, όλα τα άμορφα προϊόντα βρίσκονται σε μία μετασταθή κατάσταση και επομένως τείνουν να μεταβούν στην κρυσταλλική τους κατάσταση, με την πάροδο του χρόνου αποθήκευσης. Η κινητική της κρυστάλλωσης καθορίζεται από την διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας αποθήκευσης και της T_g του τροφίμου ($T-T_g$), με αποτέλεσμα υψηλές θερμοκρασίες αποθήκευσης να επιταχύνουν την διεργασία της κρυστάλλωσης (Senoussi et al., 1995; Roos & Karel, 1991b). Η άμεση πλαστικοποιητική δράση της αυξανόμενης υγρασίας σε μία δεδομένη θερμοκρασία είναι αντίστοιχη με την αύξηση της θερμοκρασίας σε δεδομένη τιμή υγρασίας, καθώς η θερμοκρασιακή διαφορά ($T-T_g$) εμπεριέχει την θερμοκρασία αποθήκευσης ή επεξεργασίας (T) αλλά και την περιεχόμενη υγρασία (μέσω της T_g) (Venir & Maltini, 2013). Όσο υψηλότερη είναι η διαφορά αυτή, τόσο το σύστημα απομακρύνεται από την υαλώδη κατάσταση και την κινητική σταθερότητα, επιταχύνοντας την κρυστάλλωση καθώς και κάθε άλλη φυσικοχημική μεταβολή. Δεδομένου ότι τα άμορφα σάκχαρα μικρού μοριακού βάρους είναι πολύ υγροσκοπικά (Aguilera, de Valle & Karel, 1995), εφόσον προσροφηθεί υγρασία σε μία περιοχή ενός τροφίμου

πλούσιου σε σάκχαρα, τότε τοπικά η T_g μειώνεται, αυξάνοντας την μοριακή κίνηση και συνεπώς τον ρυθμό κρυστάλλωσης. Καθώς η σχηματιζόμενη κρυσταλλική διάταξη δεν επιτρέπει την ενσωμάτωση του απορροφημένου νερού, αυτό αποβάλλεται και επικάθεται στην επιφάνεια των μορίων, δημιουργώντας διασωματιδιακές γέφυρες υγρού με τα γειτονικά μόρια, με αποτέλεσμα να εκδηλώνεται ταυτόχρονα το φαινόμενο της συγκόλλησης και συσσωμάτωσης (Jouppila & Roos, 1994a; 1994b). Επιπρόσθετα, η περίσσεια του νερού θα απορροφηθεί από τα γειτονικά μόρια, ευνοώντας την αλυσιδωτή εξέλιξη της κρυστάλλωσης (Bhandari & Howes, 1999).

Σε θερμοκρασίες αποθήκευσης πάνω από την T_g , αποξηραμένα φρούτα πλούσια σε σάκχαρα, όπως π.χ. η σταφίδα, εμφανίζουν το ανεπιθύμητο φαινόμενο της συσσωμάτωσης (Mathlouthi & Roge, 2003). Όπως έχει ήδη αναφερθεί κατά την υαλώδη μετάβαση, το ιξώδες μειώνεται δραστικά (10^6 - 10^8 Pa-s), συντελώντας στην αύξηση του κολλώδους του προϊόντος που επηρεάζεται άμεσα από την περιεχόμενη υγρασία του αφυδατωμένου τροφίμου καθώς και από τη θέρμανση άνω της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Εάν συνεπώς ένα αφυδατωμένο τρόφιμο με σχετικά υψηλότερη υγρασία θερμανθεί σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της T_g , τότε η επιφάνεια του θα γίνει ιξώδης, ευνοώντας τον σχηματισμό γεφυρών μεταξύ των γειτονικών σωματιδίων που οδηγεί σε συσσωμάτωση (Schaller-Povolny et al., 2000; Chuy & Labuza, 1994; Jouppila & Roos, 1994a; 1994b). Οι Fitzpatrick et al. (2007) παρατήρησαν ότι η θέρμανση σκόνης γάλακτος στους 10-20°C πάνω από την T_g της άμορφης λακτόζης, είχε ως αποτέλεσμα την δραστική αύξηση της κολλητικότητας και συνεκτικότητας (cohesiveness) του προϊόντος. Επιπροσθέτως, πιθανή φθορά του εξωτερικού φλοιού, συντελεί στη διάχυση των σακχάρων, με τη μορφή υπερσυμπυκνωμένου σιροπιού, από τους εσωτερικούς ιστούς προς την επιφάνεια του τροφίμου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες αποθήκευσης, το ιξώδες του διαλύματος σακχάρων θα σημειώσει σημαντική αύξηση, προκαλώντας την συσσωμάτωση γειτονικών μονάδων του προϊόντος και τελικά τον σχηματισμό μεγάλων στερεών μαζών. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος ενδείκνυται η επιφανειακή κάλυψη με λάδι, προκειμένου να αποφευχθεί η άμεση επαφή μεταξύ των επιφανειών που έχουν υποστεί φθορά και εμφανίζουν κολλώδη υφή (Patil et al., 1995).

Η τραγανότητα που αποτελεί το κυριότερο οργανοληπτικό χαρακτηριστικό διαφόρων αφυδατωμένων τροφίμων με εύθρυπτη κυτταρική δομή χαμηλής πυκνότητας,

κινδυνεύει να χαθεί όταν η περιεχόμενη υγρασία του τροφίμου υπερβεί κάποια κρίσιμη τιμή (6-9% για κράκερ, τσιπς, δημητριακά πρωινού κ.ά.) (Le Meste et al., 2002). Αρχικά η απώλεια της συγκεκριμένης ιδιότητας αποδόθηκε ολοκληρωτικά στο φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης (Roos, 1995a; Slade & Levine, 1993), εξαιτίας της μείωσης της τιμής του συντελεστή ελαστικότητας, που αποτελεί χαρακτηριστική μεταβολή των πολυμερών κατά την υαλώδη μετάβαση. Ωστόσο σε νεότερες έρευνες που αφορούσαν διάφορα προϊόντα εξώθησης παρατηρήθηκε ότι αυτή η ανεπιθύμητη αλλαγή της υφής των προϊόντων έλαβε χώρα όταν το τρόφιμο βρισκόταν σε υαλώδη κατάσταση, δηλαδή σε θερμοκρασίες κάτω από την T_g (Roudaut et al., 1998; Li et al., 1998; Nicholls et al., 1995; Le Meste et al., 1996; 1992). Τα πτητικά συστατικά ενός τροφίμου, που εγκλωβίζονται μέσα στις άμορφες περιοχές, κατά την ξήρανση τροφίμων, παρουσιάζουν περιορισμένη κινητικότητα όταν το τρόφιμο βρίσκεται στην άμορφη κατάσταση, δεδομένου ότι η διάχυση τους είναι εφικτή μόνο διαμέσου των πόρων του συστήματος (Whorton, 1995). Αυξανόμενης της θερμοκρασίας, σε τιμές πάνω από την T_g , παρατηρείται μια σημαντική επιτάχυνση της διάχυσης των πτητικών συστατικών, λόγω αύξησης του ελεύθερου όγκου αλλά και μεταβολής της κινητικής κατάστασης (Whorton, 1995; Whorton & Reineccius, 1995; Roos & Karel 1991a). Η απώλεια του διακετυλίου, κατά την αποθήκευση άμορφης λακτόζης σε θερμοκρασία 20°C πάνω από την T_g , μελετήθηκε από τους Senoussi et al. (1995). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής, έπειτα από 6 ημέρες αποθήκευσης η λακτόζη υπέστη κρυστάλλωση, προκαλώντας την πλήρη διαφυγή του διακετυλίου. Οι Levi & Karel (1995) αντίστοιχα ανέφεραν τον αυξανόμενο ρυθμό διάχυσης του πτητικού συστατικού 1-n-προπανόλη, ως αποτέλεσμα της κρυστάλλωσης ενός άμορφου μίγματος σακχαρόζης και ραφινόζης, κατά την αποθήκευση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από την T_g .

Παρόλο που οι χημικές μεταβολές στα τρόφιμα χαμηλής υγρασίας είναι περιορισμένες, κατά την αποθήκευση σε θερμοκρασίες, πάνω από την T_g , η αύξηση της ενδομοριακής κινητικότητας καθώς και της διαχυτικής ικανότητας του οξυγόνου συντελεί στην επιτάχυνση διαφόρων ανεπιθύμητων χημικών αντιδράσεων. Η ταχύτητα της μη ενζυμικής αμύρωσης είναι εξαιρετικά χαμηλή σε θερμοκρασίες μικρότερες από την T_g και αυξάνεται απότομα όταν η θερμοκρασία αποθήκευσης ξεπεράσει την τιμή της T_g , λόγω της εκτεταμένης διάχυσης (Miao & Roos, 2005b; Roos

& Himberg, 1994; Buera & Karel, 1993; Karmas, Buera & Karel, 1992). Ο ρυθμός της οξειδωσης ευαίσθητων συστατικών επίσης επιταχύνεται σε θερμοκρασίες πάνω από την T_g , τόσο λόγω της πιθανής κρυστάλλωσης που εξαναγκάζει τα εγκλωβισμένα συστατικά να κινηθούν από το εσωτερικό, όπου σχηματίζεται το κρυσταλλικό πλέγμα, προς την επιφάνεια όσο και από την αυξανόμενη ικανότητα διάχυσης του οξυγόνου (Bhandari & Howes, 1999). Οι Moreau & Rosenberg (1996) διαπίστωσαν ότι το λίπος γάλακτος οξειδώθηκε ταχέως όταν μετανάστευσε στην επιφάνεια, λόγω της κρυστάλλωσης της λακτόζης σε μίγμα πρωτεϊνών ορού και λίπους γάλακτος. Επίσης οι Labrousse et al. (1992), μελετώντας άμορφο μίγμα σακχάρων, παρατήρησαν ότι το έλαιο του λινελαϊκού μεθυλίου, που είχε ενθυλακωθεί στο μίγμα, απομακρύνθηκε ολικώς και μετέπειτα οξειδώθηκε ταχέως, ως αποτέλεσμα της κρυστάλλωσης που έλαβε χώρα.

2.7 Μοντέλα πρόβλεψης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης

Τα κυριότερα συστατικά των τροφίμων, εκτός από το νερό, αποτελούν τα σάκχαρα, οι πρωτεΐνες και τα λίπη. Οι υδατάνθρακες εμφανίζουν την μεγαλύτερη επίδραση στην T_g ενός άμορφου ξηρού τροφίμου, συγκρινόμενοι με τα υπόλοιπα μακροσυστατικά (Bhandari & Howes, 1999). Η πλαστικοποιητική δράση γνωστών σακχάρων μικρού μοριακού βάρους, όπως η φρουκτόζη, γλυκόζη και σακχαρόζη είναι αξιοσημείωτη σε τρόφιμα πλούσια σε σάκχαρα. Η επίδραση αυτή οφείλεται τόσο στο μικρό μοριακό βάρος τους, όσο και στην χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης τους, που έχει πλήρως μελετηθεί (Roos & Karel, 1991c; Roos, 1993a). Αντιθέτως, η επίδραση των πρωτεϊνών και των λιπών σε συνηθισμένα τρόφιμα όπως η σκόνη γάλακτος, δεν φάνηκε να έχει αντίστοιχα αποτελέσματα, αναφορικά με την μείωση της T_g του τροφίμου (Shimada et al., 1991; Jouppila & Roos, 1994a & b). Η ταπείνωση της T_g ως αποτέλεσμα της προσθήκης ενός μέσου αραίωσης ή πλαστικοποιητή μπορεί να περιγραφεί από πλήθος θεωρητικών προσεγγίσεων, όπως η θεωρία του ελεύθερου όγκου ή οι θερμοδυναμικές θεωρίες (Gordon & Taylor, 1952; Couchman & Kárász, 1978). Για την πρόβλεψη της T_g ενός μίγματος έχουν αναπτυχθεί θεωρητικά μοντέλα, τα οποία συσχετίζουν την T_g ενός ομοιογενούς μίγματος διαφόρων συστατικών με τα κλάσματα μάζας και τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά των επιμέρους συστατικών.

Η ημι-θεωρητική εξίσωση των Couchman & Karasz (1978) βασίζεται στις ιδιότητες των καθαρών συστατικών ενός μίγματος πολυμερών βάσει της θερμοδυναμικής θεωρίας της υαλώδους μετάπτωσης και περιγράφεται από τη σχέση:

$$\ln T_g = \frac{\sum_1^n (m_i \cdot \Delta C_{pi} \cdot \ln T_{gi})}{\sum_1^n (m_i \cdot \Delta C_{pi})}, \quad (2.2)$$

όπου m_i , T_{gi} και ΔC_{pi} είναι αντίστοιχα το κλάσμα μάζας, η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως και η μεταβολή της ειδικής θερμότητας στην υαλώδη μετάπτωση κάθε συστατικού. Ωστόσο λόγω της αβεβαιότητας που συνοδεύει τη μέτρηση των παραμέτρων T_{gi} και ΔC_{pi} για τα βιοπολυμερή αλλά και της μη ικανοποιητικής συμφωνίας με αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα, η εξίσωση αυτή έχει τεθεί υπό αμφισβήτηση (Le Meste et al., 2002).

Η εμπειρική εξίσωση των Gordon & Taylor (1952) χρησιμοποιείται κυρίως είτε για να προβλέψει την επίδραση της υγρασίας στην T_g ενός τροφίμου είτε για να εκτιμήσει την T_g ενός δυαδικού μίγματος πολυμερών που αποτελείται π.χ. από υδατάνθρακες μικρού και μεγάλου μοριακού βάρους (Roos, 1995a; Aguilera, Levi & Karel., 1993). Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή:

$$T_g = (m_2 \cdot T_{g2} + k \cdot m_1 \cdot T_{g1}) / (m_2 + k \cdot m_1), \quad (2.3)$$

όπου m_2 και m_1 είναι τα κλάσματα μάζας των στερεών και του νερού αντίστοιχα, T_{g2} και T_{g1} , οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης τους και k μια εμπειρική σταθερά. Από θερμοδυναμικής απόψεως, η παράμετρος k είναι αντίστοιχη του μεγέθους μεταβολής της ειδικής θερμότητας ενός συστατικού του μίγματος, στην T_g του μίγματος (Jaya & Das, 2009). Σύμφωνα με τους Matveev et al. (2000), η εξίσωση Gordon–Taylor προέβλεψε την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης δυαδικού συστήματος πολυμερών, λαμβάνοντας υπόψη την T_g των άνυδρων πολυμερών καθώς και του νερού (Kalichevsky & Blanshard, 1993). Επιπλέον βρέθηκε να έχει ικανοποιητική εφαρμογή στην περίπτωση μίγματος σακχάρων διαφορετικού μοριακού βάρους και βιοπολυμερών όπως η πολυδεξτρόζη (Ribeiro et al., 2003), η ινουλίνη (Zimeri & Kokini, 2002) και οι μαλτοδεξτρίνες (Roos and Karel, 1991α). Ωστόσο οι Seo et al. (2005), μελέτησαν την προσαρμογή του μοντέλου σε διαφορετικά μίγματα ολιγοσακχαριτών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους η

εξίσωση Gordon–Taylor προέβλεψε επιτυχώς την T_g μίγματος μονοσακχαριτών (σορβιτόλη-γλυκόζη) αλλά και δισακχαριτών (σακχαρόζη- τρεαλόζη) αλλά δεν έδειξε καλή προσαρμογή στην περίπτωση μιγμάτων αποτελούμενων από μονοσακχαρίτη και δισακχαρίτη (σορβιτόλη- σακχαρόζη και γλυκόζη- σακχαρόζη). Η αιτιολόγηση βασίστηκε στην επίσης σημαντική επίδραση της μοριακής δομής των σακχάρων στην μεταβολή της T_g του τελικού μίγματος, εκτός από το μοριακό βάρος, η οποία όμως δεν μπορεί να εκφραστεί μέσω του συγκεκριμένου μοντέλου. Το κύριο μειονέκτημα της εξίσωσης Gordon & Taylor είναι ότι βασίζεται στην παραδοχή της ιδανικής ανάμειξης των συστατικών ενός μίγματος, συνδυασμένης με τη θεωρία του ελεύθερου όγκου, η οποία δεν ανταποκρίνεται στην πλήρη πραγματικότητα. Η ιδανική ανάμειξη προϋποθέτει ότι οι ελεύθεροι όγκοι των διαφόρων συστατικών είναι συμπληρωματικοί και ανεπηρέαστοι από τυχόν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών, καθώς αυτές θεωρείται ότι δεν υφίστανται. Αν και η εξίσωση αυτή έχει εφαρμοσθεί και στην περίπτωση βιολογικών μιγμάτων (Sablani et al., 2007), το μοντέλο των Couchman & Karasz συνήθως χρησιμοποιείται για πολυσύνθετα μίγματα (Roos, 1995c; Arvanitoyannis et al., 1993). Οι Truong et al. (2002) ανέφεραν ότι το μοντέλο των Couchman & Karasz, μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία σε τριαδικά, τετραδικά αλλά και μεγαλύτερης τάξης συστήματα. Ωστόσο και τα δύο παραπάνω μοντέλα μειονεκτούν ως προς το γεγονός ότι η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως του νερού μερικές φορές χρησιμοποιείται ως παράμετρος προσαρμογής στο μοντέλο, λόγω της αβεβαιότητας της μέτρησης της τιμής της (Velikov et al., 2001).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

3.1 Εισαγωγή

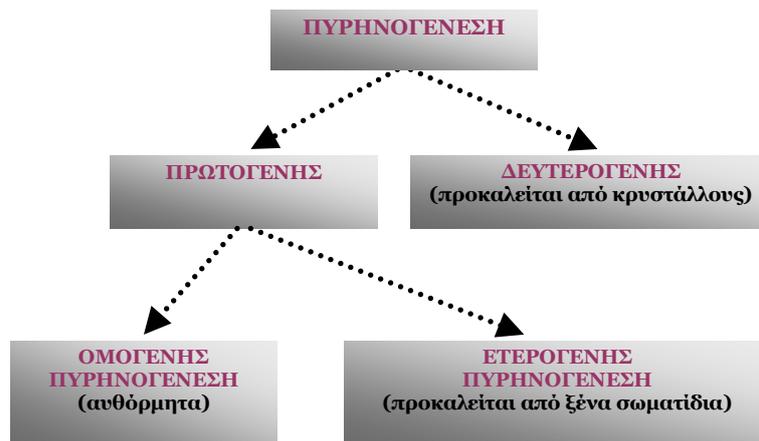
Η κρυστάλλωση των άμορφων σακχάρων μικρού μοριακού βάρους, αποτελεί μια μετάπτωση φάσεως που λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία μεταξύ της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και της θερμοκρασίας τήξης και είναι μια διεργασία που σχετίζεται άμεσα με την ποιότητα των τροφίμων (Levenson & Hartel, 2005; Le Meste et al., 2002; Hartel, 2001). Το φαινόμενο αυτό ευθύνεται για μία σειρά σημαντικών αλλαγών που συμβαίνουν στα τρόφιμα με υψηλό περιεχόμενο σε σάκχαρα και μέση υγρασία και μπορεί να προκαλέσει την υποβάθμιση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους (Hartel et al., 2011; Buera et al., 2005; Kedward et al., 2000a;

Bhandari & Howes, 1999). Εφαρμόζεται ευρύτατα στη βιομηχανία τροφίμων για την παραγωγή διαφόρων προϊόντων (π.χ. ζάχαρη, αλάτι) ως μέθοδος εξευγενισμού, ενώ σε πολλά τρόφιμα καθορίζει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων (υφή παγωτού, βουτύρου κ.ά.). Εν τούτοις, η μη ελεγχόμενη κρυστάλλωση των συστατικών ενός τροφίμου, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας ή αποθήκευσής του, συντελεί στην ποιοτική του υποβάθμιση, όπως η κρυστάλλωση σακχάρων στη σταφίδα ή η ανακρυστάλλωση λίπους στη σοκολάτα (Hartel, 2001). Συνεπώς η κρυστάλλωση αποτελεί είτε μια επιδιωκόμενη είτε μια ανεπιθύμητη διεργασία, ανάλογα με το επιθυμητό προϊόν και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του (Roos, 1995a). Η κρυστάλλωση είναι κυρίως μια διεργασία δύο σταδίων, που περιλαμβάνει την πυρηνογένεση (σχηματισμός πυρήνων κρυστάλλωσης) και την διάδοση (ανάπτυξη και τελειοποίηση των σχηματιζόμενων κρυστάλλων). Είναι δυνατόν οι διεργασίες που οδηγούν στον σχηματισμό της νέας φάσης (πυρηνογένεση & κρυσταλλική ανάπτυξη) να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα σε διαφορετικές περιοχές του τροφίμου, στο οποίο συμβαίνει η κρυστάλλωση, πάντα όμως τηρείται μια αυστηρή διαδοχή αυτών (Hartel, 2001).

3.2 Πυρηνογένεση

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 (McLeod et al., 2011). Η ανάπτυξη των κρυστάλλων προϋποθέτει την παρουσία αυτών των μικροσκοπικών στερεών σωματιδίων που θα δράσουν ως κέντρα κρυστάλλωσης και καλούνται έμβρυα ή φύτερες ή πυρήνες των κρυστάλλων (Mullin, 2001). Η πυρηνογένεση μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα ή να προκληθεί τεχνητά. Διακρίνεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: την πρωτογενή και δευτερογενή πυρηνογένεση. Η πρωτογενής πυρηνογένεση δεν απαιτεί την προϋπαρξη κέντρων κρυστάλλωσης της ουσίας και απαραίτητη προϋπόθεση για τον σχηματισμό των πυρήνων κρυστάλλωσης είναι η υπέρβαση ενός ενεργειακού φράγματος, σε δεδομένη θερμοκρασία και συγκέντρωση, καθιστώντας εφικτό τον σχηματισμό της κρυσταλλικής φάσης (Hartel & Shastry, 1991). Όταν υπερπηδηθεί αυτό το ενεργειακό φράγμα, αποβάλλεται η λανθάνουσα θερμότητα που συνδέεται

με την κρυστάλλωση, ευνοώντας περαιτέρω την πυρηνογένεση (Hartel, 2008). Συνεπώς υπάρχει μια μετασταθής περιοχή όπου ένα υπέρκορο ή υπερψυγμένο σύστημα, θα παραμείνει για κάποιο χρονικό διάστημα μέχρι να προβεί στην πυρηνογένεση. Αντιθέτως, η δευτερογενής πυρηνογένεση οφείλεται στην προγενέστερη παρουσία κρυστάλλων της ουσίας (Hartel, 1991). Η πρωτογενής πυρηνογένεση διαχωρίζεται περαιτέρω στην ομογενή πυρηνογένεση, η οποία λαμβάνει χώρα αυθόρμητα και στην ετερογενή πυρηνογένεση, που προκαλείται από την παρουσία ξένων σωματιδίων (Hartel, 2008; Mullin, 2001). Παρόλο που οι διαφορετικοί τύποι πυρηνογένεσης έχουν ομοιότητες αναφορικά με το μηχανισμό τους, διαφέρουν ως προς τις θερμοδυναμικές ιδιότητές τους καθώς και το ρυθμό τους (Kiani & Sun, 2011). Συνοπτικά, τα είδη της πυρηνογένεσης φαίνονται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 3.1).



Εικόνα 3.1: Είδη πυρηνογένεσης.

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η πυρηνογένεση, θα πρέπει αρχικά τα μόρια στη υγρή φάση να υπερνικήσουν κάθε αλληλεπίδραση που τα συνδέει με την πρότερη φάση τους και έπειτα να οργανωθούν χωροταξικά μεταξύ τους, ώστε να μειώσουν την ελεύθερη ενέργειά τους και να σχηματίσουν μοριακές συστάδες ικανού μεγέθους για την δημιουργία μιας νέας επιφάνειας (κρυσταλλική επιφάνεια). Σε ένυδρο περιβάλλον, τα μόρια των σακχάρων ενώνονται με μόρια του νερού μέσω δεσμών υδρογόνου, των οποίων ο αριθμός εξαρτάται τόσο από τη χημική δομή του σακχάρου όσο και από τη συγκέντρωσή του. Για να συμβεί η πυρηνογένεση, θα πρέπει τα μόρια του νερού να αποσυνδεθούν από τα σάκχαρα, επιτρέποντας έτσι την αλληλεπίδραση

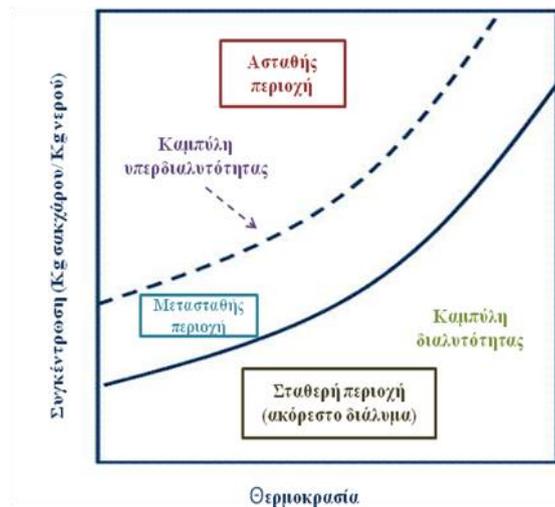
μεταξύ των μορίων των σακχάρων, που συμβαίνει με αυξημένη συχνότητα όταν η συγκέντρωση αυξάνει πάνω από το επίπεδο κορεσμού (Hartel et al., 2011). Η κινητήριος δύναμη της πυρηνογένεσης είναι για μεν τα διαλύματα ο υπερκορεσμός, ενώ για τα τήγματα (melts) η υπέρψυξη (Hartel, 2008). Λόγω της φυσικής παρουσίας ετερογενών πυρήνων κρυστάλλωσης, όπως οι κόκκοι σκόνης ή διάφορες προσμίξεις, η συνήθης μορφή πυρηνογένεσης στα τρόφιμα είναι η ετερογενής πυρηνογένεση (Roos et al., 2013).

3.2.1 Ο χρόνος επαγωγής

Οι Christiansen & Nielsen (1951), εισήγαγαν την έννοια του χρόνου επαγωγής, προκειμένου να προβλεφθεί η έναρξη της πυρηνογένεσης, αναπτύσσοντας μία εμπειρική μαθηματική εξίσωση που σχετίζει τον χρόνο επαγωγής με την αρχική συγκέντρωση (C) ενός υπέρκορου διαλύματος:

$$t = K_p \cdot C^{(1-p)} \quad (3.1)$$

όπου p είναι ο αριθμός των δομικών μονάδων που απαρτίζουν τον κρίσιμο πυρήνα και K_p μία σταθερά. Ο χρόνος επαγωγής χρησιμοποιείται συνήθως στην περίπτωση της ομογενούς πυρηνογένεσης και εκφράζει τον χρόνο που απαιτείται προκειμένου να σχηματιστεί ο πρώτος διακριτός πυρήνας (McLeod et al., 2011). Ανεξαρτήτως της ιθούσας δύναμης που προκαλεί την πυρηνογένεση, ένα σύστημα παραμένει στη μετασταθή κατάσταση για κάποιο χρονικό διάστημα, μέχρι να ικανοποιήσει τις απαραίτητες προϋποθέσεις, προκειμένου να σχηματίσει τη νέα κρυσταλλική φάση. Η μετασταθής περιοχή συναντάται σε ελαφρώς υψηλότερες συγκεντρώσεις, με χαμηλό βαθμό υπερκορεσμού, όπως φαίνεται και στην καμπύλη διαλυτότητας (Εικόνα 3.2), η οποία ορίζει την ισορροπία μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης. Σε αυτή την περιοχή, τα υπέρκορα διαλύματα μπορεί να είναι πρακτικά σταθερά για μεγάλα χρονικά διαστήματα (Mathlouthi, 2012), ωστόσο αν παρουσιαστούν εκκινητές κρυστάλλωσης, η κρυσταλλική ανάπτυξη θα λάβει χώρα άμεσα. Στην ασταθή περιοχή, συμβαίνει αυθόρμητη κρυστάλλωση της ουσίας και οι κρύσταλλοι μεγαλώνουν ταχύτατα, μετά την πάροδο του χρόνου επαγωγής (induction time).



Εικόνα 3.2: Διάγραμμα διαλυτότητας.

Δυστυχώς ο αληθινός χρόνος επαγωγής είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστεί, δεδομένου ότι ο πρωτοεμφανιζόμενος πυρήνας έχει τόσο μικρή διάσταση (nm) και είναι πρακτικά αδύνατον να παρατηρηθεί (Hartel, 2008). Συνεπώς ο προσδιορισμός του χρόνου επαγωγής βασίζεται στην παρατήρηση αναπτυσσόμενου πυρήνα με ανιχνεύσιμο μέγεθος και πραγματοποιείται συνήθως με οπτική ενόργανη παρατήρηση (μικροσκοπία, σκέδαση φωτός κ.ά.). Ο χρόνος επαγωγής μειώνεται εκθετικά, με την αύξηση της θερμοκρασίας (McLeod et al., 2011; Levenson & Hartel, 2005) ενώ αυξάνεται όταν η θερμοκρασία πλησιάσει την T_g , και μπορεί να σχετιστεί με άλλες φυσικοχημικές παράμετρους όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), θερμοκρασία κρυσταλλωσης (T_c) και θερμοκρασίας τήξης (T_m) μέσω του μαθηματικού μοντέλου Williams-Landel-Ferry (Roos, 1995a; Levenson & Hartel, 2005; Roos & Karel, 1992) ή της τροποποιημένης εξίσωσης Avrami-Erofeev's (Kedward et al., 2000a; 2000b; Kawakami et al., 2006; Ohashi et al., 2007; Imamura et al., 2010) που αναφέρονται αναλυτικά στην παράγραφο 3.4. Έχει επίσης αναφερθεί ότι εκτός από τη θερμοκρασία ο χρόνος επαγωγής επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από την ιστορία ενός άμορφου συστήματος, όπως π.χ. ο βαθμός και ο τρόπος ψύξης, η χαλάρωση της ενθαλπίας, η συμπίεση κ.ά. (Imamura et al., 2012; 2010; Kawakami et al., 2006).

3.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την πυρηνογένεση

Αν και οι παράγοντες επηρεάζουν την πυρηνογένεση στα τρόφιμα και στα περιεχόμενα άμορφα συστατικά τους είναι ποικίλοι, πιθανότατα οι πιο σημαντικοί είναι η μοριακή κινητικότητα και η θερμοδυναμικά ωθούσα δύναμη. Μεταξύ των κυριότερων παραγόντων 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 (Eliasson, 2006; Hartel, 2001; Mullin, 2001). Καθώς η πυρηνογένεση καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την μετέπειτα κρυσταλλική ανάπτυξη, θεωρείται σκόπιμη η διερεύνηση των παραγόντων αυτών. Αναλυτικότερα, η αύξηση του βαθμού υπερκορεσμού συνιστά αύξηση του ρυθμού πυρηνογένεσης (McLeod et al., 2011; Arellano et al., 2004; Shi et al., 1990). 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. Αυτή η μείωση, οφείλεται στην παρεμπόδιση της κίνησης των σακχάρων μέσα στο διάλυμα, γεγονός που καθιστά δυσκολότερη την ενσωμάτωση τους στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει την πυρηνογένεση, με ποικίλους τρόπους. Σε ένα διάλυμα, συγκεκριμένης συγκέντρωσης, η μείωση της θερμοκρασίας θα επιφέρει μείωση της διαλυτότητας και συνεπώς αύξηση του βαθμού υπερκορεσμού του διαλύματος που συνεπάγεται αύξηση του ρυθμού πυρηνογένεσης (Tai et al., 2009; Arellano et al., 2004; Shi et al., 1990). Εντούτοις περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας θα έχει αντίθετο αποτέλεσμα καθώς η υπερβολική αύξηση του υπερκορεσμού θα προκαλέσει αύξηση του ιξώδους και συνεπώς μειωμένο ρυθμό διάχυσης των μορίων των σακχάρων. Ωστόσο στην περίπτωση εκείνη που επιτυγχάνεται σταθερός βαθμός υπερκορεσμού του διαλύματος, η αύξηση της θερμοκρασίας θα συνεπάγεται και αύξηση του ρυθμού πυρηνογένεσης. Σχετικά με τον χρόνο επαγωγής, αυτός θα έχει μεγάλη τιμή σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, καθώς η κινητήριος δύναμη του υπερκορεσμού θα είναι χαμηλή αλλά και σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες λόγω μειωμένης μοριακής κινητικότητας (Hartel, 2008). Εφόσον η πυρηνογένεση αποτελεί ένα κινητικό φαινόμενο, απαιτείται ένας συγκεκριμένος χρόνος για την ολοκλήρωση των

απαραιτήτων διεργασιών της κρυστάλλωσης. Ο ρυθμός ψύξης είναι μια κρίσιμη παράμετρος, καθώς εάν ένα υπέρκορο διάλυμα ψυχθεί τάχιστα, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να μην λάβει χώρα πυρηνογένεση λόγω έλλειψης των κατάλληλων συνθηκών, που θα εξασφαλίσουν την έναρξη της. Ο ρυθμός ψύξης ο οποίος είναι ταχύτερος από τον ρυθμό πυρηνογένεσης ευνοεί τη μετάπτωση από την άμορφη (ελαστοπλαστική) στην υαλώδη κατάσταση αντί της κρυσταλλικής (Hartel & Shastry, 1991).

Σε γενικές γραμμές, η μηχανική ανάδευση ευνοεί την πυρηνογένεση και μειώνει τον απαιτούμενο βαθμό υπερκορεσμού, παρέχοντας στο σύστημα πρόσθετη εισροή ενέργειας, ενώ παράλληλα δημιουργεί τοπικές αυξήσεις της συγκέντρωσης, που ξεπερνούν την κρίσιμη τιμή πυρηνογένεσης (Frawley et al., 2012; Tai et al., 2009; Dhonsi & Stapley, 2006). Εξάιρεση αποτελούν τα συστήματα με χαμηλό βαθμό υπερκορεσμού, όπου η ανάδευση προκαλεί την επαναδιάλυση των συστάδων των δομικών μονάδων εκείνων, που δεν έχουν ακόμη αποκτήσει το κρίσιμο μέγεθος και συνεπώς δεν είναι θερμοδυναμικά σταθερές. Η επίδραση της παρουσίας άλλων ουσιών (προσμίξεων) στην διαδικασία της πυρηνογένεσης είναι μάλλον περίπλοκη. Στα περισσότερα τρόφιμα τα σάκχαρα δεν περιέχονται με τη μορφή καθαρού διαλύματος αλλά με τη μορφή ενός πολύπλοκου μίγματος μιας ποικιλίας συστατικών, όπως άλλα σάκχαρα, πρωτεΐνες, άλατα, χρωστικές κ.ά. Οι Hartel & Shastry (1991) αναφέρουν ότι εξαιρούμενης της ετερογενούς πυρηνογένεσης, η παρουσία εξωγενών ουσιών σε τρόφιμα πλούσια σε σάκχαρα, δρα ανασταλικά στο ρυθμό πυρηνογένεσης. Η ικανότητα διαφορετικών σακχάρων να συμμετέχουν στην πυρηνογένεση μπορεί να διαφέρει επίσης σημαντικά, ανάλογα με τη φύση τους. Για παράδειγμα, η μαννιτόλη και η μαλτιτόλη εμφανίζουν μεγαλύτερο ρυθμό πυρηνογένεσης σε σχέση με τη σακχαρόζη και ξυλιτόλη. Αυτό οφείλεται στις διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες των σακχάρων, όπως η διαλυτότητα, το ιζώδες, η επιφανειακή τάση και ο βαθμός ενυδάτωσης (αριθμός μορίων νερού που συνδέονται με το σάκχαρο) (Bensouissi et al., 2010).

3.3 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. Τόσο οι συνθήκες όσο και ο ρυθμός της κρυσταλλικής ανάπτυξης επηρεάζουν τα τελικά χαρακτηριστικά του παραγόμενου κρυστάλλου (Mullin, 2001). Η κρυσταλλική ανάπτυξη των σακχάρων, 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.

Από τις προαναφερθείσες διεργασίες, συνήθως μία ή δύο καθορίζουν την ταχύτητα ανάπτυξης του κρυστάλλου. Για την ερμηνεία του μηχανισμού της κρυσταλλικής ανάπτυξης έχουν διατυπωθεί διάφορες θεωρίες, που βασίζονται στην κινητική και θερμοδυναμική περιγραφή του φαινομένου (Mullin, 2001; Chernov, 1989). Η θεωρία της επιφανειακής ενέργειας βασίζεται στην απαίτηση του νεοσχηματιζόμενου κρυστάλλου, να αποκτήσει μια σχηματική διαμόρφωση, η οποία θα αντιστοιχεί στην ελάχιστη απαιτούμενη επιφανειακή ενέργεια. Η θεωρία της διάχυσης υποστηρίζει ότι, νέο υλικό επικάθεται συνεχώς πάνω σε μια προϋπάρχουσα κρυσταλλική φάση, με ρυθμό που καθορίζεται από τη διαφορά της συγκέντρωσης ανάμεσα στο σημείο

απόθεσης και στον κύριο όγκο του υπέρκορου διαλύματος. Σύμφωνα με τον Volmer (1939) που ανέπτυξε τη θεωρία της προσρόφησης στοιβάδας, η διαδικασία ανάπτυξης των κρυστάλλων αποτελεί μια επαναλαμβανόμενη προσρόφηση διαδοχικών στρωμάτων, που επιφέρει τελικά την ανάπτυξη της κρυσταλλικής επιφάνειας. Σε αρκετές περιπτώσεις κατά την ανάπτυξη των κρυστάλλων, λαμβάνουν χώρα περισσότεροι από ένας μηχανισμοί. Στη περίπτωση που οι μηχανισμοί εξελίσσονται παράλληλα, τότε ο ταχύτερος καθορίζει την ταχύτητα ανάπτυξης, ενώ αν εξελίσσονται διαδοχικά, τότε η ταχύτητα ανάπτυξης καθορίζεται από το βραδύτερο μηχανισμό (Mullin, 2001).

3.3.1 Παράγοντες που επιδρούν στο ρυθμό της κρυσταλλικής ανάπτυξης

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, τα άμορφα συστατικά των τροφίμων, 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 (Eliasson, 2006; Roos, 1995c). Η θερμοκρασία αποθήκευσης καθώς και το μέγεθος της διακύμανσης της, η σχετική υγρασία του αέρα αλλά και ο βαθμός υπερκορεσμού επιδρούν σημαντικά στις αλλαγές ήδη υφιστάμενων κρυσταλλικών δομών αλλά και στο ρυθμό κρυστάλλωσης που λαμβάνει χώρα κατά την αποθήκευση και διανομή των τροφίμων (Hartel et al., 2011; Levenson & Hartel., 2005; Miao & Roos, 2005a; Mazzobre et al., 2003). Αύξηση των δύο αυτών παραμέτρων (θερμοκρασία και υγρασία), συνεπάγεται την αύξηση της μοριακής κινητικότητας και κατ' επέκταση σηματοδοτεί την έναρξη της κρυστάλλωσης (Roos & Karel, 1991b). Επιπρόσθετα, ο ρυθμός κρυστάλλωσης επηρεάζεται από τη σύνθεση του τροφίμου, δεδομένου ότι πολλά συστατικά επηρεάζουν τόσο την πυρηνογένεση όσο και την κρυσταλλική ανάπτυξη (Levenson & Hartel, 2005; Hartel, 2001).

3.3.2 Επίδραση του βαθμού υπερκορεσμού στο ρυθμό κρυστάλλωσης

Όμοια 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 et al., 2011). Για παράδειγμα, σε θερμοκρασία δωματίου η αύξηση της συγκέντρωσης του σακχάρου πάνω από την διαλυτότητα 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. Οι Hartel & Shastry (1991) μελέτησαν την κινητική της κρυστάλλωσης της σακχαρόζης και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός κρυστάλλωσης της αυξανόταν γραμμικά με την αύξηση του βαθμού υπερκορεσμού κάτω από το σημείο όπου ο βαθμός υπερκορεσμού αποτέλεσε περιοριστικό παράγοντα της διεργασίας.

3.3.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό κρυστάλλωσης

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 (Le Meste et al., 2002; Gabarra & Hartel, 1998; Saleki-Gerhardt & Zografis, 1994; Roos & Karel, 1991a). Η κρυστάλλωση των άμορφων βιοπολυμερών, έχει αναφερθεί ότι ελέγχεται κινητικά από την υαλώδη μετάπτωση και συγκεκριμένα επηρεάζεται άμεσα από τη θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας αποθήκευσης και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ($T-T_g$) (Labuza & Labuza, 2004; Jouppila et al., 1998b; Roos, 1995a; Roos & Karel, 1991b; Slade & Levine, 1991). Η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης αποδίδεται άμεσα μέσω της T , ενώ η επίδραση της περιεχόμενης υγρασίας ή της σχετικής υγρασίας εκφράζεται έμμεσα, μέσω της

μεταβολής που έχει προκληθεί στην T_g (Badii et al., 2012). 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). Οι Levenson & Hartel (2005) που μελέτησαν την πυρηνογένεση της σακχαρόζης σε υαλώδη μορφή, παρατήρησαν ότι ο χρόνος επαγωγής μειωνόταν εκθετικά κατά την αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης πάνω από την T_g , αναφέροντας ότι υπήρξε άμεση συσχέτιση του ρυθμού πυρηνογένεσης με τη θερμοκρασιακή διαφορά ($T-T_g$). Οι Mazzobre et al. (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, αυξανόμενης 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 Jouppila & Roos (1994b) επίσης είχαν αναφέρει ότι η παρουσία των διαφόρων συστατικών του γάλακτος, όπως πρωτεΐνες, άλατα κ.ά., δεν επηρέασαν την T_g της άμορφης φάσης αλλά ωστόσο προκάλεσαν σημαντική παρεμπόδιση της κρυστάλλωσης της λακτόζης, σε σύγκριση με δείγμα άμορφης λακτόζης χωρίς προσμίξεις. Γενικότερα, εφόσον η κρυσταλλική ανάπτυξη αποτελεί 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).

3.3.4 Επίδραση της υγρασίας στο ρυθμό κρυστάλλωσης

Όπως έχει αναφερθεί λεπτομερώς στο κεφάλαιο της υαλώδους μετάπτωσης, τα άμορφα σάκχαρα μπορούν να μεταβούν από την υαλώδη στην ελαστοπλαστική κατάσταση, όταν αποθηκεύονται σε θερμοκρασία υψηλότερη από την T_g τους. Σε συνθήκες υψηλής υγρασίας, καθώς τα άμορφα σάκχαρα είναι πολύ υγροσκοπικά, τείνουν να απορροφήσουν νερό, μειώνοντας την T_g τους (πλαστικοποίηση) (Das & Langrish, 2013; Roos, 1995a). Η συνδυαστική επίδραση της θερμοκρασίας και της υγρασίας, κατά την πλαστικοποίηση, περιγράφεται συνήθως με τη βοήθεια μαθηματικών μοντέλων που συνδέουν την T_g ή την περιεχόμενη υγρασία με την ενεργότητα νερού (a_w), όπως τα μοντέλα Gordon & Taylor, Couchman & Karasz κ.ά. Η εξίσωση GAB (ισόθερμη ρόφησης) σε συνδυασμό με το μοντέλο Gordon & Taylor, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να προβλέψουν την T_g σε σχέση με την ενεργότητα νερού δειγμάτων κονιορτοποιημένων μούρων (Khalloufi et al., 2000), άμορφων γαλακτό-ολιγοσακχαριτών (Torres et al., 2011) και λυοφιλιωμένης σκόνης γάλακτος (Shrestha et al., 2007). Η μοριακή κινητικότητα συνεπώς αυξάνει, με τη μείωση του ιξώδους όταν τα άμορφα σάκχαρα αποθηκευτούν σε θερμοκρασία ίση ή μεγαλύτερη της T_g (Shrestha et al., 2007; Roos & Karel, 1992; Roos & Karel, 1991b), προκαλώντας την ενεργοποίηση της κρυστάλλωσης (Jouppila & Roos, 1994b; Roos & Karel, 1992). Σε μεγάλο αριθμό ερευνών έχει παρατηρηθεί δραστική μείωση της T_g άμορφων σακχάρων, με την αύξηση του περιεχόμενου νερού (Torres et al., 2011; Haque & Roos, 2004a; 2004b; Zimeri & Kokkini, 2002) καθώς και αποξηραμένων φρούτων και λαχανικών, με υψηλό περιεχόμενο σε σάκχαρα κυρίως μικρού μοριακού βάρους, όπως ξηρά σύκα (Badii et al., 2012), λυοφιλιωμένα δείγματα μπανάνας και μήλου (Moraga et al., 2011) και τομάτα (Telis & Sobral, 2002). Τα άμορφα σάκχαρα απορροφούν υγρασία μέχρι κάποια οριακή τιμή (κατά την οποία εξισώνεται η T_g με τη θερμοκρασία αποθήκευσης) (Torres et al., 2011), η οποία όταν ξεπεραστεί, σηματοδοτεί την έναρξη της κρυστάλλωσης δεδομένου ότι τα μόρια έχουν την

απαραίτητη κινητικότητα προκειμένου να κινηθούν και να ενσωματωθούν σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα (Das & Langrish, 2013). Μετά την έναρξη της κρυστάλλωσης, δεν λαμβάνει πια χώρα απορρόφηση νερού αλλά εκρόφηση αυτού καθώς δεν δύναται να ενσωματωθεί στη κρυσταλλική διάταξη των σακχάρων (Torres et al., 2011; Haque & Roos, 2004a; Roos, 1995a; Jouppila & Roos, 1994b). Το νερό αυτό θα παραμείνει στην γειτονική άμορφη περιοχή, προκαλώντας ταπείνωση της T_g και αυξάνοντας την ικανότητα διάχυσης, οδηγώντας στην επιτάχυνση της κρυστάλλωσης και άλλων ανεπιθύμητων χημικών αντιδράσεων (Roos, Jouppila & Zielasko, 1996). Η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης συντελεί στην μείωση της ποσότητας του νερού που απορροφάται, ως αποτέλεσμα της εξώθερμης φύσης της ρόφησης. Επιπλέον άμορφα σάκχαρα που εμφανίζουν κρυσταλλικές περιοχές θα απορροφήσουν λιγότερη υγρασία σε σχέση με τα αμιγώς άμορφα, ενώ η φύση των σχηματιζόμενων κρυστάλλων (ένυδρη ή μη) επιδρά επίσης σημαντικά στην απορρόφηση της υγρασίας (Hancock & Dalton, 1999; Roos, 1995a). Τα σάκχαρα που σχηματίζουν άνυδρους κρυστάλλους (σακχαρόζη, λακτόζη) κρυσταλλώνουν σε θερμοκρασία δωματίου όταν απορροφήσουν την απαραίτητη ποσότητα νερού που απαιτείται για να μειωθεί η T_g τους κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου (~3-4% για τη σακχαρόζη και 5% για τη λακτόζη, σε ξηρή βάση) (Buera et al., 2005). Τα σάκχαρα που σχηματίζουν ένυδρους κρυστάλλους, μπορούν να απορροφήσουν μεγαλύτερες ποσότητες νερού (10-15% σε ξηρή βάση) χωρίς να κρυσταλλώσουν, καθώς χρειάζονται πλεόνασμα νερού όχι μόνο για να μειώσουν την T_g τους σε θερμοκρασία δωματίου αλλά και για να σχηματίσουν τις ένυδρες κρυσταλλικές διατάξεις (Iglesias et al., 2000;1997; Kajiwara & Franks, 1997; Crowe et al., 1996; Saleki-Gerhardt et al., 1995). Η επίδραση της σχετικής υγρασίας και ενεργότητας νερού στη διεργασία της κρυστάλλωσης έχει μελετηθεί με τη βοήθεια των ισόθερμων ρόφησης (Torres et al., 2011; Haque & Roos, 2004a; Jouppila & Roos, 1994b; Roos & Karel, 1991b). Οι Badii et al. (2012) μελετώντας την επίδραση της σχετικής υγρασίας και της ενεργότητας νερού σε αποξηραμένα σύκα, διαπίστωσαν ότι ο ρυθμός κρυστάλλωσης αυξανόταν σε μεσαίες τιμές σχετικής υγρασίας (RH) από 22- 65%. Οι Labuza & Labuza (2004) παρατήρησαν ότι το μαλλί της γριάς (cotton candy) κρυστάλλωσε σε 3 ημέρες όταν αποθηκεύθηκε σε σχετική υγρασία 33% ενώ σε σχετική υγρασία 75% χρειάστηκε μόλις μία ώρα.

3.3.5 Επίδραση των προσμίξεων στο ρυθμό κρυστάλλωσης

Η παρουσία προσμίξεων όπως πολυσακχαριτών, μακρομορίων, αλάτων, άλλων σακχάρων ή διαφορετικών ανωμερών μορφών τους, συντελεί στην παρεμπόδιση της εκδήλωσης του φαινομένου της κρυστάλλωσης άμορφων σακχάρων (Laos et al., 2007; Buera et al., 2005). Οι προσμίξεις επιδρούν στην κρυσταλλική ανάπτυξη είτε λόγω της μεταβολής που προκαλούν στη θερμοδυναμική κινητήριο δύναμη (συγκέντρωση) είτε λόγω της παρεμποδιστικής δράσης των μεμονωμένων μορίων τους (Mullin 2001). Η δράση αυτή οφείλεται στη μείωση του ρυθμού διάχυσης των προς κρυστάλλωση σακχάρων από το άμορφο μίγμα προς την επιφάνεια του κρυστάλλου ή στην ανταγωνιστική τάση που εμφανίζουν, αναφορικά με την ενσωμάτωση τους στο κρυσταλλικό πλέγμα. Τα μόρια των προσμίξεων απορροφώνται στην κρυσταλλική επιφάνεια (λόγω σχηματιζόμενων δεσμών υδρογόνου) και δεν επιτρέπουν στα μόρια των σακχάρων να πλησιάσουν, ενώ υπάρχει και η πιθανότητα της ενσωμάτωσης τους τελικώς στο κρυσταλλικό πλέγμα, με αποτέλεσμα να στερούν την αντίστοιχη θέση από τα μόρια των σακχάρων (Hartel, 2011; Le Meste et al., 2002).

Σύμφωνα με τον Hartel (2001) η παρεμπόδιση της κρυστάλλωσης της σακχαρόζης λόγω προσθήκης άλλων σακχάρων, όπως γλυκόζη, φρουκτόζη και πολυμερή της γλυκόζης προερχόμενα από σιρόπι καλαμποκιού, αποδόθηκε στην ενσωμάτωσή τους στο κρυσταλλικό πλέγμα της σακχαρόζης, συνεπάγοντας την απαίτηση επιπλέον ενέργειας προκειμένου τα μόρια της σακχαρόζης να εκτοπίσουν τα ανταγωνιστικά σάκχαρα. Επιπρόσθετα, οι Levenson & Hartel (2005) που μελέτησαν επίσης την επίδραση της προσθήκης σιροπιού καλαμποκιού κατά την κρυστάλλωση της σακχαρόζης, εισηγήθηκαν ότι το προστιθέμενο σιρόπι καλαμποκιού συνέβαλε περαιτέρω στην αύξηση της απαιτούμενης ενέργειας για να λάβει χώρα η κρυστάλλωση, καθώς αύξησε το ιξώδες του άμορφου μίγματος σακχάρων και μείωσε την μοριακή κινητικότητα. Συγχρόνως, η δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ του σιροπιού καλαμποκιού και της σακχαρόζης, επέδρασε σημαντικά στην μείωση της ικανότητας διάχυσης των μορίων σακχαρόζης από το άμορφο μίγμα προς την επιφάνεια του κρυστάλλου. Η κρυστάλλωση της σακχαρόζης αποφεύχθηκε λόγω της

παρουσίας αμύλου (Roos & Karel, 1991) και πολυμερών από σιρόπι καλαμποκιού (Gabarra & Hartel, 1998) ενώ η κρυστάλλωση της τρεαλόζης παρεμποδίστηκε από την προσθήκη μαλτοδεξτρινών (Mazzobre et al., 1997). Σε σκόνη άπαχου γάλακτος (Jouppila & Roos, 1994b; Senoussi et al., 1995) και τροποποιημένες σκόνες ορρού γάλακτος (Burin et al., 2004) η προσθήκη πρωτεϊνών προκάλεσε την καθυστέρηση της κρυστάλλωσης της λακτόζης, σε σύγκριση με εκείνα τα συστήματα λακτόζης στα οποία δεν προστέθηκαν πρωτεΐνες. Η κρυστάλλωση ραφινόζης παρεμποδίστηκε από την παρουσία ζελατίνης, ενώ η προσθήκη αλβουμίνης βοείου ορού (BSA) επέφερε ανάλογα αποτελέσματα σε μίγμα σακχαρόζης και ραφινόζης, ακόμη και σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας (84% RH) (Schebor et al., 2002). Οι Faria et al. (2003) μελέτησαν την επίδραση διαφορετικών προσμίξεων, όπως δεξτράνη, ραφινόζη, γλυκόζη και ανθρακικό νάτριο στην κρυστάλλωση της σακχαρόζης. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού κρυστάλλωσης, ενώ το ανθρακικό νάτριο επέδειξε τη μεγαλύτερη παρεμποδιστική δράση, πιθανότατα λόγω σχηματισμού ιοντικών συμπλόκων μεταξύ του άλατος και του σακχάρου (Buera et al., 2003). Επιπρόσθετα οι Longinotti et al. (2002) διαπίστωσαν ότι ο λόγος του φορτίου προς την ακτίνα των κατιόντων διαφόρων αλάτων συσχετίστηκε θετικά με το μέγεθος της ανασταλτικής τους δράσης κατά τη κρυστάλλωση σακχαρόζης, και ισχυρίστηκαν ότι η παρεμπόδιση συμβαίνει σε μοριακό επίπεδο. Οι Quiazzane et al. (2008) και οι Bhandari & Hartel (2002) επίσης ασχολήθηκαν με τη μελέτη του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης της σακχαρόζης, παρουσία μονοσακχαριτών, όπως γλυκόζη και φρουκτόζη αλλά και μίγμα αυτών. Σε όλες τις περιπτώσεις η παρουσία των μονοσακχαριτών προκάλεσε την παρεμπόδιση της κρυσταλλικής ανάπτυξης της σακχαρόζης. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται από τους Laos et al. (2007), όπου επίσης παρατήρησαν σε αντίστοιχη μελέτη ότι η παρουσία γλυκόζης, φρουκτόζης αλλά και σιροπιού καλαμποκιού συνετέλεσε στην παρεμπόδιση της κρυστάλλωσης της σακχαρόζης. Επιπρόσθετα οι Roe & Labuza (2006) ανέφεραν ότι ο ρυθμός της κρυστάλλωσης της σακχαρόζης μειώθηκε κατά την προσθήκη τρεαλόζης, ενώ αντίστοιχη μείωση παρατηρήθηκε κατά την προσθήκη ραφινόζης (Leinen et al., 2006; Mazzobre et al., 2001; Iglesias et al., 2000). Εάν και η πλειοψηφία των προσμίξεων δρα ανασταλτικά στην κρυσταλλική ανάπτυξη, έχουν αναφερθεί και

περιπτώσεις ουσιών που έχουν το αντίθετο αποτέλεσμα. Μία μη ιοντική τασιενεργή ουσία, προερχόμενη από το λίπος του κοκοφοίνικα, αναφέρθηκε από τους Vasanth et al. (2010), ότι ευνόησε τη διεργασία της κρυστάλλωσης, κατά τη διύλιση της ζάχαρης (sugar refining), όταν προστέθηκε σε μικρό ποσοστό. Χρησιμοποιώντας μοντέλο βασισμένο στην ελικοειδή κρυσταλλική ανάπτυξη ισχυρίστηκαν ότι η επιφανειοδραστική ουσία κατάφερε να μειώσει την ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια και ως εκ τούτου ενίσχυσε την κρυσταλλική ανάπτυξη.

3.4 Κινητική της κρυστάλλωσης

Τα πιο ευρέως διαδεδομένα μαθηματικά μοντέλα που περιγράφουν την κινητική μετάβασης από την άμορφη στην κρυσταλλική κατάσταση, είναι το μοντέλο Williams-Landel- Ferry (WLF) (Williams et al., 1955) και η εξίσωση Avrami. Πρόσφατα έχει αναπτυχθεί μια νέα θεωρία του ενεργοποιημένου ρυθμού (activated rate theory-ART), η οποία συνδέει τον ρυθμό κρυστάλλωσης με θεμελιώδεις θερμοδυναμικές ιδιότητες όπως η εντροπία και η ενθαλπία (Das & Langrish, 2008).

3.4.1. Το μοντέλο WLF

Η θεωρία των Williams-Landel- Ferry έχει βασιστεί στη θεωρία του ελεύθερου όγκου, σύμφωνα με την οποία τα άμορφα πολυμερή έχουν ένα δεδομένο ελεύθερο όγκο που συνδέεται άμεσα με την εσωτερική κινητικότητα τους. Το μοντέλο WLF αποδίδεται από την μαθηματική εξίσωση:

$$\log r = \log (\theta_{cr}/\theta_g) = \log(K_{cr}/K_g) = -C_1(T-T_g)/C_2 + (T-T_g), \quad (3.2)$$

όπου ο λόγος (r) του χρόνου κρυστάλλωσης (θ_{cr}) σε θερμοκρασία (T) προς τον χρόνο κρυστάλλωσης (θ_g) στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) μειώνεται, αυξανόμενης της διαφοράς μεταξύ της θερμοκρασίας του δείγματος και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσής του. Η εξίσωση αυτή συσχετίζει άμεσα το ρυθμό κρυστάλλωσης με την διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας αποθήκευσης και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ενός δείγματος, όταν η θερμοκρασία αποθήκευσης είναι υψηλότερη από την T_g (Jouppila et al., 1997). Ενώ το μοντέλο WLF

παρέχει μια χρήσιμη σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας και του ρυθμού κρυστάλλωσης, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι δεν διαχωρίζει τα δύο στάδια της κρυστάλλωσης (πυρηνογένεση και ανάπτυξη κρυστάλλου), καθώς θεωρεί ότι ο ρυθμός πυρηνογένεσης δεν αποτελεί τον περιοριστικό παράγοντα της κρυστάλλωσης (Chiou & Langrish, 2008). Παρόλο που η εξίσωση WLF είναι εμπειρική και ενσωματώνει τις παραμέτρους χρόνο και θερμοκρασία, δε λαμβάνει υπόψη της την φυσική κινητήρια δύναμη για την κρυστάλλωση. Δεδομένου ότι η εξίσωση αυτή δε δίνει απόλυτες τιμές του ρυθμού κρυστάλλωσης, έχει αναφερθεί από τους Peleg et al. (2002), ότι αποτελεί ένα ευέλικτο μαθηματικό μοντέλο. Σύμφωνα με τους Levenson & Hartel (2005), το μοντέλο έδειξε καλή προσαρμοστικότητα κατά τη μελέτη του χρόνου επαγωγής άμορφων μιγμάτων σακχαρόζης και σιροπιού από καλαμπόκι. Αντιθέτως, το μοντέλο WLF απέτυχε να προβλέψει σωστά τον ρυθμό κρυστάλλωσης τόσο στην περίπτωση της άμορφης λακτόζης (Das & Langrish, 2012) όσο και της άμορφης σακχαρόζης (Das & Langrish, 2013).

3.4.2. Η εξίσωση Avrami

Μία γενικότερη θεωρητική προσέγγιση της περιγραφής της μετάβασης από την άμορφη κατάσταση στην κρυσταλλική, δόθηκε αρχικά από τον Avrami (1940), βασιζόμενη σε ένα μεγάλο αριθμό παραδοχών και απλοποιήσεων. Η εξίσωση Avrami εκφράζεται από τη μαθηματική σχέση:

$$\theta = 1 - e^{-kt^n}, \quad (3.3)$$

όπου θ είναι ο βαθμός κρυσταλλικότητας, k είναι μια σταθερά, t είναι ο χρόνος και n είναι ο εκθέτης Avrami. Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή, θεωρείται ότι οι διεργασίες της πυρηνογένεσης και της ανάπτυξης του κρυστάλλου συμβαίνουν τυχαία κατά τη διάρκεια κρυστάλλωσης άμορφων συστατικών, ενώ ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης παραμένει σταθερός (Farjas & Rouga, 2008). Επίσης βασίζεται στην παραδοχή ότι αμελητέα μικροί σταθεροί πυρήνες σχηματίζονται από την μετασταθή φάση και αναπτύσσονται ανεξάρτητα ως αυξανόμενες σφαίρες σε τυχαίες θέσεις, χωρίς σημαντική παραμόρφωση και επικάλυψη από άλλους πυρήνες (Roos & Karel, 1990). Η εξίσωση Avrami δεν μπορεί να διακρίνει τα δύο βασικά στάδια της κρυστάλλωσης (πυρηνογένεση και κρυσταλλική ανάπτυξη) και υπολογίζει τον ρυθμό

κρυστάλλωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο, αγνοώντας τη συγκέντρωση των αντιδρώντων συστατικών. Επιπλέον μπορεί να προβλέψει σωστά την κινητική της κρυσταλλικής μετάβασης, μόνο εφόσον ο αριθμός των σχηματιζόμενων πυρήνων είναι μεγάλος, καθώς σε αντίθετη περίπτωση παρουσιάζονται σημαντικές αποκλίσεις (Todinov, 2000). Οι Novotny et al. (2000) και Ramos et al. (1999), ανέφεραν ότι παρόλο που υπάρχει θεωρητικό υπόβαθρο για την εφαρμογή της εξίσωσης στην κρυστάλλωση άμορφων στερεών, είναι πολύ δύσκολο να εφαρμοστεί στην πράξη. Οι Kedward et al. (2000a) προσπάθησαν να περιγράψουν με την εξίσωση Avrami την επίδραση της θερμοκρασίας, μελετώντας την κρυστάλλωση άμορφης σακχαρόζης και λακτόζης. Μόνο στην πρώτη περίπτωση η εξίσωση έδειξε καλή προσαρμοστικότητα και το αποτέλεσμα αυτό αποδόθηκε στο γεγονός ότι η λακτόζη παρουσίασε πολλές ανωμερείς κρυσταλλικές μορφές, σε αντίθεση με την σακχαρόζη που εμφάνισε μόνο μία. Επίσης οι Roos και Karel (1992) εξέτασαν την ικανότητα εφαρμογής της εξίσωσης Avrami, κατά τον προσδιορισμό του ρυθμού κρυστάλλωσης της άμορφης λακτόζης χωρίς μεγάλη επιτυχία. Οι Ohashi et al. (2007) που χρησιμοποίησαν την εξίσωση, προκειμένου να μελετήσουν τον μετασχηματισμό μεταξύ δύο κρυσταλλικών μορφών της τρεαλόζης σε ένυδρη και άνυδρη μορφή, δεν δημοσιοποίησαν τις εξαγόμενες σταθερές παρά μόνο τους εκθέτες Avrami, ισχυριζόμενοι ότι η περιεχόμενη υγρασία και η κινητικότητα του νερού στην κρυσταλλική διάταξη πιθανότατα επηρέασαν τον μηχανισμό μετασχηματισμού. Ωστόσο η εξίσωση Avrami έδειξε καλή προσαρμοστικότητα τόσο στη περίπτωση μέτρησης του βαθμού κρυστάλλωσης της λακτόζης με περίθλαση ακτίνων-X (XRD) (Corrigan et al., 2002), όσο και στη περίπτωση της μελέτης της κινητικής κρυστάλλωσης άμορφης λακτόζης και σκόνης ορού γάλακτος, σε διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης (Ibach & Kind, 2007).

3.4.3. Η θεωρία του ενεργοποιημένου ρυθμού (activated rate theory-ART)

Πρόσφατα έχει αναπτυχθεί μια νέα θεωρία που βασίζεται στην παραδοχή ότι οι κρύσταλλοι είναι υπερ-μόρια τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με μη ομοιοπολικούς δεσμούς, όπως οι δεσμοί υδρογόνου. Σύμφωνα με τους Desiraju & Steiner (1999), οι οποίοι εμβάθυναν στην μηχανική των κρυστάλλων, οι κυριότεροι επιδρώντες

παράγοντες είναι οι διαμοριακές δυνάμεις, οι αποκτηθείσες μοριακές διατάξεις (κρυσταλλικά πλέγματα) και οι ιδιότητες των στερεών. Η διεργασία της κρυστάλλωσης, όπως έχει προαναφερθεί, αποτελείται κυρίως από δύο στάδια, την πυρηνογένεση και την κρυσταλλική ανάπτυξη. Η κινητική θεωρία της κρυσταλλικής διεργασίας μπορεί να βασιστεί στις βασικές θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος, όπως η ενθαλπία, εντροπία, ελεύθερη ενέργεια και η θερμοκρασία, βελτιώνοντας τις προϋπάρχουσες θεωρητικές προσεγγίσεις των Williams-Landel-Ferry και Avrami. Η νέα θεωρία του ενεργοποιημένου ρυθμού “activated rate theory-ART” εκφράζει ποσοτικά την κινητική της κρυσταλλικής ανάπτυξης ανεξάρτητα από την διεργασία της πυρηνογένεσης (Langrish, 2008), χρησιμοποιώντας τρεις κύριες μαθηματικές σχέσεις:

$$\ln k/T = (\Delta H^*/R) \cdot 1/T + \ln(k_B/h) + (\Delta S^*/R), \quad (3.4)$$

$$\Delta H^* = m_1 c_1 k_1 X / (1 - k_1 X)(1 - k_1 X + c_1 k_1 X), \quad (3.5)$$

$$\Delta S^* = m_2 c_2 k_2 X / (1 - k_2 X)(1 - k_2 X + c_2 k_2 X) \quad (3.6)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις, k είναι η σταθερά του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης, ΔS^* και ΔH^* είναι αντίστοιχα η εντροπία και η ενθαλπία που απαιτούνται για την ενεργοποίηση της κρυσταλλικής ανάπτυξης, T είναι η απόλυτη θερμοκρασία, k_B είναι η σταθερά Boltzmann, h είναι η σταθερά του Planck και R είναι η παγκόσμια σταθερά των τελείων αερίων. Η νέα αυτή θεωρητική προσέγγιση επιτρέπει τον προσδιορισμό του ρυθμού κρυστάλλωσης στερεάς φάσης, αφενός λαμβάνοντας υπόψη τη θερμοκρασία και την υγρασία και αφετέρου χρησιμοποιώντας βασικές θερμοδυναμικές ιδιότητες, όπως η ενθαλπία και εντροπία, κατά την ενεργοποίηση της μετάβασης από την άμορφη κατάσταση στην κρυσταλλική (Das & Langrish, 2012). Προκειμένου να αποδοθεί η ενθαλπία και η εντροπία της ενεργοποίησης της κρυσταλλικής ανάπτυξης συναρτήσει της υγρασίας (εξισώσεις (3.5) και (3.6)), χρησιμοποιείται μια τροποποιημένη εκδοχή της εξίσωσης των Guggenheim, Anderson and de Boer (GAB) (Das & Langrish, 2012). Στις εξισώσεις αυτές, οι μεταβλητές ΔS^* και ΔH^* αποτελούν την εντροπία και ενθαλπία ενεργοποίησης, η μεταβλητή X αντιστοιχεί

στην υγρασία του δείγματος, ενώ οι μεταβλητές m_1 , c_1 , k_1 και m_2 , c_2 , k_2 αποτελούν παραμέτρους της εξίσωσης GAB, εξαρτώμενες από την θερμοκρασία. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, τα μόρια απορροφούν υγρασία μέχρι ένα κρίσιμο σημείο (ενεργειακό φράγμα), στο οποίο υφίσταται επαρκής ενέργεια προκειμένου τα μόρια να αναδιαταχθούν και να ενταχθούν σε μία κρυσταλλική διάταξη, υποδηλώνοντας την έναρξη της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Σε μια καμπύλη προσρόφησης υγρασίας, το σημείο αυτό καθορίζεται ως η μέγιστη κορυφή της καμπύλης. Απαραίτητη προϋπόθεση για την ενεργοποίηση της κρυσταλλικής ανάπτυξης, αποτελεί η παρουσία πυρήνων που σχηματίζονται κατά τα πρώτα στάδια της απορρόφησης υγρασίας. Η πραγματοποιηθείσα κρυσταλλική ανάπτυξη, θα επιφέρει μετέπειτα την εκρόφηση νερού και την απότομη μείωση της αποθηκευμένης ενέργειας των σωματιδίων, ως αποτέλεσμα της ένταξής τους στην χαμηλής ενέργειας κρυσταλλική διάταξη. Η περιεχόμενη υγρασία θα συνεχίσει να μειώνεται μέχρι να σταθεροποιηθεί σε μία τελική τιμή, όπου θα έχει ολοκληρωθεί η κρυστάλλωση (Das & Langrish, 2013).



Εικόνα 3.3: Μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας των σωματιδίων, κατά την κρυστάλλωση (Das & Langrish, 2012).

Εκτός της περιεχόμενης υγρασίας, η ενθαλπία και η εντροπία συνδέονται άμεσα με την θερμική ενέργεια των σωματιδίων που χάνεται ή ανακτάται στο ενεργειακό φράγμα, δεδομένου ότι η ενθαλπία αποτελεί τον δείκτη του ολικού θερμικού περιεχομένου και η εντροπία το μέτρο της άναρχης εσωτερικής διάταξης (Das & Langrish, 2012). Η νέα αυτή θεωρητική προσέγγιση εφαρμόστηκε στην πράξη, προκειμένου να προσδιοριστεί η κινητική της κρυσταλλικής ανάπτυξης αρχικά σε λυοφιλιωμένα δείγματα λακτόζης (Das & Langrish, 2012) και έπειτα σακχαρόζης (Das & Langrish, 2013).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ

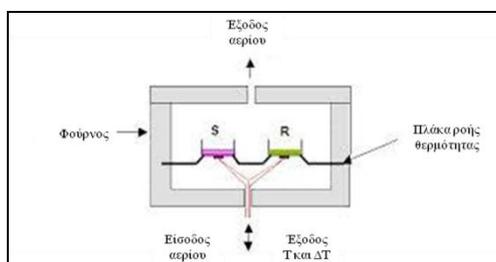
4.1 Εισαγωγή

Πολλές μέθοδοι είναι κατάλληλες για την μελέτη της κρυστάλλωσης των άμορφων σακχάρων (Miao & Roos, 2005a). Η κινητική της κρυστάλλωσης σε σταθερή σχετική υγρασία μπορεί να διερευνηθεί με την παρακολούθηση των εξαρτώμενων από το χρόνο, μεταβολών της ποσότητας του ροφηθέντος νερού κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης (Vuataz, 1988; Lai & Schmidt, 1990; Jouppila & Roos, 1994a; Jouppila et al., 1998a; Kedward et al., 2000b), με τη μέτρηση των ποσών θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την κρυστάλλωση, χρησιμοποιώντας ισόθερμη ή μη ισόθερμη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Roos & Karel, 1992; Arvanitoyannis & Blanshard, 1994; Kedward et al., 2000a; 2000b; Mazzobre et al., 2001&2003) και με την ανάλυση των αυξανόμενων εντάσεων και εμβαδών των κορυφών, σε γραφήματα της περίθλασης ακτίνων-X (XRD), χρησιμοποιώντας Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (Marsh & Blanshard 1988; Roulet et al., 1988; Drapier-Beche et al., 1997; Jouppila et al., 1997b;1998a; Corrigan et al., 2004). Η Μικροσκοπία και η Φασματοφωτομετρία IR επίσης χρησιμοποιούνται για τη διερεύνηση της κρυστάλλωσης σακχάρων σε άμορφα συστήματα (Akao et al., 2001; Mazzobre et al., 2003). Εκτός των προαναφερόμενων μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την άμεση μελέτη της κρυστάλλωσης, έμμεσοι μέθοδοι που στοχεύουν στη παρατήρηση των προκληθεισών δομικών αλλαγών, λόγω της κρυστάλλωσης, επίσης χρησιμοποιούνται ευρέως. Η Ρεολογία (Ronholt et al., 2012; Chen et al., 2009; Bell et al., 2007; Ahmed et al., 2006; Bot et al., 2004) και η Ανάλυση Υφής αποτελούν χρήσιμα εργαλεία για την παρακολούθηση αξιοσημείωτων μεταβολών στις μηχανικές ιδιότητες του συστήματος, ως αποτέλεσμα διαφόρων φυσικοχημικών μεταβολών που συμβαίνουν κατά την αποθήκευση των τροφίμων, συμπεριλαμβανομένης της κρυστάλλωσης (Ozilgen, 2011; Ahmed et al., 2006; Chang et al., 2004).

4.2 Διαφορική Θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Οι θερμικές αναλύσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη του φαινομένου της κρυστάλλωσης και διακρίνονται στις άμεσες ή έμμεσες μεθόδους. Στην άμεση

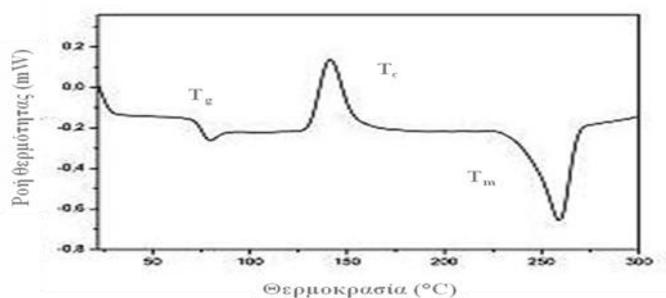
μέτρηση (ισοθερμική ή δυναμική), καταγράφεται η θερμότητα που αποβάλλεται κατά την κρυστάλλωση σακχάρων, καθώς η κρυστάλλωση πραγματοποιείται εντός του χρόνου της πειραματικής μέτρησης. Στην έμμεση μέτρηση, καταγράφεται η θερμότητα που προσλαμβάνεται κατά την τήξη των κρυστάλλων που έχουν ήδη σχηματιστεί κατά την διάρκεια του χρόνου αποθήκευσης. Στην περίπτωση της έμμεσης ανάλυσης, η κρυστάλλωση πραγματοποιείται σε μεγάλο χρονικό διάστημα (μέρες ή εβδομάδες) κάτω από ποικίλες συνθήκες αποθήκευσης (θερμοκρασία και σχετική υγρασία) και το δείγμα έπειτα από συγκεκριμένο χρόνο αποθήκευσης μετρείται δυναμικά, δηλαδή με θέρμανση κοντά στο θερμοκρασιακό εύρος της τήξης των σχηματιζόμενων κρυστάλλων (Eliasson, 2006). 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 (Εικ. 4.1). 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 (5-10 mg). Στο εσωτερικό περιβάλλον, όπου βρίσκονται οι υποδοχείς, δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου ενώ η θερμοκρασία τους προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια μέσω θερμοστοιχείων.



Εικόνα 4.1: Εσωτερική διάταξη DSC.

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου μετράται η διαφορά στη ροή θερμότητας που προσλαμβάνεται ή αποβάλλεται από το εξεταζόμενο δείγμα, προκειμένου να αυξήσει

(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. Για παράδειγμα, 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. Όπως έχει αναφερθεί, οι μετρήσεις DSC πραγματοποιούνται με δείγματα μάζας 5-10 mg και λόγω του μικρού αυτού μεγέθους πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό της κύριας μάζας του εξεταζόμενου δείγματος. Ένα τυπικό παράδειγμα θερμογραφήματος DSC παρουσιάζεται παρακάτω (Εικόνα 4.2).



Εικόνα 4.2: Τυπικό θερμογράφημα DSC.

Εναλλακτικά, η Δυναμική Μηχανική Θερμική Ανάλυση (DMTA) ή μηχανική φασματοσκοπία, μπορεί να χρησιμοποιηθεί, προκειμένου να προσδιοριστούν οι μηχανικές ιδιότητες του δείγματος (ελαστικός/ ιξώδης χαρακτήρας) μέσω της εκτιμώμενης θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (Liu et al., 2006). Στη μέθοδο αυτή, το δείγμα υποβάλλεται σε κάποιου είδους παραμόρφωση, όπως διάτμηση,

κάμψη ή εφελκυσμό, χωρίς να επηρεαστεί η δομή του. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αντιστοιχεί στη θερμοκρασία εκείνη στην οποία ο συντελεστής ελαστικότητας (E' ή G') μειώνεται δραστικά με την αύξηση της θερμοκρασίας ή στη θερμοκρασία όπου η εφαπτομένη δ ($\tan\delta$) λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της. Η μέθοδος αυτή βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην παρατήρηση διαφόρων φυσικοχημικών αλλαγών που συμβαίνουν στα τρόφιμα (Champion et al., 2000; Kalichevsky et al., 1993; Roos, 1995a; Simatos et al., 1995).

4.2.1 Μέτρηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης

Στην ισόθερμη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), τα στερεά ή ημιστερεά άμορφα δείγματα θερμαίνονται απότομα από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης όπου και λαμβάνει χώρα η εξώθερμη διεργασία της κρυστάλλωσης. Οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης που χρησιμοποιούνται είναι πολύ υψηλές προκειμένου να ολοκληρωθεί η κρυστάλλωση σε σύντομο χρονικό διάστημα. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης έχει αναφερθεί ότι ανέρχεται περίπου στους 155°C στην περίπτωση της άνυδρης άμορφης λακτόζης (Roos & Karel, 1991b; Roos, 1990) και στους 95°C για την άνυδρη άμορφη σακχαρόζη (Roos & Karel, 1991b). Σε ένα θερμογράφημα DSC, ο χρόνος που αντιστοιχεί στο μέγιστο της εξώθερμης κορυφής αποτελεί το χρόνο της ισόθερμης κρυστάλλωσης, ο χρόνος που αντιστοιχεί στην έναρξη της κορυφής της κρυστάλλωσης αποτελεί τον χρόνο επαγωγής της κρυστάλλωσης (Mazzobre et al., 2003; Kedward et al., 2000b; 1998; Shamblyn et al., 1996) ενώ το εμβαδόν της κορυφής παρέχει την ενθαλπία της κρυστάλλωσης (Mazzobre et al., 2001; Roos & Karel, 1992). Η ισόθερμη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης έχει χρησιμοποιηθεί εκτενέστατα για τη μελέτη της κρυστάλλωσης των πολυμερών (Park & Lee, 1995; Chan et al., 1995; Chan & Isayev, 1994), αλλά και των συστατικών μικρού μοριακού βάρους, όπως οι μονό- ή δι-σακχαρίτες (Kedward et al., 2000a; Elamin et al., 1995; Roos & Karel, 1990). Στη περίπτωση των πολυμερών συνηθίζεται να θερμαίνεται το δείγμα μέχρι να τηχθεί προκειμένου να εξαλειφθεί η θερμική του ιστορία και έπειτα ψύχεται απότομα μέχρι την επιλεγμένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, όπου και αφήνεται για όσο χρόνο απαιτείται προκειμένου να πραγματοποιηθεί η κρυστάλλωση. Αντιθέτως στην περίπτωση των σακχάρων,

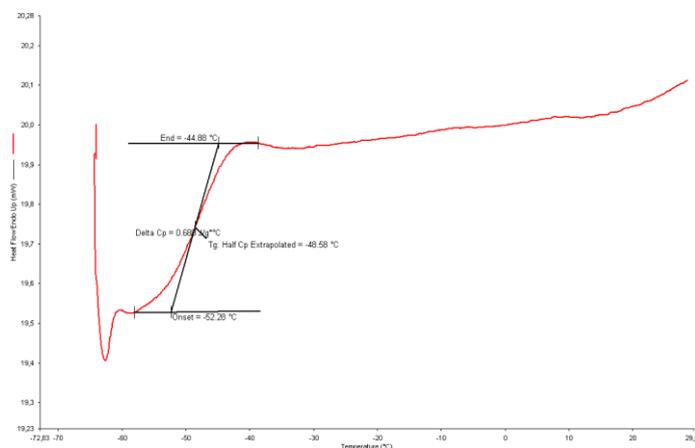
δεδομένου ότι αυτά αποσυντίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες, πραγματοποιείται απευθείας θέρμανσή τους στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (Kedward et al., 2000a, 2000b). Τα σάκχαρα θα πρέπει να είναι πλήρως άμορφα αφού πιθανή παρουσία κρυσταλλικών περιοχών στο εσωτερικό τους θα επηρεάσει άμεσα τη κινητική της κρυστάλλωσης. Αυτό επιτυγχάνεται με τη λυοφιλίωση των δειγμάτων και τον έλεγχο της άμορφης φύσης τους με τη βοήθεια της περίθλασης ακτίνων-Χ. Οι Roos & Karel (1991b) προσδιόρισαν το χρόνο ισόθερμης κρυστάλλωσης λυοφιλιωμένης λακτόζης και σακχαρόζης κατά την αποθήκευση σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, συσχετίζοντας τον με τη θερμοκρασιακή διαφορά ($T-T_g$) (η αύξηση της διαφοράς αυτής συνετέλεσε στη μείωση του χρόνου κρυστάλλωσης). Αντίστοιχη σχέση μεταξύ των ($T-T_g$) και του χρόνου επαγωγής αναφέρθηκε από τους Shamblyn et al. (1996) ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας, σε σταθερή περιεχόμενη υγρασία, επέφερε τη μείωση του χρόνου επαγωγής της ισόθερμης κρυστάλλωσης τόσο σε λυοφιλιωμένα δείγματα λακτόζης και σακχαρόζης (Kedward et al., 2000a; 2000b) όσο και σε λυοφιλιωμένα δείγματα λακτόζης και τρεαλόζης (Mazzobre et al., 2003). Ισόθερμες μετρήσεις κρυστάλλωσης επίσης πραγματοποιήθηκαν στην περίπτωση άμορφων σακχάρων εκτεθειμένων σε διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας, όπου καταγράφηκε η θερμότητα που απελευθερώθηκε κατά την κρυστάλλωσή τους. Οι μελέτες αυτές έδειξαν ότι ο χρόνος που απαιτείται για την έναρξη της κρυστάλλωσης μειώθηκε με την αύξηση της σχετικής υγρασίας σε αποξηραμένα με ψεκασμό δείγματα λακτόζης (Sebbatu et al., 1994; Briggner et al., 1994), σακχαρόζης (Lechuga-Ballesteros et al., 2003) και τρεαλόζης (Al-Hadithi et al., 2004). Στις δυναμικές μετρήσεις με τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης προσδιορίζονται συνήθως η στιγμιαία θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_{cr}) και η ενθαλπία κρυστάλλωσης (ΔH_{cr}). Μεταξύ άλλων, η τιμή αυτών των παραμέτρων επηρεάζεται από το διαφορετικό ρυθμό θέρμανσης αλλά και τη διαφορετική προετοιμασία και περιεχόμενη υγρασία του δείγματος. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης έχει προσδιοριστεί για μεγάλο αριθμό άνυδρων σακχάρων και τροφίμων πλούσιων σε σάκχαρα, αποθηκευμένων σε διάφορες σχετικές υγρασίες, όπως λυοφιλιωμένη λακτόζη (Biliaderis et al., 2002; Mazzobre et al., 2001; Jouppila & Roos, 1994b; Roos & Karel, 1991b; Roos & Karel, 1990), αποξηραμένη με ψεκασμό λακτόζη (Haque & Roos, 2004b; Elamin et al., 1995),

λυοφιλιωμένο μίγμα λακτόζης-τρεαλόζης (Mazzobre et al., 2001), λυοφιλιωμένη σακχαρόζη (Saleki- Gerhardt & Zografi, 1994; Roos & Karel, 1991b; Roos & Karel, 1990), αποξηραμένη με ψεκασμό σακχαρόζη (Elamin et al., 1995), λυοφιλιωμένα προϊόντα γάλακτος (Jouppila & Roos, 1994b) και αποξηραμένα με ψεκασμό μίγματα λακτόζης-πρωτεϊνών (Haque & Roos, 2004b). Οι Roos & Karel (1991b,1990) μελέτησαν με δυναμική μέτρηση DSC την επίδραση της περιεχόμενης υγρασίας, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της υγρασίας προκάλεσε την ταπείνωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και κρυστάλλωσης. Έχει επίσης αναφερθεί γραμμική συσχέτιση μεταξύ της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και της περιεχόμενης υγρασίας σε λυοφιλιωμένη σακχαρόζη (Roos & Karel, 1991b; 1990), λυοφιλιωμένο μίγμα σακχαρόζης-φρουκτόζης (Roos & Karel, 1991b), αποξηραμένη με ψεκασμό λακτόζη και σακχαρόζη (Elamin et al., 1995). Ωστόσο οι Jouppila & Roos (1994b) ανέφεραν ότι ο ρυθμός κρυστάλλωσης παρέμεινε σταθερός σε μικρή περιεκτικότητα υγρασίας. Στην ίδια μελέτη παρατηρήθηκε ότι η λυοφιλιωμένη λακτόζη κρυστάλλωνε σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, σε σύγκριση με τη λακτόζη που περιεχόταν σε λυοφιλιωμένα προϊόντα γάλακτος, λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών. Αντίστοιχα η παρουσία προσμίξεων όπως σάκχαρα ή άλλα πολυμερή βρέθηκε ότι προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης της λυοφιλιωμένης σακχαρόζης (Biliaderis et al., 2002; Gabarra & Hartel, 1998; Shamblin et al., 1996; Saleki- Gerhardt & Zografi, 1994) και λακτόζης (Mazzobre et al., 2001). Η ενθαλπία κρυστάλλωσης (Δh_{cr}) μπορεί να προσδιοριστεί με δυναμική μέτρηση, προκειμένου να βρεθεί το ποσοστό της άμορφης μάζας σε ένα κρυσταλλικό σάκχαρο. Οι Roos & Karel (1992a) υπολόγισαν την ενθαλπία κρυστάλλωσης με δυναμική μέτρηση DSC, σε δείγμα λακτόζης που κρυσταλλώθηκε υπό σταθερή περιεχόμενη υγρασία και σχετική υγρασία, σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας.

4.2.2 Μέτρηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης

Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης η μέθοδος DSC αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους. Όταν ένα υαλώδες υλικό υποβάλλεται σε μία ομοιόμορφη αύξηση της θερμοκρασίας μέσω της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης, παρατηρείται μια μεταβολή στη ροή θερμότητας κατά τη διάρκεια της

υαλώδους μετάπτωσης. Κατά την υαλώδη μετάπτωση, η οποία θεωρείται μετάβαση δεύτερης τάξης, δεν παρατηρείται όπως σε άλλες περιπτώσεις μια σαφής κορυφή, οφειλόμενη στη μεταβολή της ενθαλπίας, αλλά μια μεταβολή στην ειδική θερμότητα του δείγματος. Στη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης, η υαλώδης μετάπτωση παρατηρείται ως μια βηματική αλλαγή της ροής θερμότητας από την τιμή που αντιπροσωπεύει την υαλώδη κατάσταση σε εκείνη που σχετίζεται με την ελαστοπλαστική (Liu et al., 2006; Roos, 1995a). Η υαλώδης μετάβαση συμβαίνει σε ένα θερμοκρασιακό εύρος και όχι σε μία μεμονωμένη θερμοκρασία και η έκταση του φαινομένου αυτού επηρεάζεται άμεσα από την σύνθεση του εξεταζόμενου δείγματος. Η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης προσδιορίζεται συνήθως από την τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στη διάμεσο του αντίστοιχου εύρους τιμών (midpoint T_g). Ωστόσο χρησιμοποιούνται συχνά και οι θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στα σημεία έναρξης (onset T_g) και ολοκλήρωσης (endset T_g) της μετάπτωσης, προκειμένου να υποδείξουν την έκταση του θερμοκρασιακού εύρους (Ahmed & Ramaswamy, 2006; Liu et al., 2006; Chung et al., 2002) (Εικόνα 4.3).



Εικόνα 4.3: Απεικόνιση υαλώδους μετάπτωσης και προσδιορισμός της T_g , σε θερμογράφημα DSC.

Τα σάκχαρα στην υαλώδη κατάσταση δεν είναι εντελώς στατικά ή αμετάβλητα (Angell 2002) καθώς μπορεί να εμφανίσουν μια μετάπτωση, γνωστή ως χαλάρωση ενθαλπίας (Bhandari & Hartel, 2008; Schmidt & Lammert, 1996), η οποία οφείλεται στην αναδιάταξη των μορίων τους. Κατά τη θερμοκρασιακή σάρωση μέσω της DSC, η χαλάρωση ενθαλπίας εμφανίζεται ως μια μικρή ενδόθερμη κορυφή κοντά στο σημείο έναρξης της υαλώδους μετάπτωσης λίγο πριν μεταβληθεί η γραμμή βάσης.

Προκειμένου να μετρηθεί με περισσότερη ακρίβεια η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης τα δείγματα σακχάρων θα πρέπει να σαρώνονται δύο φορές μέχρι τη θερμοκρασία όπου δεν θα παρατηρηθεί αποσύνθεση του δείγματος, ώστε στην πρώτη σάρωση να διαγράφεται αυτή η ενδόθερμη κορυφή και στη δεύτερη να μετρείται η T_g (Hartel et al., 2011). Η ημι-θεωρητική εξίσωση των Couchman & Karasz και η εμπειρική εξίσωση των Gordon & Taylor (1952) χρησιμοποιείται συνήθως για την πρόβλεψη της επίδρασης διαφόρων παραγόντων όπως η υγρασία ή η σύσταση ενός τροφίμου στην T_g του (Roos, 1995a; Aguilera, Levi & Karel., 1993; Ribeiro et al., 2003; Zimeri & Kokini, 2002; Roos and Karel, 1991a). Οι Jaya & Das (2009), μελέτησαν τη πλαστικοποιητική δράση του νερού στη T_g σκόνης ανανά, τομάτας και μάνγκο, ενώ οι Chaudhary et al. (2011) μελέτησαν τη δράση δύο πλαστικοποιητών, της γλυκερόλης και της ξυλιτόλης σε βιοπολυμερή σιταριού, προσαρμόζοντας αμφότεροι επιτυχώς τα πειραματικά δεδομένα στην εξίσωση των Gordon & Taylor. Με την μελέτη της επίδρασης προστιθέμενων ολιγοσακχαριτών σε άμορφα σάκχαρα ασχολήθηκαν επίσης οι Leinen & Labuza (2006), Roe & Labuza (2006) και οι Iglesias et al. (2000), οι οποίοι προσδιόρισαν την T_g του τελικού μίγματος σακχαρόζης-ραφινόζης (προσθήκη ραφινόζης), ενώ οι Das et al. (2013) μελέτησαν την επίδραση προσθήκης διαφορετικών πλαστικοποιητών (μανιτόλη, ασκορβικό οξύ, κ.ά.) στην T_g της αποξηραμένης λακτόζης. Οι Jakubczyk et al. (2010) προσδιόρισαν την T_g σκόνης πουρέ μήλου, μετά από προσθήκη μαλτοδεξτρίνης και παρατήρησαν ότι αυξήθηκε η T_g του τελικού μίγματος, συμφωνώντας με παρόμοια μελέτη σε σκόνη γκρέιπφρουτ (Telis & Martinez-Navarrete, 2009).

Πλήθος μελετών επίσης αναφέρει την ταπείνωση της T_g , ως αποτέλεσμα της αύξησης της περιεχόμενης υγρασίας, σε γλυκόζη (Seo et al., 2004), σε άμορφη λακτόζη (Kedward et al., 2000b), σε ινουλίνη (Zimeri & Kokini, 2002), σε πρωτεΐνες γάλακτος, όπως η β-καζεΐνη (Mauer et al., 2009), σε άμυλο (ζελατινοποιημένο και μη) (Chung et al., 2002) και σε άμυλο πατάτας (Mizuno et al., 1998), σε μέλι (Venir et al., 2010; Kantor et al., 1999), σε πάστα από χουρμά (Ahmed & Ramaswamy, 2006), σε λυοφιλωμένα δείγματα μπανάνας και μήλου (Moraga et al. 2011), σε λυοφιλωμένη τομάτα (Telis and Sobral 2002), σε αποξηραμένα σύκα (Badii et al., 2012), σε σκόνη

ανανά, μάνγκο και τομάτας (Jaya & Das, 2009) και σε δημητριακά πρωινού (Sandoval et al., 2009).

4.3 Σταθμικές αναλύσεις- Ισόθερμη ρόφησης

Η διεργασία της κρυστάλλωσης συχνά μελετάται και με τη χρήση σταθμικών μεθόδων. Αρχικά τα άμορφα σάκχαρα απορροφούν νερό από την ατμόσφαιρα μέχρι να ξεκινήσει η κρυστάλλωση και στη συνέχεια ακολουθεί η αποβολή του (εκρόφηση) από το μίγμα σακχάρων (Miao & Roos, 2005a; Haque & Roos, 2004a; Kedward et al., 2000b; Jouppila & Roos, 1994b; Roos & Karel, 1992a; Lai & Schmidt, 1990; Vuataz, 1988). Η σχετική υγρασία έχει συσχετιστεί με το ρυθμό της κρυστάλλωσης, αποδεικνύοντας ότι η αύξηση της σχετικής υγρασίας συνεπάγεται την αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης. Ωστόσο σε υψηλές τιμές της σχετικής υγρασίας, ο προσδιορισμός της ταχύτητας της κρυσταλλικής ανάπτυξης είναι σχεδόν αδύνατος, καθώς η απορρόφηση νερού από τα άμορφα σάκχαρα και η ταχύτατη κρυστάλλωση τους, συμβαίνουν σχεδόν στον ίδιο χρόνο με την εκρόφηση νερού (Eliasson, 2006). Η επίδραση της σχετικής υγρασίας και ενεργότητας νερού στο φαινόμενο της κρυστάλλωσης έχει διερευνηθεί με τη χρήση των ισόθερμων ρόφησης (Torres et al., 2011; Shrestha et al., 2007; Haque & Roos, 2004a; Jouppila & Roos, 1994b; Roos & Karel, 1991b).

Η κατασκευή των ισόθερμων ρόφησης είναι εξαιρετικά χρήσιμη στην ανάπτυξη και σχεδιασμό νέων προϊόντων (επιλογή κατάλληλης συσκευασίας, κατάλληλων συνθηκών αποθήκευσης) αλλά και στην πρόβλεψη του χρόνου ζωής ήδη υπαρχόντων (Arevalo-Pinedo et al., 2004). Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη ρόφηση υγρασίας, είναι η σύσταση και η περιεκτικότητα σε σάκχαρα καθώς και οι συνθήκες επεξεργασίας και αποθήκευσης, όπως προκύπτει από μεγάλο αριθμό σχετικών ερευνών σε σταφίδες, σύκα, βερίκοκα, χουρμάδες κ.ά. (Ozilgen, 2011; Gabas et al., 2007; Kaya et al., 2002; Mghara et al., 1998; Lim et al., 1995). Τα πλούσια σε σάκχαρα τρόφιμα απορροφούν μικρές ποσότητες νερού σε χαμηλότερη ενεργότητα νερού (a_w) και μεγάλες ποσότητες σε υψηλότερες τιμές a_w , παρέχοντας τις χαρακτηριστικές σιγμοειδείς ισόθερμες ρόφησης (Jakubczyk et al., 2010; Fabra et al., 2009; Falade & Aworh, 2004; Lim et al., 1995). Δεδομένου ότι η διαλυτότητα των σακχάρων αποτελεί

κρίσιμη παράμετρο της προσρόφησης νερού, μεγαλύτερη περιεκτικότητα γλυκόζης από φρουκτόζη και ιδιαίτερα σε κρυσταλλική μορφή, συντελεί σε ισόθερμη ρόφησης μικρότερων τιμών, όπως αναφέρθηκε και σε σχετικές μελέτες των Ozilgen (2011) και Myhara et al. (2005). Όταν το σάκχαρο βρίσκεται στην κρυσταλλική μορφή, η ισχυρά συνεκτική δόμηση του κρυσταλλικού πλέγματος δεν ευνοεί την κατακράτηση νερού, σε σύγκριση με την άμορφη κατάσταση (Samuhasaneetoo et al. 2004). Η ισόθερμη ρόφησης περιγράφει τη σχέση μεταξύ της ενεργότητας νερού (a_w) και της περιεχόμενης υγρασίας σε ισορροπία ενός τροφίμου, σε δεδομένη θερμοκρασία (Roos, 1995a). Στην πραγματικότητα, η ενεργότητα νερού ισούται με τη σχετική υγρασία του αέρα με τον οποίο το δείγμα έρχεται σε ισορροπία μετά από θεωρητικά άπειρο χρονικό διάστημα. Κατά την ισορροπία, η τάση ατμών του νερού μέσα στο δείγμα ισούται με την τάση των υδρατμών του αέρα που το περιβάλλει, όποτε η ενεργότητα νερού μπορεί να εκφραστεί μέσω της σχετικής υγρασίας (RH) του αέρα (Roos, 1995a). Η ισόθερμη ρόφησης παρέχει πληροφορίες για τη διάρκεια ζωής ενός τροφίμου, δεδομένου ότι μία εκ των παραμέτρων της, η περιεχόμενη υγρασία της μονοστοιβάδας, καθορίζει τη φυσικοχημική σταθερότητά του, αφού επηρεάζει άμεσα ανεπιθύμητες διεργασίες όπως η οξείδωση, η ενζυμική δραστηριότητα, η κρυστάλλωση κ.ά. (Shrestha et al., 2007). Η περιεχόμενη υγρασία της μονοστοιβάδας (m_0), αποτελεί την ποσότητα νερού που είναι ισχυρά απορροφημένο από τα υδρόφιλα μέρη της επιφάνειας του τροφίμου. Ιδιαίτερα για ξηρά φρούτα πλούσια σε σάκχαρα, έχει αναφερθεί σε ανάλογες μελέτες, ότι η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται τη μείωση της υγρασίας της μονοστοιβάδας, ως αποτέλεσμα δομικών αλλαγών που υφίστανται (Ozilgen, 2011; Gabas et al., 2007; Kaymak-Ertekin et al., 2004). Για τη συσχέτιση της περιεκτικότητας υγρασίας (m) σε ξηρή βάση και της ενεργότητας νερού χρησιμοποιείται συνήθως η εξίσωση Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), σύμφωνα με την οποία:

$$m/m_m = C \cdot K' \cdot a_w / (1 - K' \cdot a_w)(1 - K' \cdot a_w + C \cdot K' \cdot a_w), \quad (4.1)$$

όπου m_m είναι η περιεκτικότητα υγρασίας της μονοστοιβάδας, C είναι σταθερά που επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και σχετίζεται με τη θερμότητα προσροφήσεως του νερού, ενώ K' είναι επίσης μια σταθερά που βελτιώνει τη προσαρμοστικότητα του

μοντέλου (Torres et al., 2011). Οι παράμετροι (m_0 , C , K') της εξίσωσης GAB προσδιορίζονται από την πολυωνυμική εξίσωση, δευτέρας τάξης, του a_w/m έναντι της a_w (Roos, 1993b; Bizot, 1983). Η εξίσωση τροποποιείται ως εξής:

$$a_w/m = \alpha \cdot a_w^2 + \beta \cdot a_w + \gamma \cdot (1 - K' \cdot a_w), \quad (4.2)$$

με $\alpha = K' / m_0(1/C-1)$, $\beta = 1 / m_0(1-2/C)$ και $\gamma = 1 / m_0 \cdot K' \cdot C$ (Shrestha et al., 2007).

Επιπρόσθετα η εξίσωση των Brunauer–Emmett–Teller (BET) αποτελεί μια εναλλακτική προσέγγιση των ισόθερμων ρόφησης, σύμφωνα με την οποία:

$$a_w/(1-a_w)m = [C-1 / m_0 \cdot C] \cdot a_w + 1 / m_0 \cdot C, \quad (4.3)$$

Όπου m είναι η περιεκτικότητα υγρασίας σε ξηρή βάση (kg νερού/ kg ξηρών στερεών), m_0 είναι η περιεκτικότητα υγρασίας της μονοστοιβάδας σε ξηρή βάση και C μια σταθερά άμεσα εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία. Η γραφική παράσταση μεταξύ των $a_w/(1-a_w)m$ και a_w δίνει μια ευθεία γραμμή με κλίση $(C-1) / m_0 \cdot C$ και τετμημένη στην αρχή $1/m_0 \cdot C$, από την οποία μπορούν να υπολογιστούν οι παράμετροι της εξίσωσης (Shrestha et al., 2007).

Οι Torres et al. (2011) χρησιμοποίησαν την ισόθερμη ρόφησης προκειμένου να μελετήσουν την κινητική της κρυστάλλωσης άμορφης λακτόζης και γαλακτο-ολιγοσακχαριτών, συναρτήσε του χρόνου και της σχετικής υγρασίας. Η ισόθερμη ρόφησης της λακτόζης επέδειξε μια δραστική μείωση στο απορροφημένο νερό, όταν η ενεργότητα νερού έγινε μεγαλύτερη από 0,432. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε σχετικές μελέτες (Haque & Roos, 2004a; Jouppila & Roos, 1994a; Roos & Karel, 1991b) και αποδόθηκε στην έναρξη της διεργασίας της κρυστάλλωσης. Στην περίπτωση των γαλακτο-ολιγοσακχαριτών το απορροφημένο νερό αυξανόταν σε όλο το εύρος των τιμών της ενεργότητας νερού, ενδεικνύοντας ότι στις παρούσες συνθήκες δεν έλαβε χώρα κρυσταλλική ανάπτυξη. Ωστόσο σε τιμή ενεργότητας $a_w \geq 0.591$ (η περιεχόμενη υγρασία ήταν 12.3 g/100 g), το μίγμα γαλακτο-ολιγοσακχαριτών έχασε την άμορφη ταυτότητα του και τροποποιήθηκε η υφή του, υποδηλώνοντας την πιθανή πραγματοποίηση της υαλώδους μετάπτωσης. Οι αντίστοιχες τιμές για την άμορφη λακτόζη που βρέθηκαν να κυμαίνονται από 0.55- 0.62 για την ενεργότητα

νερού και 12-14 g/100 g για την περιεχόμενη υγρασία, διαφοροποιήθηκαν από τα αποτελέσματα αντίστοιχης μελέτης του Roos (2009), σύμφωνα με τον οποίο οι κρίσιμες τιμές της ενεργότητας νερού και περιεχόμενης υγρασίας ήταν 0.37 και 7.53 g/100g, αντιστοίχως. Η περιεχόμενη υγρασία της μονομοριακής στοιβάδας της λακτόζης που προσδιορίστηκε με την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση GAB, ήταν σύμφωνη με τα αποτελέσματα προηγούμενων ερευνών (Haque & Roos, 2004a; Bronlund & Paterson, 2004; Jouppila & Roos, 1994a). Οι Shrestha et al. (2007) ασχολήθηκαν με τη μελέτη της κρυστάλλωσης στην περίπτωση άμορφης λακτόζης αλλά και μίγματος υδρολυμένης λακτόζης- αποξηραμένης με ψεκασμό σκόνης άπαχου γάλακτος (spray dried skim milk powder with hydrolysed lactose-SMPHL). Τα αποτελέσματα τους, τα οποία ήταν σύμφωνα με τα αντίστοιχα των Jouppila & Roos (1994a), έδειξαν ότι σε τιμές ενεργότητας νερού μεγαλύτερες από 0.432, η λακτόζη άρχισε να αποβάλλει νερό (ένδειξη εκκίνησης της κρυστάλλωσης) σε αντίθεση με τη SMPHL η οποία, σε όλο το εξεταζόμενο εύρος τιμών της ενεργότητας νερού, δεν επέδειξε καμία εκρόφιση. Ωστόσο, σε σχετική προηγούμενη έρευνα, είχε αναφερθεί ότι η αποξηραμένη με ψεκασμό σκόνη άπαχου γάλακτος (SMP) κρυστάλλωνε κατά την αποθήκευση σε $a_w \geq 0.432$, μετά από μία εβδομάδα αποθήκευσης (Shrestha et al., 2006). Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα GAB και BET ήταν καλή, αναφορικά με την περιεχόμενη υγρασία και των δύο δειγμάτων αλλά αποκλίσεις παρουσιάστηκαν στην περίπτωση της περιεχόμενης υγρασίας της μονομοριακής στοιβάδας στο δείγμα λακτόζης, σε σχέση με παλαιότερες σχετικές μελέτες (Bronlund & Paterson, 2004; Haque & Roos, 2004b; Jouppila & Roos, 1997b; Jouppila & Roos, 1994a). Οι Miao & Roos (2005a) εξέτασαν τη κινητική της κρυστάλλωσης σε δείγματα λακτόζης, τρεαλόζης και μίγματος λακτόζης- τρεαλόζης. Παρατήρησαν ότι η κρίσιμη σχετική υγρασία για την κρυστάλλωση της λακτόζης και της τρεαλόζης ήταν $\geq 44.1\%$, ενώ για το μίγμα λακτόζης-τρεαλόζης $\geq 65.6\%$. Επιπρόσθετα η απώλεια υγρασίας για την περίπτωση της λακτόζης παρατηρήθηκε σε 3, 4, 11, και 21 ώρες αποθήκευσης σε σχετική υγρασία 76.1%, 65.6%, 54.5% και 44.1% αντιστοίχως, ενώ για την περίπτωση της τρεαλόζης σε 2, 3, και 9 ώρες αποθήκευσης, σε σχετική υγρασία 76.1%, 65.6% και 54.5% αντίστοιχα. Το μίγμα λακτόζης-τρεαλόζης δεν επέδειξε κρυστάλλωση ούτε και

μετά από 220 ώρες αποθήκευσης σε τιμές σχετικής υγρασίας 44.1% και 54.5%, ενώ χρειάστηκαν 10 και 24 ώρες προκειμένου να κρυσταλλώσει σε σχετική υγρασία 65.6% και 76.1% αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι υπάρχει μια κρίσιμη τιμή σχετικής υγρασίας και αντίστοιχα ενεργότητας νερού, πάνω από την οποία θα λάβει χώρα η κρυστάλλωση ενώ αυξανόμενη της σχετικής υγρασίας, θα επέλθει αύξηση της ταχύτητας κρυστάλλωσης.

Σύμφωνα με τους Haque & Roos (2004b) η κρυστάλλωση της λακτόζης σε μίγμα λακτόζης πρωτεϊνών σε σχέση με καθαρή λακτόζη, πραγματοποιήθηκε με μικρότερη ταχύτητα, κατά την αποθήκευση σε θερμοκρασία 23°C και σχετική υγρασία 54%. Ωστόσο σε υψηλότερες υγρασίες (66% και 76%), ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης ήταν ίδιος και για τις δύο περιπτώσεις. Οι Saleki- Gerhardt & Zografis (1994) ανέφεραν ότι η εκρόφιση νερού ήταν πιο γρήγορη, κατά την κρυστάλλωση λυοφιλιωμένης σακχαρόζης από ότι σε λυοφιλιωμένο μίγμα σακχαρόζης με 1% λακτόζη, τρεαλόζη ή ραφινόζη σε συνθήκες σχετικής υγρασίας 32% και στους 30°C.

4.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία χρησιμοποιείται ευρέως για τη αξιολόγηση της μικροδομής των τροφίμων και των βιολογικών προϊόντων (Kiani & Sun, 2011). Η αρχή λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, βασίζεται στην απεικόνιση του ειδώλου του εξεταζόμενου δείγματος, ως αποτέλεσμα της σάρωσης του δείγματος από εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Οι κυριότερες μέθοδοι ηλεκτρονικής μικροσκοπίας περιλαμβάνουν την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM), περιβαλλοντική ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (ESEM), κ.ά. Η μέθοδος SEM έχει χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της μικροδομής κατεψυγμένων φρούτων (Delgado & Rubiolo, 2005) αλλά και των σχηματιζόμενων κρυστάλλων πάγου (Bomben & King, 1982).

4.5 Μέθοδος περίθλασης ακτίνων-X (XRD)

Μία από τις βασικότερες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών ουσιών είναι η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων-X (XRD) από τους κρυστάλλους, οι οποίοι ενεργούν σαν φυσικά τρισδιάστατα φράγματα. Η περίθλαση

των ακτίνων-Χ συνιστά την απόκλιση της φωτεινής δέσμης από την ευθύγραμμη διάδοση και τη διάχυση των κυμάτων προς όλες τις κατευθύνσεις, κατά την πρόσπτωση της σε μία οπή ή φράγμα. Μέσα στις κρυσταλλικές ουσίες, η διάταξη των ατόμων θεωρείται ως μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα και οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης του κρυστάλλου είναι του ίδιου μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας-Χ. Συνεπώς, η εκπομπή δέσμης ακτίνων-Χ είναι εφικτό να σκεδαστεί, να απορροφηθεί και να εκπεμφθεί ξανά, από τα άτομα του κρυστάλλου (Young, 1994).

Η Περιθλασομετρία ακτίνων-Χ είναι μια πρακτική μέθοδος για την ανίχνευση κρυσταλλικών μορφών και για τον χαρακτηρισμό του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης που χαρακτηρίζεται από την αύξηση της έντασης και του εμβαδού των κορυφών σε XRD γραφήματα, συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης (Eliason, 2006; Miao & Roos, 2005a). Τα γραφήματα περίθλασης τα οποία εμφανίζουν ευρεία και διάχυτα μέγιστα αποτελούν ένδειξη τυχαίας κατανομής των περιεχόμενων μορίων (άμορφη κατάσταση) ενώ αντίθετα η εμφάνιση απότομων και διακριτών κορυφών σχετίζεται με την κρυσταλλική δομή (Kedward et al., 2000a). Οι Mathlouthi et al. (2012) χρησιμοποίησαν τις γωνίες περίθλασης (2θ) των 19.7° και 20.6° προκειμένου να μελετήσουν τα χαρακτηριστικά της ένυδρης και άνυδρης κρυσταλλικής γλυκόζης. Οι Jouppila et al. (1998a; 1997) μελέτησαν την έκταση της κρυστάλλωσης σε λυοφιλιωμένο άπαχο γάλα και λυοφιλιωμένη λακτόζη, παρατηρώντας την ένταση των κορυφών σε γωνίες περίθλασης (2θ) των 19.20° και 22° . Για τη μελέτη των κρυσταλλικών μορφών ένυδρης λακτόζης χρησιμοποιούνται γωνίες περίθλασης 19° και 20° ενώ η γωνία 22° αναφέρθηκε ότι είναι κατάλληλη για τη παρατήρηση των άνυδρων κρυστάλλων της λακτόζης (α - και β -λακτόζη), που αποτελούν τη βασική μορφή κρυστάλλων σε λυοφιλιωμένο άπαχο γάλα. Οι Haque & Roos (2004b) που μελέτησαν επίσης την κρυστάλλωση σε λυοφιλιωμένα δείγματα λακτόζης και άπαχου γάλακτος, χρησιμοποίησαν τη γωνία περίθλασης 20.9° και συμπέραναν ότι ο βαθμός κρυστάλλωσης αυξήθηκε κατά την αποθήκευση σε θερμοκρασία 24°C και σε σχετική υγρασία 44% και πάνω από 54%. Οι Leinen & Labuza (2006) εξετάζοντας την επίδραση της υγρασίας σε μίγμα 5% ραφινόζης και 95% σακχαρόζης, εφάρμοσαν τις γωνίες περίθλασης (2θ) των 10.3° , 13.2° , 20.7° για τη ραφινόζη και 11.6° , 13.1° , 18.8° ,

19.6° και 24.6° για τη σακχαρόζη. Στη μελέτη αυτή, παρατηρήθηκε κρυστάλλωση του μίγματος μετά από 32 ημέρες σε σχετική υγρασία 11%, μετά από 3 ημέρες σε σχετική υγρασία 33% και μετά από 2 ημέρες σε σχετική υγρασία 43%. Σε αντίστοιχη μελέτη της επίδρασης υγρασίας στη κινητική της κρυστάλλωσης ενός προϊόντος ζαχαροπλαστικής (Cotton candy), οι Labuza & Labuza (2004) εφαρμόζοντας εύρος γωνιών περίθλασης από 10°-27°, διαπίστωσαν ότι το προϊόν διατηρεί την άμορφη κατάστασή του όταν η σχετική υγρασία είναι 11% για μεγάλο χρονικό διάστημα ενώ η τιμή 33% αποτελεί την κρίσιμη τιμή σχετικής υγρασίας για την έναρξη της κρυστάλλωσης. Οι Biliaderis et al. (2002), που επίσης μελέτησαν την επίδραση της υγρασίας στη κρυστάλλωση με XRD, διαπίστωσαν ότι η κρυστάλλωση έλαβε χώρα σε σχετική υγρασία ίση και μεγαλύτερη από 54% για λυοφιλιωμένα δείγματα λακτόζης και μίγματα λακτόζης- πολουλάνης (3:1 και 2:1) ενώ για μίγμα λακτόζης-πολουλάνης σε αναλογία 1:1 η αντίστοιχη σχετική υγρασία ήταν 64%. Οι Kedward et al. (2000a) εφάρμοσαν την περιθλασομετρία ακτίνων-Χ προκειμένου να ελέγξουν την άμορφη φύση (βαθμό κρυσταλλικότητας) λυοφιλιωμένων δειγμάτων λακτόζης και σακχαρόζης, σαρώνοντας σε περιοχή γωνιών περίθλασης (2θ) από 4° έως 78°, ενώ οι Saavedra-Leos et al. (2012), σαρώνοντας σε γωνίες (2θ) από 4° έως 78°, επίσης εξέτασαν την ύπαρξη κρυσταλλικών περιοχών σε άμορφα σάκχαρα όπως γλυκόζη, φρουκτόζη, σακχαρόζη.

4.6 Ρεολογία

Η ρεολογική μελέτη των τροφίμων επιτρέπει την εκτίμηση της δομής τους, της λειτουργικότητάς τους και της ποιοτικής κατάστασής τους, ενώ συχνά χρησιμοποιείται για έλεγχο των πρώτων υλών ή των διεργασιών υποβάθμισης των προϊόντων (Steffe, 1996). Συνεπώς αν και δεν αποτελεί μία άμεση μέθοδο διερεύνησης της κρυστάλλωσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη των μεταβολών που προκαλούνται στη δομή των τροφίμων, ως αποτέλεσμα της κρυστάλλωσης. Η ρεολογία υποδεικνύει τον τρόπο με τον οποίο ανταποκρίνεται η δομή ενός τροφίμου, στην εφαρμογή κάποιας δύναμης ή παραμόρφωσης και υπεισέρχεται στον έλεγχο των πρώτων υλών ή των διεργασιών παραγωγής των τροφίμων (Fischer & Windhab, 2011; Rao, 1999; Steffe, 1996). Η ρεολογική

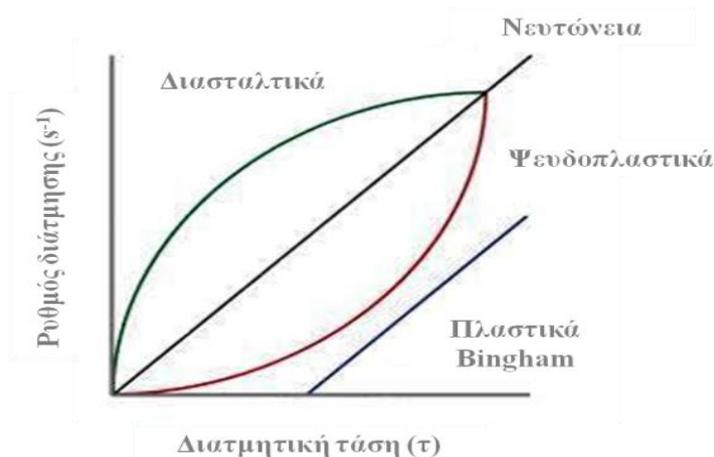
συμπεριφορά των υλικών εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη δύναμη ή τάση, την πραγματοποιούμενη παραμόρφωση και τον χρόνο στον οποίο συμβαίνει αυτή (Bourne, 2002; Rao, 1999).

4.6.1 Ιξώδες

Η πιο σημαντική ρεολογική ιδιότητα που ενδιαφέρει την επιστήμη της τεχνολογίας τροφίμων είναι το ιξώδες (η), το οποίο ορίζεται ως η ιδιότητα του ρευστού να αντιστέκεται στη συνεχή παραμόρφωση, αποτελώντας το μέτρο έκφρασης της εσωτερικής τριβής (Darby, 1996). Το ιξώδες ορίζεται ως η παραμόρφωση που προκαλείται από μια δύναμη F σε μία επιφάνεια S συναρτήσει του χρόνου t . Το ιξώδες χαρακτηρίζει τη ρεολογική συμπεριφορά των ρευστών και συσχετίζει την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση με το ρυθμό διάτμησης (παραμόρφωσης), ενώ η σχέση που ισχύει μεταξύ αυτών των δύο μεγεθών καθορίζεται από τα πειραματικά δεδομένα.

4.6.2. Νευτώνεια και μη Νευτώνεια ρευστά

Τα ρευστά ανάλογα με την συμπεριφορά που παρουσιάζουν υπό την εφαρμογή διατμητικής τάσης χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα Νευτώνεια και τα μη Νευτώνεια Ρευστά. Στα Νευτώνεια ρευστά το ιξώδες (δυναμικό ιξώδες) είναι ανεξάρτητο από την διατμητική τάση που εφαρμόζεται πάνω στο ρευστό και ο ρυθμός διάτμησης είναι ανάλογος της διατμητικής τάσης ενώ αντιθέτως στα μη Νευτώνεια ρευστά, ο λόγος της διατμητικής τάσης προς τον ρυθμό διάτμησης δεν είναι σταθερός (Bourne, 2002). Στην κατηγορία των μη Νευτώνειων ρευστών ανήκουν τα διαλύματα που περιέχουν μακρομόρια, είτε διαλυμένα είτε σε κolloειδή μορφή, αιωρήματα, πηκτές ή γαλακτώματα. Το ιξώδες των ρευστών αυτών ονομάζεται φαινομενικό ιξώδες και συμβολίζεται με η_a . Τα μη Νευτώνεια ρευστά διακρίνονται περαιτέρω στα μη Νευτώνεια ρευστά με ροή ανεξάρτητη του χρόνου και στα μη Νευτώνεια ρευστά με ροή εξαρτημένη του χρόνου (Steffe, 1996).



Εικόνα 4.4: Τύποι ρεολογικής συμπεριφοράς.

Πολλά είδη τροφίμων επιδεικνύουν πλαστική ή ιξωδοπλαστική συμπεριφορά (Chuah et al., 2008), καθώς παρά το γεγονός ότι εκφράζονται από μία νευτωνική γραμμική σχέση, επιδεικνύουν και μία τάση διαρροής. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων ρευστών είναι τα διάφορα συστήματα διασποράς δυο φάσεων, όπως τα αιωρήματα. Οι ρεολογικές ιδιότητες των ιξωδοελαστικών υλικών μπορούν να περιγραφούν με το μοντέλο Casson ή Heschel-Bulkley (Belibagli & Dalgic, 2007; Altan & Maskan, 2005). Το μοντέλο Heschel-Bulkley χρησιμοποιείται για υγρά τρόφιμα, κυρίως μη νευτώνεια, τα οποία συνδυάζουν τη συμπεριφορά που περιγράφεται από το μοντέλο Bingham και την εξίσωση του εκθετικού μοντέλου (Keshani et al., 2012). Σε τιμές πάνω από την τάση απόκρισης, το ρεόγραμμα δεν είναι γραμμικό και εμφανίζει χαρακτηριστικά διατμητικής λέπτυνσης (shear thinning) ή ρεοπηξίας (shear thickening). Το μοντέλο Casson εφαρμόζεται σε τρόφιμα όπως πουρές φρούτων, συμπυκνωμένος χυμός φρούτων, λιωμένη σοκολάτα κ.ά. (Rao, 1999; Holdsworth, 1993). Συμπερασματικά, τα περισσότερα τρόφιμα δεν εκφράζονται μέσω του απλού νευτωνικού ρεολογικού μοντέλου, δεδομένου ότι το ιξώδες τους δεν είναι ανεξάρτητο από τη διατμητική τάση ή το ρυθμό διάτμησης (Keshani et al., 2012). Ωστόσο οι Quintas et al. (2006) μελέτησαν τη ρεολογική συμπεριφορά υπέρκορου διαλύματος σακχαρόζης, σε διάφορες συγκεντρώσεις, και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι για ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, τα διαλύματα παρουσίαζαν νευτώνεια συμπεριφορά. Αντίστοιχη νευτώνεια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί για το μέλι, σε σχετικές μελέτες (Sorade et al., 2002; Mossel et al., 2000; Bhandari et al., 1999). Πλήθος μελετών έχει επίσης πραγματοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό των ρεολογικών

ιδιοτήτων ημι-στερεών τροφίμων όπως μουστάρδα (Bhattacharya, 1999), φυστικοβούτυρο (Guillaume et al., 2001), βούτυρο από σησάμι (Razavi et al., 2007). Οι Abu-Jdayil et al.(2002) διερεύνησαν τις ρεολογικές ιδιότητες του αλεσμένου σησαμιού (ταχίνι) και συμπέραναν ότι επιδεικνύει θιξοτροπική συμπεριφορά που γίνεται εντονότερη αυξανόμενου του ρυθμού διάτμησης ενώ μετριάζεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Οι Taghizadeh &Razavi (2009) παρατήρησαν τις χρονικά εξαρτώμενες ρεολογικές ιδιότητες του φυστικοβούτυρου, διαπιστώνοντας ότι χαρακτηρίζεται από μη νευτώνεια ψευδοπλαστική συμπεριφορά, ενώ στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν οι Hassan & Hobani (2002), στη περίπτωση της πάστας από χουρμά. Με το φυστικοβούτυρο ασχολήθηκαν επίσης οι Razavi et al. (2010) επιβεβαιώνοντας τα μη νευτωνικά χαρακτηριστικά (ψευδοπλαστικότητα) του τροφίμου αυτού, ενώ συγχρόνως παρατήρησαν μία αξιωσημείωτη υστέρηση μεταξύ δύο διαδοχικών σαρώσεων, που αποδόθηκε στην πρόκληση μόνιμης αλλαγής στη μοριακή δομή του φυστικοβούτυρου δηλ. στην εμφάνιση θιξοτροπίας. Έχει αναφερθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η περιοχή της καμπύλης (hysteresis loop) που σχηματίζεται μεταξύ των διαδοχικών διαγραμμάτων ροής, τόσο πιο έντονα εκδηλώνεται το φαινόμενο της θιξοτροπίας (Holdsworth, 1993).

4.6.3 Ιξωδοελαστικότητα

Τα τρόφιμα συνήθως παρουσιάζουν ιξωδοελαστική συμπεριφορά, καθώς έχουν συγχρόνως ιδιότητες υγρού (ροή) και στερεού (ελαστική παραμόρφωση), ανάλογα με τις εξωτερικές δυνάμεις που υφίστανται και τον χρόνο εφαρμογής τους (Dickinson, 1982). Σύμφωνα με τους Karathanos et al. (1994) η σταφίδα αποτελεί αντιπροσωπευτικό παράδειγμα τροφίμου με ιξωδοελαστική συμπεριφορά, όπου η ελαστικότητα της προέρχεται κυρίως από τον φλοιό της. Στα ιξωδοελαστικά υλικά μετά την απομάκρυνση του φορτίου (δύναμης) παραμένει μία μόνιμη παραμόρφωση, η οποία αν συσχετίζεται γραμμικά με το φορτίο που την προκάλεσε, τότε το υλικό εμφανίζει γραμμική ιξωδοελαστικότητα. Η γραμμική ιξωδοελαστικότητα συνεπώς αφορά τη γραμμική σχέση μεταξύ της επιβαλλόμενης τάσης και της προκαλούμενης παραμόρφωσης, που εκφράζεται από τη μαθηματική εξίσωση (Steffe, 1996):

$$\sigma = k \cdot \gamma, \quad (4.4)$$

όπου σ η επιβαλλόμενη τάση, γ η προκληθείσα παραμόρφωση και k μια σταθερά. Συνήθως σε παραμορφώσεις μεγαλύτερες από 1%, τα περισσότερα υλικά εμφανίζουν μη γραμμική ιξωδοελαστικότητα. Η γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή είναι η περιοχή στην οποία ο λόγος της τάσης προς την παραμόρφωση είναι σταθερός ως προς το χρόνο και συνεπώς οι ρεολογικοί παράγοντες G' (ελαστική συνιστώσα ή συντελεστής αποθήκευσης) και G'' (ιξώδης συνιστώσα ή συντελεστής απώλειας) είναι ανεξάρτητοι (Bourne, 2002). Ο ρεολογικός παράγοντας G' αποτελεί το μέτρο της ενέργειας που αποθηκεύεται κατά την περιοδική εφαρμογή της δύναμης παραμόρφωσης και ανακτάται σε κάθε κύκλο παραμόρφωσης ενώ ο ρεολογικός παράγοντας G'' αφορά την απώλεια της ενέργειας σε κάθε κύκλο παραμόρφωσης, συνήθως με τη μορφή θερμότητας. Τα όρια της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής καθορίζονται από τη τιμή της κρίσιμης παραμόρφωσης, η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε υλικό. Η γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή προσδιορίζεται κατά την υποβολή του υλικού σε ένα εύρος παραμορφώσεων, όπου επιλέγεται η περιοχή στην οποία οι ρεολογικοί παράγοντες G' και G'' είναι σταθεροί (Rao & Steffe, 1992).

4.6.4 Παράγοντες που επιδρούν στο ιξώδες

Οι παράγοντες που επιδρούν άμεσα στο ιξώδες των διαλυμάτων είναι η θερμοκρασία και η συγκέντρωση (Cohen & Weihs, 2010). Όταν αυξηθεί η θερμοκρασία, θα αυξηθεί ο ελεύθερος διαθέσιμος όγκος του συστήματος, με αποτέλεσμα την ευκολότερη κίνηση των μορίων και κατ' επέκταση την μείωση του ιξώδους. Η θερμοκρασία συνδέεται με το ιξώδες των διαλυμάτων, μέσω μιας εξίσωσης τύπου Arrhenius (Liu et al., 2006; Barnes et al., 1989):

$$\eta = \eta_s \cdot \exp[-E_a/R(1/T-1/T_s)], \quad (4.5)$$

Όπου η είναι το ιξώδες, η_s είναι το ιξώδες σε μία θερμοκρασία αναφοράς T_s , R είναι η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων και E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης που σχετίζεται με τη ροή του διαλύματος. Η ενέργεια ενεργοποίησης E_a επηρεάζεται

άμεσα από τη συγκέντρωση του διαλύματος, καθώς αύξηση της συγκέντρωσης συνεπάγεται την αύξησή της (Keshani et al., 2012; Habibi-Najafi & Alaei, 2006; Maskan & Gogu, 2000). Η εξίσωση αυτή αποτελεί ένα εμπειρικό μοντέλο και χρησιμοποιείται συνήθως για να περιγράψει την εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία (Al-Malah et al., 2001; Bhandari et al., 1999; Juszczak & Fortuna, 2006; Mossel et al., 2000; Zaitoun et al., 2001), όπου η αύξηση του ιξώδους λόγω μείωσης της θερμοκρασίας έχει αποδοθεί στη μειωμένη μοριακή τριβή και τις υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις (Mossel et al., 2000). Το μοντέλο Arrhenius έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς στην περιγραφή της εξάρτησης του ιξώδους από τη θερμοκρασία σε ποικιλία τροφίμων, όπως διαυγασμένους φυτικούς χυμούς (Giner et al., 1996; Ibarz et al., 1994; Ibarz et al., 1992; Vitali & Rao, 1984), διαλυμένα φυτικά έλαια (Igwe, 2004) και μολάσες (Togrul & Arslan, 2004). Ισχύει σε θερμοκρασίες τουλάχιστον 100K πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g , ενώ σε θερμοκρασίες κοντά στη T_g συνήθως χρησιμοποιείται η εξίσωση των Williams-Landel-Ferry. Προκειμένου να περιγραφεί εκτενέστερα, η ρεολογική συμπεριφορά σε διαφορετικές θερμοκρασίες, τα ρεολογικά αποτελέσματα μπορούν εισαχθούν σε μία καμπύλη (single master curve) με βάση την αρχή επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (time-temperature superposition). Εκείνα τα υλικά, τα οποία μπορούν να παρουσιαστούν έτσι, ονομάζονται θερμο-ρεολογικά απλά υλικά (Dealy & Wissbrun, 1990). Εφαρμόζοντας την αρχή επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας, μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά ο συντελεστής μετατόπισης (shift factor) a_T . Όταν απεικονιστεί μια ρεολογική ιδιότητα συναρτήσει του χρόνου, ο συντελεστής μετατόπισης προσδιορίζεται από την οριζόντια μετατόπιση που προκύπτει λόγω της προσαρμογής στην ίδια καμπύλη, των πειραματικών μετρήσεων στη θερμοκρασία T και στη θερμοκρασία αναφοράς T_0 . Το μοντέλο των Williams-Landel-Ferry (WLF) ισχύει για θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ($T_g+100^\circ\text{C}$), σύμφωνα με το οποίο:

$$\log a_T = \frac{c_1(T-T_0)}{c_2+(T-T_0)}, \quad (4.6)$$

όπου c_1 , c_2 αποτελούν σταθερές της εξίσωσης και T_0 είναι η θερμοκρασία αναφοράς. Εφόσον η θερμοκρασία αναφοράς εξισωθεί με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, τότε ισχύει ότι $c_1=-17.44$ και $c_2=-51.6$ (Le Meste, 2002; Ferry, 1980). Το

μοντέλο WLF έχει χρησιμοποιηθεί προκειμένου να μελετηθεί η συσχέτιση μεταξύ της θερμοκρασίας και του ιξώδους, κυρίως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε διάφορα συστήματα τροφίμων όπως άμορφη ισομαλτόζη (Raudonus, Bernard, Jansen, Kowalczyk, & Carle, 2000), διαλύματα σακχαρόζης (Champion et al., 1997; Parker & Ring, 1995) και διαλύματα σακχάρων μικρού μοριακού βάρους όπως γλυκόζη, φρουκτόζη, σορβιτόλη, ξυλιτόλη (Maltini & Anese, 1995) και τρεαλόζη (Miller, Pablo, & Corti, 1997). Οι Quintas et al. (2006) μελετώντας τη ρεολογική συμπεριφορά υπέρκορων διαλυμάτων σακχαρόζης, διαπίστωσαν ότι για την περιγραφή της εξάρτησης του ιξώδους από τη θερμοκρασία, η εξίσωση Arrhenius ήταν κατάλληλη για συγκεντρώσεις κάτω από το σημείο κορεσμού ενώ στην αντίθετη περίπτωση, δηλ. σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, καλύτερη προσαρμογή επέδειξε το μοντέλο WLF.

Η συγκέντρωση ή το κλάσμα όγκου (ϕ) ενός διαλύματος είναι επίσης ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει το ιξώδες ενός συστήματος και καθορίζει τη ρεολογική του συμπεριφορά (Bot et al., 2004; Bourne, 2002). Οι Velez-Ruiz & Barbosa-Canovas (1998) ανέφεραν ότι το συμπυκνωμένο γάλα επέδειξε νευτώνεια συμπεριφορά όταν η περιεκτικότητα σε στερεά ήταν 22,3%, ενώ σε περιεκτικότητα μεταξύ 22,3% και 30,5% τα ρεολογικά του χαρακτηριστικά εκφράζονταν καλύτερα από τον εκθετικό νόμο και το μοντέλο Herschel-Bulkley αντίστοιχα. Συγκεκριμένα όταν η συγκέντρωση είναι πολύ μικρή, τότε δεν παρουσιάζεται σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων, με αποτέλεσμα η συμπεριφορά του συστήματος να είναι κυρίως νευτωνική. Αυξανόμενης της συγκέντρωσης σε μία μέγιστη τιμή, αυξάνεται ραγδαία η μοριακή αλληλεπίδραση, οδηγώντας σε αξιοσημείωτη περαιτέρω αύξηση του σχετικού ιξώδους (λόγος του ιξώδους του διαλύματος προς το ιξώδες του διαλύτη). Κρίσιμος παράγοντας, στη περίπτωση αυτή, είναι η διευθέτηση των μορίων στο χώρο, η κατανομή μεγέθους και το σχήμα τους. Για παράδειγμα διάλυμα σακχαρόζης θα έχει μεγαλύτερο ιξώδες από διάλυμα φρουκτόζης ή γλυκόζης, ίδιας συγκέντρωσης, δεδομένης της υψηλότερης τιμής του μοριακού βάρους της σακχαρόζης (Wrolstad, 2012). Το θεωρητικά μέγιστο του κλάσματος όγκου (ϕ_m) ενός διαλύματος, ορίζεται ως η μέγιστη τιμή για την οποία επιτρέπεται η ροή (Barnes, 1989). Όταν το κλάσμα όγκου είναι μικρότερο από την τιμή 0.02 το σχετικό ιξώδες (η_r) αποδίδεται από τη σχέση:

$$n_r = n / n_o = (1 + 2.5\phi). \quad (4.7)$$

Η εξίσωση αυτή, η οποία έχει αναπτυχθεί από τον Einstein, βασίζεται στην παραδοχή ότι η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων είναι απείρως μεγαλύτερη από την ακτίνα τους, και επιπλέον ότι το μέγεθος της διαμέτρου των σωματιδίων παραμένει σταθερό. Σε τιμές μεγαλύτερες από 0.02 παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις λόγω ανάπτυξης ισχυρών υδροδυναμικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων (Laun, 1984). Για τον προσδιορισμό συστημάτων με υψηλή συγκέντρωση έχουν αναπτυχθεί η εξίσωση Mooney αλλά και η εξίσωση Krieger-Dougherty, η οποία διαφέρει ως προς την απότομη αύξηση του σχετικού ιξώδους, για τιμές του κλάσματος όγκου που προσεγγίζουν το μέγιστο (ϕ_m) (Schaller, 1997). Η επίδραση της συγκέντρωσης συνήθως περιγράφεται με τη χρήση μοντέλων, που συσχετίζουν τη συγκέντρωση με τη θερμοκρασία (Simuang et al., 2004; Togrul & Arslan, 2004; 2003; Ibarz et al., 1992; Rao et al., 1984). Στη περίπτωση αυτή, κατασκευάζεται διάγραμμα μεταξύ των παραμέτρων της εξίσωσης Arrhenius ή WLF και της συγκέντρωσης, οπότε προκύπτει η κατάλληλη εξίσωση παλινδρόμησης (εμπειρικό μοντέλο), η οποία είναι συνήθως εκθετική, ώστε να περιγραφούν επαρκώς τα πειραματικά δεδομένα.

Οι Keshani et al. (2012) μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στο ιξώδες χυμού από εσπεριδοειδή, διαφόρων συγκεντρώσεων, σε διαφορετικές θερμοκρασίες και παρατήρησαν ότι το ιξώδες μειωνόταν σε όλες τις περιπτώσεις, αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Arrhenius δεν ήταν σε όλες τις περιπτώσεις, ικανοποιητική αλλά ήταν σύμφωνη με αντίστοιχη μελέτη των Ahmed et al. (2007). Επίσης ανέφεραν ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις ο χυμός επιδείκνυε νευτωνική συμπεριφορά ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις μη νευτωνική συμπεριφορά. Οι Recondo et al. (2006) προσδιόρισαν το ιξώδες μελιού και μίγματος σακχάρων με παρόμοια σύσταση με αυτή του μελιού και παρατήρησαν ότι και τα δύο δείγματα παρουσίασαν σημαντική μείωση του ιξώδους με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το αποτέλεσμα ήταν αναμενόμενο καθώς το μέλι επιδεικνύει Νευτώνεια συμπεριφορά και συνεπώς επηρεάζεται ισχυρώς από μεταβολές της θερμοκρασίας (Sorade et al., 2002; Mossel et al., 2000). Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν ταυτόχρονα στο εκθετικό μοντέλο, στο μοντέλο WLF και στην

εξίσωση Arrhenius, επιτρέποντας τη μεταξύ τους σύγκριση και καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η εξίσωση Arrhenius παρουσίασε τη χειρότερη προσαρμοστικότητα.

4.6.5 Τύποι ρεολογικών δοκιμών

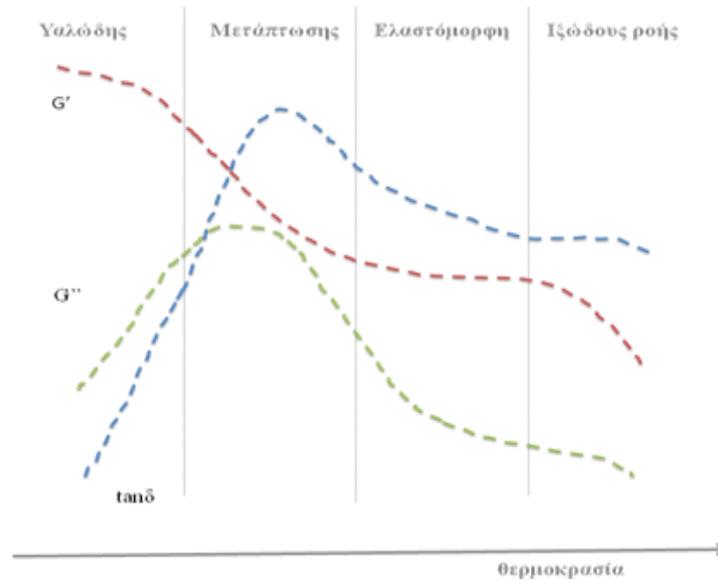
Τα ρεολογικά πειράματα διακρίνονται στα δυναμικά και στα στατικά, ανάλογα με την ταλάντωση ή μη της εφαρμοζόμενης τάσης/παραμόρφωσης και κατ' επέκταση του ρυθμού διάτμησης (Rao, 1999; Steffe, 1996). Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη στατική μέθοδος για την περιγραφή της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των τροφίμων είναι το πείραμα της μεταβολής της τάσης με τον χρόνο, όπου υποβάλλεται στο δείγμα στιγμιαία μία παραμόρφωση και μελετάται η μεταβολή της τάσης με το χρόνο (Telis-Romero et al., 2003; Krokida et al., 1999;1998; Karathanos et al., 1994). Με βάση τη μέθοδο αυτή, οι Karathanos et al. (1994) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μείωση της περιεκτικότητας του νερού στη σταφίδα συνετέλεσε στην εξασθένηση του ιξώδους χαρακτήρα της ενώ η μείωση της περιεκτικότητας σε σάκχαρα προκάλεσε την ενίσχυση του ελαστικού χαρακτήρα.

Οι ρεολογικές δοκιμές διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, στις δοκιμές μεγάλης παραμόρφωσης και στις δοκιμές μικρής παραμόρφωσης. Οι δοκιμές μεγάλης παραμόρφωσης έχουν εφαρμοσθεί με μεγάλη επιτυχία προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της προσθήκης μονοσακχαριτών και δισακχαριτών, (γλυκόζη, φρουκτόζη, σακχαρόζη κ.ά.), στις μηχανικές ιδιότητες της γέλης πολυσακχαριτών όπως του κόμewος gellan (Evageliou et al., 2010; Sworn & Kasapis, 1998), της καραγενάνης (Evageliou et al., 1998), του οξειδωμένου αμύλου (Evageliou et al., 2000b) της μεθόξυ-πηκτίνης (Evageliou et al., 2000a) κ.ά. Οι μη καταστρεπτικές δοκιμές μικρής παραμόρφωσης (small deformation tests) χρησιμοποιούνται, προκειμένου να περιγράψουν την ιξώδη ή/και ελαστική συμπεριφορά ενός δείγματος (Gunasekaran & Ak, 2000). Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος μικρής παραμόρφωσης είναι η τεχνική της δυναμικής ταλάντωσης (Bourne, 2002; Daubert & Foegeding, 1998), με την οποία μελετώνται οι ρεολογικές παράμετροι: G' (ελαστική συνιστώσα ή συντελεστής αποθήκευσης), G'' (ιξώδης συνιστώσα ή συντελεστής απώλειας, που αποτελεί το μέτρο της ενέργειας που χάνεται), $\tan\delta$ (εφαπτόμενη απώλειας) που

ισούνται με το λόγο G''/G' και η (ιξώδες) που αποτελεί το μέτρο της εσωτερικής τριβής.

4.6.6 Προσδιορισμός ρεολογικών παραμέτρων

Όπως έχει προαναφερθεί ο ρεολογικός παράγοντας G' αποτελεί το μέτρο της ενέργειας που ανακτάται σε κάθε κύκλο παραμόρφωσης. Εκφράζει τον ελαστικό χαρακτήρα (χαρακτήρα στερεού/πηκτής) ενός υλικού και συνεπώς όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του, τόσο το υλικό προσομοιάζει με ένα στερεό. Ο ρεολογικός παράγοντας G'' αφορά την απώλεια της ενέργειας σε κάθε κύκλο παραμόρφωσης και εκφράζει τον ιξώδη χαρακτήρα (χαρακτήρα ρευστού) ενός υλικού. Ο λόγος της ελαστικής συνιστώσας προς την ιξώδη συνιστώσα αποτελεί την εφαπτομένη της γωνίας της διαφοράς φάσης δ ($\tan\delta$), η οποία συσχετίζει την απώλεια ενέργειας με την αποθηκευμένη ενέργεια σε ένα κύκλο παραμόρφωσης (Rao, 1999). Η γωνία φάσης 90° εκφράζει ένα πλήρως ιξώδες υλικό ενώ η γωνία φάσης 0° αντιστοιχεί σε ένα ελαστικό υλικό (Ahmed & Ramaswamy, 2005). Οι ρεολογικοί συντελεστές G' και G'' , εξαρτώνται μεταξύ άλλων σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων αλλά και την ύπαρξη συσσωματωμάτων στο εξεταζόμενο σύστημα (Adams et al., 2004; Richmond, 2002), ενώ η παρουσία σακχάρων σε κρυσταλλική μορφή (μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων) προκαλεί αύξηση της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης (Miquelim et al., 2011; Miquelim et al., 2008; Roberts et al., 2001). Η αυξημένη τιμή του G' σε σχέση με τον G'' υποδεικνύει ιδιότητες ασθενούς γέλης (weak gel) και αποδίδεται σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων (σταθεροποιημένη δομή) (Ahmed & Ramaswamy, 2006; 2005; Hirashima et al., 2004; Carreu et al., 2002). Επιπρόσθετα, σε αυτά τα τρόφιμα, τόσο ο ρεολογικός συντελεστής G' όσο και ο G'' είναι σχετικά ανεξάρτητοι από τη συχνότητα ταλάντωσης, όπως έχει αναφερθεί στην περίπτωση μελέτης ρεολογικών ιδιοτήτων του χουρμά (Ahmed & Ramaswamy, 2006) αλλά και πηκτών αμύλου (Rosalina & Bhattacharya, 2002). Ανάλογα με τη συμπεριφορά του υλικού, κατά την εφαρμογή μίας δύναμης σε αυτό σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, διακρίνονται οι παρακάτω περιοχές.



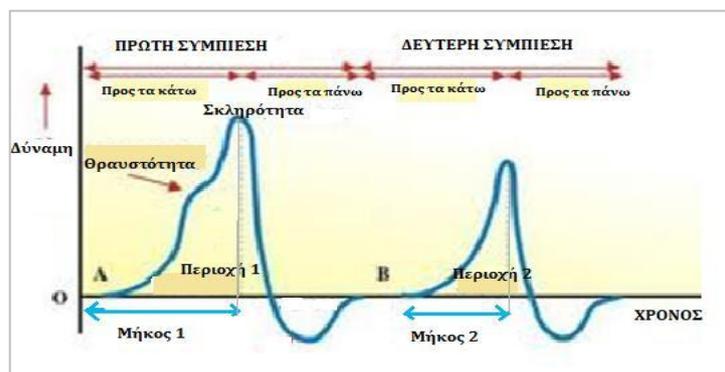
Εικόνα 4.5: Συμπεριφορά υλικών συναρτήσεων της θερμοκρασίας τους.

Στην υαλώδη περιοχή, τα υλικά παρουσιάζουν συμπεριφορά ανάλογη με των υάλων. Ο συντελεστής αποθήκευσης είναι πολύ υψηλός και η ενδομοριακή κινητικότητα είναι πολύ περιορισμένη. Στην περιοχή μετάπτωσης το υλικό μεταβαίνει από την άκαμπτη υαλώδη μορφή στην ελαστοπλαστική κατάσταση. Κατά τη μετάβαση αυτή παρατηρείται αξιοσημείωτη αύξηση της κίνησης των μορίων (Iatrou & Hadjichristidis, 1993). Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αντιστοιχεί στην στενή περιοχή κοντά στο σημείο καμπής της καμπύλης του συντελεστή αποθήκευσης (G'), κοντά στην κορυφή της καμπύλης του συντελεστή απώλειας (G'') και στην κορυφή της εμφανιζόμενης της διαφοράς φάσης τάσης-παραμόρφωσης ($\tan\delta$) (Allgaier et al., 1996) και αντιστοιχεί σε ιξωδοελαστικά υλικά. Στην ελαστομόρφη περιοχή οι δύο συντελεστές συνεχίζουν να μειώνονται και το υλικό παρουσιάζει μη γραμμική ελαστική συμπεριφορά ενώ στην περιοχή ιξώδους ροής, η μοριακή κινητικότητα είναι αρκετά μεγάλη και το υλικό αντιστοιχεί στο τέλειο ρευστό όπου η τάση είναι ανάλογη του ρυθμού παραμόρφωσης. Οι Chen et al. (2009) μελέτησαν τη μεταβολή των ρεολογικών συντελεστών G' , G'' και $\tan\delta$ σε δείγμα κρυσταλλωμένου μελιού και παρατήρησαν ότι σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 30°C το μέλι βρισκόταν στην περιοχή ιξώδους ροής.

4.7 Ανάλυση υφής

Η ανάλυση υφής των τροφίμων παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις μηχανικές τους ιδιότητες, οι οποίες άμεσα συνδέονται με την εσωτερική μικροδομή τους και τις πιθανές μεταβολές που αυτή υφίσταται (Altamirano–Fortoul et al., 2012), όπως συμβαίνει και στην περίπτωση της κρυστάλλωσης όπου μεταξύ άλλων παρατηρείται δραστική αύξηση της σκληρότητας. Πλήθος μελετών περιγράφει τις αλλαγές των χαρακτηριστικών υφής σε φρούτα, κατά την επεξεργασία και την αποθήκευση (Ahmed & Ramaswamy, 2006; Hassan et al., 2005; Rahman & Al-Farsi, 2005; Soliva-Fortuny et al., 2003). Στα κυριότερα χαρακτηριστικά της υφής, περιλαμβάνονται η σκληρότητα, η θραυστότητα, η συνεκτικότητα, η κολλητικότητα κ.ά. Η σκληρότητα αναφέρεται στη δύναμη που απαιτείται ώστε να προκληθεί στο υλικό μία συγκεκριμένη παραμόρφωση. Ως θραυστότητα ορίζεται η δύναμη που απαιτείται προκειμένου να σπάσει ή να θρυμματιστεί ένα υλικό, δηλαδή να υποστεί κατάρρευση της δομής του (Szczeniak, 2002; Peleg, 2006b). Τέλος, η συνεκτικότητα εκφράζει την ικανότητα ενός τροφίμου να συμπιεστεί ή να παραμορφωθεί χωρίς να σπάσει. Πλήθος μεθόδων χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων και τη μελέτη της υφής, περιλαμβάνοντας τεχνικές όπως η συμπίεση, η διάτμηση, ο εφελκυσμός, οι ακουστικές διεργασίες, οι οργανοληπτικές δοκιμές κ.ά. (Van Vliet & Primo-Martin, 2011). Οι ενόργανες μέθοδοι μέτρησης της υφής υπερτερούν ως προς την ακρίβεια και την αξιοπιστία, προσφέροντας τη βέλτιστη εκτίμηση των ιδιοτήτων υφής (Chen & Orara, 2013; Oraguzie et al., 2009). Οι δοκιμασίες συμπίεσης και διάτμησης είναι οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι μέτρησης των ιδιοτήτων υφής και εφαρμόζονται σε στερεά ή ημιστερεά τρόφιμα, σε όλη την επιφάνεια ή τμηματικά, ανάλογα με τον επιδιωκόμενο σκοπό της μελέτης.

Η δοκιμή ανάλυσης του προφίλ της υφής (Texture Profile Analysis-TPA) μιμείται τη διαδικασία μασήματος και πραγματοποιείται με διπλή επαναλαμβανόμενη συμπίεση ενός δείγματος.



Εικόνα 4.6: Χαρακτηριστικό διάγραμμα προφίλ ανάλυσης υφής (TPA).

Από τη δοκιμή αυτή, μπορούν να αναλυθούν πολλές από τις ιδιότητες υφής ενός τροφίμου, όπως σκληρότητα, συνεκτικότητα, ελαστικότητα, θραυστότητα, κολλητικότητα, μασητικότητα, πλαστικότητα (Chen & Orara, 2013; Razavi & Karazhayan, 2012). Αναλύσεις TPA έχουν πραγματοποιηθεί σε μεγάλη ποικιλία φρούτων και λαχανικών, όπως σε εσπεριδοειδή (Muramatsu et al., 1996), μπανάνα (Kajuna et al., 1997), μήλο (Nadulski & Grochowicz, 2001; Alvarez et al., 2002; Pan & Tu, 2005), πατάτα (Alvarez et al., 2002) και τομάτα (Wu & Abbott, 2002). Οι Bahaabad et al. (2010) μελέτησαν με ανάλυση υφής την επίδραση της προκατεργασίας με αλκάλι (γαλάκτωμα) και της αποθήκευσης σε διαφορετικές συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας στην υφή της σταφίδας (σουλτανίνα). Χρησιμοποιώντας τις μεθόδους συμπίεσης και διάτρησης συμπέραναν ότι η προσθήκη αλκαλικού γαλακτώματος επέφερε δραστικές αλλαγές στην υφή της σταφίδας, δεδομένου ότι απαιτήθηκε μικρότερη δύναμη, σε σχέση με τη σταφίδα χωρίς προσθήκη. Το αποτέλεσμα αποδόθηκε στη μεταβολή της υφής του κυτταρικού τοιχώματος της σταφίδας και είναι σύμφωνο με παλαιότερη μελέτη των Esmaili et al. (2007). Επιπρόσθετα, διαπίστωσαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης συνετέλεσε στην μείωση της σκληρότητας της σταφίδας αλλά και της συνεκτικότητας και μασητικότητας, συμφωνώντας με τους Pan & Tu (2005) που μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης στην υφή των μήλων αλλά και με τους Yang et al. (2007) και Hu et al. (2001) που μελέτησαν την αντίστοιχη επίδραση σε διάφορες ποικιλίες μούρων. Από τις μελέτες αυτές εξάχθηκε το συμπέρασμα ότι πιθανή αιτία αυτών των δραστικών αλλαγών στην υφή, οφείλεται στη διαλυτοποίηση

και στη διάσπαση των πολυμερών συστατικών του κυτταρικού τοιχώματος, όπως οι πηκτίνες. Τέλος, συμφωνώντας με αντίστοιχη έρευνα των Lewicki & Spiess (1995), συμπέραναν ότι η αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας και ενεργότητας νερού της σταφίδας, ως αποτέλεσμα της έκθεσης σε υψηλές τιμές σχετική υγρασίας, προκάλεσε τη μείωση της εφαρμοζόμενης δύναμης (μείωση σκληρότητας), υποδεικνύοντας την πλαστικοποιητική δράση του νερού στην υφή της σταφίδας. Σύμφωνα με τους Rahman & Al-Farsi (2005) υπάρχει μία κρίσιμη τιμή υγρασίας (21,5% για τον χουρμά) κάτω από την οποία πραγματοποιείται μια αλλαγή της ελαστικής (rubbery) μορφής του φρούτου σε μία δερματώδη (leathery), με αποτέλεσμα να αυξάνει δραστικά η σκληρότητα και κατ' επέκταση η απαιτούμενη δύναμη για να επιτευχθεί η παραμόρφωση. Παρόμοιο συμπέρασμα εξήγαγαν οι Ahmed & Ramaswamy (2006) για το χουρμά, οι Seow & Thevamalar (1988) για προϊόντα ρυζιού και ο Bourne (1986) για μήλα. Ωστόσο στην έρευνα των Besbes et al. (2011), οι οποίοι μελέτησαν τις παραμέτρους υφής σε δείγματα μαρμελάδας από διαφορετικές ποικιλίες χουρμά, διαπίστωσαν ότι ενώ μια ποικιλία είχε υψηλότερη περιεχόμενη υγρασία έναντι των άλλων, παρουσίασε τη μεγαλύτερη σκληρότητα και συνεκτικότητα, γεγονός που αποδόθηκε στην μεγάλη περιεκτικότητα του σε πηκτωματοποιητές, όπως η πηκτίνη (Al-Hooti et al., 1995; Fayadh & Al-Showiman, 1990). Οι Ahmed & Ramaswamy (2006) επίσης χρησιμοποίησαν τη δοκιμή ανάλυσης του προφίλ υφής (Texture Profile Analysis-TPA) με διπλή επαναλαμβανόμενη συμπίεση, προκειμένου να μελετήσουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες πάστας από διαφορετικές ποικιλίες χουρμά. Στη μελέτη αυτή προσδιορίστηκαν η σκληρότητα του ακατέργαστου χουρμά, η οποία βρέθηκε να είναι μεγαλύτερη από εκείνη της πάστας και να διαφέρει από το αποτέλεσμα της σχετικής μελέτης των Rahman & Al-Farsi (2005), αλλά και άλλοι παράμετροι υφής όπως η συνεκτικότητα, η κολλητικότητα κ.ά. Αντίστοιχη μελέτη πραγματοποιήθηκε από τους Razavi & Karazhiyan (2012) και από τους Besbes et al. (2009), οι οποίοι επίσης προσδιόρισαν με χρήση TPA, τις παραμέτρους υφής. Οι Yang et al. (2007) μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης σε ποικιλία μούρων. Σε υψηλή θερμοκρασία (20°C) παρατήρησαν ότι η σταθερότητα (firmness), συνεκτικότητα, μασητικότητα και ελαστικότητα μειώθηκαν, σε σύγκριση με θερμοκρασίες αποθήκευσης 0°C και 10°C, ενώ αυξήθηκε η κολλητικότητα

(adhesiveness). Αντίστοιχο αποτέλεσμα παρατήρησαν οι Pan & Tu (2005) σε δείγματα μήλων, αλλά και οι Kajuna et al. (1997) σε δείγματα μπανάνας. Οι Chen et al., (1995), προσδιόρισαν τη μεταβολή της ελαστικότητας μούρων κατά την αποθήκευση, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η αύξηση του χρόνου συνετέλεσε στην αξιοσημείωτη μείωση της ελαστικότητας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΙΟΤΙΚΗΣ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗΣ ΤΗΣ ΣΤΑΦΙΔΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ

5.1 Εισαγωγή

Σε μία ευρύτερη έννοια, η ποιότητα ενός τροφίμου εκφράζει το σύνολο εκείνων των χαρακτηριστικών που θα ικανοποιήσουν τις προσδοκίες του καταναλωτικού κοινού (van Boekel, 2008). Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά ενός τροφίμου, όπως το χρώμα, η θρεπτική αξία ή η χημική σύσταση καθορίζονται από βιοχημικές αντιδράσεις (οξειδωση, αντίδραση Maillard, ενζυμική δραστηριότητα κ.ά.) αλλά και από φυσικές μεταβολές (κρυστάλλωση, συσσωμάτωση, καθίζηση κ.ά.). Είναι γνωστό ότι, τα περισσότερα τρόφιμα είναι ευαλλοιώτα καθώς υφίστανται μεταβολές στη δομή, σύνθεση και στις ιδιότητες τους, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής τους. Αυτές οι μεταβολές είναι είτε φυσικοχημικής φύσεως, που επηρεάζονται άμεσα από ενδογενείς και εξωγενείς περιβαλλοντικούς παράγοντες, είτε μικροβιολογικής προέλευσης (Canellas et al., 1993). Ειδικότερα για τα τρόφιμα χαμηλής υγρασίας, όπως τα αποξηραμένα φρούτα (π.χ. σταφίδα), παρατηρείται κυρίως υποβάθμιση της ποιότητας λόγω μεταβολών της υφής (κρυστάλλωση σακχάρων, αύξηση της σκληρότητας) που συνοδεύεται από απώλεια υγρασίας κατά την αποθήκευση, μειώνοντας την ενεργότητα νερού του προϊόντος, σε τιμές μικρότερες από 0.55 (Hyman & Labuza, 1998). Η μεταβολή του χρώματος που προέρχεται κυρίως από τις αντιδράσεις καστανώσης (ενζυματική καστανώση ή μη ενζυματική αμαύρωση) αποτελούν επίσης σημαντικούς παράγοντες ποιοτικής υποβάθμισης της σταφίδας (Bahaabad & Esmaili, 2012; Esmaili et al., 2007; Mahmutoglu et al., 1996; Simal et al., 1996) καθώς και η μικροβιακή αλλοίωση (AlAskari et al., 2012; Ailsa et al., 2007; Zinedine et al., 2007; Beatriz et al., 2007; Romero et al., 2005; Valero et al., 2005; Fadhel et al., 2005; Saeed et al., 2004). Αναφορικά με τον πολλαπλασιασμό των παθογόνων μικροοργανισμών ή εκείνων που προκαλούν αλλοίωση στα τρόφιμα, η Μικροβιολογία που βασίζεται στην ανάπτυξη μαθηματικών μοντέλων πρόβλεψης (προρρητική Μικροβιολογία) αποτελεί ένα αξιόπιστο εργαλείο για την εκτίμηση της ανάπτυξης των μικροοργανισμών στα τρόφιμα και κατ' επέκταση για τον προσδιορισμό της διάρκειας ζωής τους (Brul et al., 2007; McMeekin et al., 2002;

Peleg, 2006a; McMeekin, 2007). Ο οργανοληπτικός έλεγχος χρησιμοποιείται επίσης προκειμένου να προσδιοριστεί η έκταση του χρόνου, κατά την οποία ένα τρόφιμο θα παραμείνει με την ίδια «ποιότητα αποδοχής» ή δεν θα παρουσιάσει μεταβολές στα επιθυμητά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του, καθ όλη τη διάρκεια ζωής του (Valero et al., 2012).

5.2 Ποιοτική υποβάθμιση των τροφίμων

Η ποιοτική υποβάθμιση των τροφίμων οφείλεται κυρίως στη μικροβιακή αλλοίωση, στη χημική και ενζυμική δραστηριότητα (οξειδωση και υδρόλυση λιπών, ενζυματική αμαύρωση κ.ά.) και στις φυσικοχημικές μεταβολές των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών (υφή, χρώμα, γεύση κ.ά.) που συμβαίνουν κυρίως λόγω μετανάστευσης υγρασίας. Ο ρυθμός και ο βαθμός ποιοτικής υποβάθμισης των τροφίμων επηρεάζεται τόσο από τη σύσταση του τροφίμου όσο και από τις περιβαλλοντολογικές συνθήκες κατά την αποθήκευση και διανομή των τροφίμων.

Η τάξη των αντιδράσεων που προκαλούν την ποιοτική υποβάθμιση των τροφίμων μπορεί να είναι ψευδο-μηδενική ($n=0$), πρώτη ($n=1$) ή δεύτερη ($n=2$). Χαρακτηριστικές διεργασίες ποιοτικής υποβάθμισης ψευδο-μηδενικής τάξης είναι η μη ενζυμική αμαύρωση, η ενζυμική αλλοίωση κ.ά., ενώ πρώτης τάξης είναι η οξειδωση, η μικροβιακή ανάπτυξη, η απώλεια βιταμινών κ.ά. Δεδομένου του πολυσύνθετου χαρακτήρα των τροφίμων, συνήθως είναι δύσκολο να εκτιμηθεί η κινητική των αντιδράσεων υποβάθμισης της ποιότητας ως προς ένα ή περισσότερους ποιοτικούς δείκτες, με αποτέλεσμα να απαιτείται και ταυτόχρονη πραγματοποίηση οργανοληπτικού ελέγχου.

5.3 Μικροβιακή αλλοίωση των τροφίμων

Η αλλοίωση των τροφίμων από μικροοργανισμούς, επηρεάζεται άμεσα από εγγενείς και εξωγενείς-περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως η φύση του τροφίμου, η μικροβιακή χλωρίδα, η θερμοκρασία, το pH, η ενεργότητα νερού (a_w), οι συνθήκες επεξεργασίας και αποθήκευσης, κ.ά. (Jay et al., 2005; McDonald, 1999). Η αύξηση του μικροβιακού πληθυσμού, σε ένα τρόφιμο όπου τα θρεπτικά συστατικά δεν

αποτελούν περιοριστικό παράγοντα, περιγράφεται από μια σιγμοειδή καμπύλη, γνωστή ως καμπύλη βακτηριακής ανάπτυξης.

Κάθε τρόφιμο χαρακτηρίζεται από τη δική του μοναδική μικροχλωρίδα και επομένως η ταυτοποίηση των αλλοιωγόνων μικροοργανισμών που πιθανά εμπεριέχονται ή αποικούν μετέπειτα το τρόφιμο, είναι πολύ σημαντική για την εκτίμηση της διατηρησιμότητας του συγκεκριμένου τροφίμου (Gram et al., 2002). Ειδικότερα για τη σταφίδα, η επιμόλυνση από διάφορους μικροοργανισμούς μπορεί να πραγματοποιηθεί κατά τη συγκομιδή του σταφυλιού, την επεξεργασία που υφίσταται (ξήρανση), τη διανομή και την αποθήκευση (Fadhel et al., 2005). Διάφορα είδη βακτηρίων μπορούν να μεταφερθούν από το εξωτερικό περιβάλλον στα ξηρά φρούτα, όπως η σταφίδα, όπου το γένος των Enterobacteriaceae είναι το πιο συχνά απαντώμενο (Gilbert et al., 2000). Οι AlAskari et al. (2012) απομόνωσαν και ταυτοποίησαν τέσσερα είδη εντεροβακτηρίων, μεταξύ των οποίων, ο *E. Sakazakii*, ο *E. Amnigenus*, ο *E. Egglomerens* και ο *E. Aerogenes*, ενώ επιπλέον απομόνωσαν τα βακτήρια *Klebsiella* και *Serratia*.

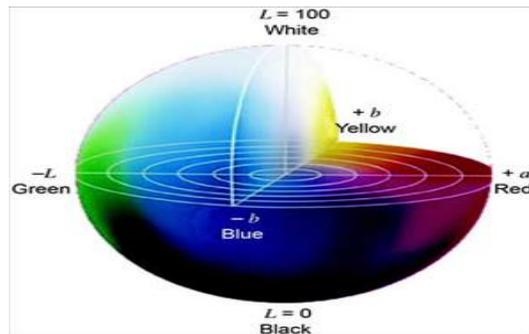
Οι μικροβιολογικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για τη σταφίδα είναι περιορισμένες και κυρίως αφορούν αναλύσεις για μύκητες και τοξικολογικές αναλύσεις (Ailsa et al., 2007; Zinedine et al., 2007; Beatriz et al., 2007; Romero et al., 2005; Valero et al., 2005; Saeed et al., 2004; Abdel-Sater & Saber, 1999; Elhalouat & Debevere, 1997; Zohri & Abdel-Gawad, 1993). Το pH του τροφίμου είναι εξίσου σημαντικός παράγοντας, με το βέλτιστο pH ανάπτυξης των περισσότερων μικροοργανισμών να είναι κοντά στο ουδέτερο (pH =7) (Food Safety Authority of Ireland, 2007). Η ενεργότητα νερού (a_w) αποτελεί έναν άλλο κρίσιμο παράγοντα αναφορικά με την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και αποτελεί το ελεύθερο ή διαθέσιμο νερό που περιέχεται σε ένα τρόφιμο και το οποίο δεν είναι ισχυρά δεσμευμένο με τα υπόλοιπα συστατικά του τροφίμου, με αποτέλεσμα να συμμετέχει σε βιοχημικές αντιδράσεις και να ενισχύει την επιβίωση και ανάπτυξη των μικροοργανισμών (Fennema, 1996). Σε τιμές ενεργότητας νερού μικρότερες από 0.91 συνήθως δεν επιβιώνουν οι περισσότεροι παθογόνοι μικροοργανισμοί, εκτός του *Staphylococcus aureus* ο οποίος αναπτύσσεται και σε ενεργότητα νερού ίση με 0.83 (Food Safety Authority of Ireland, 2007). Η δομή των τροφίμων (κυτταρικό τοίχωμα)

είναι επίσης εξέχουσας σημασίας παράμετρος, δεδομένου ότι αποτελεί το φυσικό φράγμα που παρεμποδίζει τη διείσδυση των μικροοργανισμών στο εσωτερικό του τροφίμου. Η υπερωρίμανση του τροφίμου καθώς και η φθορά που μπορεί να προκληθεί κατά τη συγκομιδή, την επεξεργασία, τη διανομή και την αποθήκευση, ευνοούν τη μεταφορά στο εσωτερικό και την αποίκιση των μικροοργανισμών (Mossel et al., 1995). Μεταξύ των εξωγενών περιβαλλοντολογικών παραμέτρων, η θερμοκρασία κατέχει εξέχουσα θέση, καθώς οι μικροοργανισμοί χαρακτηρίζονται από ένα θερμοκρασιακό εύρος, μέσα στο οποίο δύναται να αναπτυχθούν. Η ταχύτητα ανάπτυξης αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι όμως την τιμή εκείνη όπου η τιμή της θερμοκρασίας έχει υπερβεί τη βέλτιστη τιμή και κατ'επέκταση δεν προάγεται πλέον η μικροβιακή ανάπτυξη. Ο χρόνος επίσης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, ευνοώντας (μεγάλος χρόνος) ή παρεμποδίζοντας (μικρός χρόνος) την ανάπτυξη των μικροοργανισμών κατά την αποθήκευση των τροφίμων. Η σχετική υγρασία του χώρου αποθήκευσης, όπως έχει ήδη προαναφερθεί, σχετίζεται άμεσα με την ενεργότητα νερού του τροφίμου και συνεπώς διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη διάρκεια ζωής του κατά την αποθήκευση (Esse & Humidipack, 2004). Όταν τα τρόφιμα χαμηλής ενεργότητας νερού αποθηκευτούν σε χώρους με υψηλή σχετική υγρασία, τότε λαμβάνει χώρα ρόφηση υγρασίας από τον περιβάλλοντα χώρο, μέχρι να επέλθει ισορροπία. Αυτή η αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητες φυσικοχημικές μεταβολές π.χ. κρυστάλλωση, συσσωμάτωση κ.ά.) καθώς και επιτάχυνση της μικροβιακής ή ενζυματικής αλλοίωσης των τροφίμων. Καθώς είναι γνωστή η αρνητική δράση του οξυγόνου στη σταθερότητα των τροφίμων, προκαλώντας ανεπιθύμητες οξειδωτικές αντιδράσεις, έχει αναπτυχθεί μεγάλη ποικιλία νέων τεχνολογιών αποθήκευσης και συσκευασίας. Σε αυτές περιλαμβάνονται η χρήση συσκευασιών τροποποιημένης ατμόσφαιρας (Modified Atmosphere Packaging, MAP κ.α)(Loss & Hotchkiss, 2002).

5.4 Μεταβολή του χρώματος

Το χρώμα συνδέεται άμεσα με την οπτική εμφάνιση των τροφίμων, επιδρώντας άμεσα στην αντίληψη του καταναλωτή σχετικά με την ποιότητα των τροφίμων (Nisha et al. 2011), καθώς συσχετίζεται με άλλα ποιοτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων,

συμπεριλαμβανομένων των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών, της θρεπτικής αξίας και της υγιεινής τους κατάστασης. Η μεταβολή χρώματος των τροφίμων κατά την αποθήκευση είναι το αποτέλεσμα διαφόρων διεργασιών όπως οι αντιδράσεις μη ενζυμικής αμαύρωσης, ενζυμικής καστανώσης ή η απώλεια κάποιων χρωστικών (Yan et al., 2007). Προκειμένου να διερευνηθεί εις βάθος η επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών αποθήκευσης (π.χ. θερμοκρασία και σχετική υγρασία) στη μεταβολή του χρώματος, έχουν πραγματοποιηθεί αντίστοιχες μελέτες κινητικής, όπου έχει αναφερθεί ότι η ποιοτική αυτή υποβάθμιση εκφράζεται από μοντέλο ψευδο-μηδενικής (Kumar & Mishra, 2004) ή πρώτης τάξεως (Prachayawarakorn et al., 2004). Ειδικότερα στη περίπτωση της σταφίδας, η αλλαγή του χρώματος συσχετίζεται με μια σημαντική μεταβολή της ποιότητας τους, ως αποτέλεσμα χημικών και βιοχημικών διεργασιών (Esmaili et al., 2007). Οι μεταβολές του χρώματος οφείλονται κυρίως σε αντιδράσεις καστανώσης με ή χωρίς συμμετοχή ενζύμων (Martins et al., 2001; Canellas et al., 1993; Aguilera et al., 1987). Δεδομένης της προτίμησης των καταναλωτών για σταφίδες με φωτεινότερο χρώμα (Buglione & Lozano, 2002), πλήθος μελετών έχει πραγματοποιηθεί προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στο χρώμα της σταφίδας (Simal et al., 1996; Canellas et al., 1993), της σχετικής υγρασίας αποθήκευσης (Bahaabad & Esmaili, 2012), της συσκευασίας (Tarr & Clingleffer, 2005), καθώς και της χρήσης μεθόδων προκατεργασίας με διαλύματα χημικών ενώσεων (Esmaili et al., 2007). Το χρώμα μετράται υποκειμενικά με την όραση (του ανθρώπου), ή αντικειμενικά με ενόργανη ανάλυση, όπως με χρήση χρωματόμετρου ή υπολογιστή (computer vision) (Wu & Sun, 2013). Στην περίπτωση των τροφίμων, το μοντέλο CIE $L^*a^*b^*$ χρησιμοποιείται πιο συχνά για την ποιοτική αξιολόγηση του χρώματος τους. Ομοίως με το χρωματικό χώρο RGB, κάθε χρώμα περιγράφεται από τρεις συντεταγμένες ή παράγοντες, οι οποίες αντιστοιχούν στους χαρακτήρες L^* , a^* και b^* .



Εικόνα 5.1: Χρωματικό διάγραμμα CIE.

Ο χαρακτήρας L^* σχετίζεται με τη φωτεινότητα του προς ανάλυση τροφίμου και παίρνει τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό) ενώ οι χαρακτήρες a^* και b^* αναφέρονται σε συντεταγμένες χρώματος. Το χρώμα (C^*), αποτελεί τη ποσοτική έκφραση της πολυχρωμίας και χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει τη διαφορά μιας απόχρωσης σε σύγκριση με ένα γκρι χρώμα της ίδιας φωτεινότητας. Η εξίσωση που χρησιμοποιείται για να περιγράψει το χρώμα είναι η εξής (Pathare et al., 2013):

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (5.1)$$

Κατά την αποθήκευση της σταφίδας (πάνω από 5 μήνες), το χρώμα της μεταβάλλεται σε σκουρότερο, αποτελώντας ένα ανεπιθύμητο οργανοληπτικό χαρακτηριστικό (Bahaabad & Esmaili, 2012). Η μεταβολή του χρώματος επηρεάζεται μεταξύ άλλων, από τη σύσταση σε σάκχαρα, τη σχετική υγρασία του χώρου αποθήκευσης, το χρόνο και τη θερμοκρασία αποθήκευσης κ.ά., αποτελώντας τις σημαντικότερες παραμέτρους ποιοτικής υποβάθμισης. Οι Mahmutoglu et al. (1996) διέκριναν δραματική μείωση της φωτεινότητας (L^*) της σταφίδας, αυξανόμενου του χρόνου αποθήκευσης ενώ σημαντική μεταβολή των χρωματικών χαρακτήρων a^* , b^* και L^* κατά την αύξηση της χρονικής περιόδου αποθήκευσης, επίσης παρατήρησαν οι Simal et al. (1996) όπως και οι Canella et al. (1993). Αναφορικά με τη θερμοκρασία αποθήκευσης, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της συνέβαλε στην αξιοσημείωτη μείωση της παραμέτρου L^* (Bahaabad & Esmaili, 2012; Simal et al., 1996; Canella et al., 1993).

5.5 Οργανοληπτικός έλεγχος

Η οργανοληπτική αξιολόγηση αποτελεί μια χρήσιμη μέθοδο η οποία είτε μόνη της, είτε σε συνδυασμό με ενόργανες αναλυτικές τεχνικές, χρησιμοποιείται προκειμένου να χαρακτηρίσει την ποιοτική κατάσταση του τροφίμου (Gordon, 2006). Εγγενείς ιδιότητες του τροφίμου, όπως η εμφάνιση, το άρωμα, η γεύση, η υφή, κ.ά. αποτελούν είτε μεμονωμένα είτε συνδυαστικά, κριτήρια αποδοχής και αρεστότητας του καταναλωτή, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις αλληλεπιδρούν με εξωγενείς παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το μέγεθος του δείγματος κ.ά. (Murray & Baxter, 2003). Οι Moskovitz και Krieger (1995), μελετώντας έξι κατηγορίες τροφίμων, συμπέραναν ότι η γεύση αποτελεί το χαρακτηριστικό εκείνο του τροφίμου που καθορίζει την πιθανή αποδοχή του από τους καταναλωτές, ενώ ακολουθούν σε σειρά η υφή και η εμφάνιση. Η σύγχρονη οργανοληπτική αξιολόγηση, η οποία βασίζεται σε εκπαιδευμένους δοκιμαστές, επιστημονικά ελεγμένα πειραματικά πρωτόκολλα και στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων (Meilgaard et al., 2007; ISO:6658, 2005; Stone & Sidel, 1985), παρέχει επαναλήψιμα και αξιόπιστα αποτελέσματα και για το λόγο αυτό συνήθως χρησιμοποιείται στον τομέα του σχεδιασμού και ανάπτυξης νέων προϊόντων (Piana et al., 2004). Η αποδοχή ή η απόρριψη ενός προϊόντος δεν είναι το μόνο ζητούμενο μιας οργανοληπτικής ανάλυσης, καθώς επιπρόσθετα μπορεί να ελεγχθεί η καταναλωτική αντίληψη και η ανθρώπινη συναισθηματική αντίδραση (Young et al., 2004), να καθοριστεί η επίδραση της αποθήκευσης (Park et al., 2006), της χρήσης προσθέτων (Childs et al., 2007), της επεξεργασίας και της συσκευασίας (Carunchia Whetstine et al., 2007, 2006), ενώ συγχρόνως μπορεί να συσχετιστεί η οργανοληπτική αξιολόγηση με την ενόργανη ανάλυση (Wright et al., 2006; Avsar et al., 2004).

5.5.1 Μέθοδοι οργανοληπτικού ελέγχου

Οι οργανοληπτικές δοκιμές με τις οποίες αξιολογούνται τα τρόφιμα διακρίνονται βασικά σε δύο κατηγορίες, στις αναλυτικές δοκιμές, όπου περιλαμβάνονται οι δοκιμές διαφοροποίησης και οι περιγραφικές δοκιμές, και στις συναισθηματικές μεθόδους (affecting testing) (Stone et al., 2012). Οι δοκιμές διαφοροποίησης

(discrimination tests) χρησιμοποιούνται για τον εντοπισμό πιθανών διαφορών ή ομοιοτήτων στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, μεταξύ των εξεταζόμενων δειγμάτων, αλλά και για τον έλεγχο της ικανότητας των δοκιμαστών. Η επιλογή της κατάλληλης δοκιμής καθορίζεται από τη ποσότητα και τον αριθμό των δειγμάτων, τις συνθήκες της δοκιμής, τη φύση της υφιστάμενης διαφοράς (γνωστή ή άγνωστη) και το στόχο της οργανοληπτικής δοκιμής (Drake, 2007). Για την πραγματοποίηση της δοκιμής διαφοροποίησης, συνήθως απαιτούνται είκοσι έως πενήντα ανεκπαιδευτοι δοκιμαστές (Lawless & Heymann, 2010).

Οι περιγραφικές δοκιμές (descriptive tests) αφορούν την ταυτοποίηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των τροφίμων και τον ποσοτικό προσδιορισμό τους, με τη συμμετοχή εκπαιδευμένων δοκιμαστών (συνήθως 6- 12) (Drake, 1999). Οι περιγραφικές δοκιμές διακρίνονται περαιτέρω στις δοκιμές διαβάθμισης των χαρακτηριστικών και στην περιγραφική ανάλυση (Murray et al., 2001). Για την περιγραφή της έντασης ενός χαρακτηριστικού, χρησιμοποιείται είτε κλίμακα με νούμερα, είτε κλίμακα με ειδικό λεξιλόγιο που προσδιορίζει την αύξουσα/φθίνουσα κατάταξη του τροφίμου, σε σχέση με την ένταση του εξεταζόμενου χαρακτηριστικού (Stone et al., 2012). Οι Donnelly & Mitchell (2009), αξιολογώντας την ποιοτική υποβάθμιση ενός τροφίμου από τη δημιουργία δυσάρεστων οσμών, πρότειναν μια κλίμακα διαβάθμισης από το 1 έως το 4 (1: κανονική οσμή, 2: ελαφρώς ανεπιθύμητη οσμή, 3: μέτρια ανεπιθύμητη οσμή, 4: έντονα ανεπιθύμητη οσμή), όπου ο μέσος όρος του 2.5 αντιστοιχούσε σε προϊόν αποδεκτό, ενώ πάνω από την τιμή αυτή το προϊόν οργανοληπτικά είχε ξεπεράσει τη διάρκεια ζωής του. Στην κατηγορία της περιγραφικής ανάλυσης, περιλαμβάνονται η ανάλυση κατατομής του αρώματος/γεύσης (flavor), η ανάλυση κατατομής της υφής και η ποσοτική περιγραφική ανάλυση (Murray et al., 2001). Οι μέθοδοι προτίμησης και αποδοχής αποτελούν τις συναισθηματικές μεθόδους, οι οποίες βασίζονται στην αξιολόγηση των χαρακτηριστικών εκείνων που καθορίζουν την προτίμηση ή/και αποδοχή ενός προϊόντος.

5.5.2 Οργάνωση οργανοληπτικών δοκιμών

Προκειμένου να είναι αξιόπιστα τα αποτελέσματα ενός οργανοληπτικού ελέγχου θα πρέπει να τηρούνται μερικές προϋποθέσεις εγκυρότητας, που σχετίζονται με την επιλογή των κατάλληλων δοκιμαστών καθώς και την εξασφάλιση των κατάλληλων συνθηκών (δειγματισμός τροφίμου, φωτισμός, χώρος οργανοληπτικού ελέγχου, κ.ά.). Οι δοκιμαστές κατατάσσονται σε τρεις κυρίως κατηγορίες, στους εξαιρετικά εκπαιδευμένους δοκιμαστές, στις εκπαιδευμένες μικρές ομάδες προσωπικού των μονάδων παραγωγής και στις μεγάλες ομάδες καταναλωτών. Ο οργανοληπτικός έλεγχος από εκπαιδευμένες ομάδες δοκιμαστών σκοπεύει συνήθως στον έλεγχο, στη διατήρηση ή στη βελτίωση της ποιότητας ενός τροφίμου και ο ρόλος των δοκιμαστών είναι κυρίως ελεγκτικός. Η εκπαίδευση των δοκιμαστών περιλαμβάνει μεταξύ άλλων, τη μάθηση και εξοικείωση των οργανοληπτικών δοκιμών, τη βελτίωση των ικανοτήτων τους αναφορικά με την αναγνώριση, την ταυτοποίηση και το χαρακτηρισμό των οργανοληπτικών ιδιοτήτων ενός τροφίμου, καθώς και την διασφάλιση της αμεροληψίας και σταθερότητας της αξιολόγησης (ISO:8586, 1993). Αναφορικά με τις συνθήκες πραγματοποίησης ενός αξιόπιστου οργανοληπτικού ελέγχου έχει αναπτυχθεί το σύστημα διασφάλισης ποιότητας ISO:6658 (2005), σύμφωνα με το οποίο κάθε οργανοληπτικός έλεγχος θα πρέπει να πραγματοποιείται σε ειδική αίθουσα δοκιμών, όπου έχει διαμορφωθεί ξεχωριστός χώρος για κάθε δοκιμαστή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

6.1 Σκοπός της διδακτορικής διατριβής

Το πεδίο έρευνας της παρούσας διδακτορικής διατριβής επικεντρώθηκε στη διερεύνηση των φυσικοχημικών μεταβολών που υφίσταται ένα αποξηραμένο φρούτο πλούσιο σε σάκχαρα, όπως είναι η μαύρη Κορινθιακή σταφίδα, κατά την επεξεργασία και αποθήκευσή της, προκειμένου να αναγνωριστούν οι κύριοι παράγοντες που ευθύνονται για την ποιοτική υποβάθμισή της. Ο γενικότερος στόχος της μελέτης αυτής ήταν η αποσαφήνιση του ρόλου της κρυστάλλωσης των σακχάρων στις ανεπιθύμητες μεταβολές που λαμβάνουν χώρα, με απώτερο σκοπό την κατανόηση του μηχανισμού του φυσικοχημικού αυτού φαινομένου.

Οι επιμέρους στόχοι της παρούσας διατριβής περιλαμβάνουν:

- Χημικό χαρακτηρισμό των δομικών σακχάρων της σταφίδας με χρήση μιας επικυρωμένης in house μεθόδου.
- Διερεύνηση της επίδρασης των παραμέτρων αποθήκευσης (θερμοκρασία και χρόνος), καθώς και της προσθήκης πλαστικοποιητή, στην κρυστάλλωση σακχάρων σε δείγματα ενός καινοτόμου προϊόντος, όπως η σταφιδόπαστα, μέσω της μελέτης των φυσικοχημικών, ρεολογικών, μηχανικών, θερμικών, οργανοληπτικών, κ.ά., ιδιοτήτων τους.
- Διερεύνηση της επίδρασης της αναλογίας των δομικών σακχάρων και της προσθήκης φυτικών ινών στην κρυστάλλωση πρότυπων μιγμάτων τους.
- Ανάπτυξη μπισκότων με υποκατάσταση της ζάχαρης από σταφιδόπαστα και ποιοτική αξιολόγηση των ανεπτυγμένων προϊόντων.

6.2 Χημική ανάλυση σταφίδας

Σκοπό της συγκεκριμένης ενότητας αποτέλεσε η χημική ανάλυση της μαύρης κορινθιακής σταφίδας αναφορικά με την περιεκτικότητα της σε υγρασία, τέφρα, λίπος, πρωτεΐνες και φυτικές ίνες, ενώ επιπρόσθετα έλαβε χώρα η ανάλυση των επιμέρους δομικών σακχάρων της. Για το σκοπό αυτό, βελτιστοποιήθηκε η μέθοδος εκχύλισης ενώ αναπτύχθηκε και επικυρώθηκε η μέθοδος προσδιορισμού των σακχάρων χρησιμοποιώντας Υγρή Χρωματογραφία με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (HPLC-RI). Οι σταφίδες *Vitis Vinifera L.*, ποικιλία *Arygna* καλλιεργήθηκαν από εξειδικευμένους αγρότες στην περιοχή του Αιγίου (38°15'19"N-22° 4'29"E), στη Νότια ακτή του Κορινθιακού κόλπου, που εντοπίζεται στο ακόλουθο υψόμετρο (m πάνω από τη στάθμη της θάλασσας): χαμηλό (μέχρι 350), μεσαίο (350-550) και υψηλό (550-900). Μετά τη συγκομιδή τα σταφύλια υπέστησαν ξήρανση υπό τον ήλιο, σύμφωνα με τις συνήθειες παραδοσιακές πρακτικές, με σκοπό να παραχθούν οι σταφίδες Βοστίτσας. Τα δείγματα αποκτήθηκαν σε διάστημα 3 διαδοχικών ετών (2013, 2014, και 2015) με σκοπό να εκτιμηθεί η μεταβλητότητα που απορρέει από την επίδραση του έτους συγκομιδής. Κατά τη διάρκεια του έτους συγκομιδής 2013, 16 δείγματα αναλύθηκαν, συμπεριλαμβανομένων 5 δειγμάτων από περιοχές χαμηλού υψομέτρου, 6 δειγμάτων από περιοχές μεσαίου υψομέτρου και 5 δείγματα από περιοχές υψηλού υψομέτρου. Ομοίως, 12 δείγματα συλλέχθηκαν κατά το έτος συγκομιδής 2014 με τα 5, 4 και 3 δείγματα να προέρχονται από περιοχές χαμηλού, μεσαίου και υψηλού υψομέτρου αντίστοιχα. Τέλος, 9 δείγματα συλλέχθηκαν, για το έτος συγκομιδής 2015, 3 για κάθε περιοχή χαμηλού, μεσαίου και υψηλού υψομέτρου.

6.2.1 Προσδιορισμός Μακροσυστατικών Σταφίδας

Ο προσδιορισμός της περιεχόμενης υγρασίας μετρήθηκε σταθμικά, όπως περιγράφεται από τον Karathanos (1999), με θέρμανση σε συμβατικό φούρνο, 2 g σταφίδας σε θερμοκρασία $110 \pm 2^\circ\text{C}$. Οι προσδιορισμοί τέφρας, πρωτεΐνης και ολικού λίπους, έλαβαν χώρα σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ανάλυσης κατά AOAC (2000). Ο προσδιορισμός τέφρας έλαβε χώρα με την αποτέφρωση 5 g σταφίδας σε

πυριαντήριο σε θερμοκρασία 550°C για 8 ώρες. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των πρωτεϊνών αντίστοιχα, έλαβε χώρα με τη μέθοδο Kjeldahl με τη χρήση συντελεστή διόρθωσης 6.25. Το ολικό λίπος υπολογίστηκε με εφαρμογή της μεθόδου της επαναλαμβανόμενης εκχύλισης 5 g σταφίδας, για 16 ώρες με τη συσκευή Soxhlet, χρησιμοποιώντας ως οργανικό διαλύτη τον πετρελαϊκό αιθέρα.

6.2.2 Βελτιστοποίηση Εκχύλισης Σακχάρων

Η εκχύλιση των σακχάρων της σταφίδας βελτιστοποιήθηκε με βάση τη μέθοδο, το διαλύτη και τον χρόνο εκχύλισης. Για αυτό τον σκοπό, έλαβε χώρα σύγκριση μεταξύ εκχύλισης με υπερήχους και θέρμανσης υπό αναρροή. Πριν από την εφαρμογή των δύο μεθόδων εκχύλισης η ανακίνηση των δειγμάτων έλαβε χώρα για όλο το βράδυ με τον επιλεγμένο διαλύτη. Εξετάστηκαν πέντε διαφορετικοί διαλύτες εκχύλισης όπως το νερό, υδατικό διάλυμα μεθανόλης 50% (v/v), υδατικό διάλυμα μεθανόλης 80% (v/v), υδατικό διάλυμα αιθανόλης 50% (v/v) και υδατικό διάλυμα αιθανόλης 80% (v/v). Για τον προσδιορισμό του βέλτιστου χρόνου εκχύλισης των δειγμάτων δοκιμάστηκαν οι χρόνοι εκχύλισης των 0.5, 1, 2, και 2.5 ωρών. Κάθε δοκιμή εκχύλισης πραγματοποιήθηκε εις τριπλούν ενώ κάθε δείγμα μετρήθηκε 3 φορές.

6.2.3 Επικύρωση μεθόδου ανάλυσης σακχάρων

Η μέτρηση των δομικών σακχάρων έλαβε χώρα με χρήση Υγρής Χρωματογραφίας με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (HPLC-RI) (Agilent Technologies, 1100 series, USA) σε συνδυασμό με μια ισοκρατική αντλία, αυτόματο δειγματολήπτη, ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (1260 series) και το λογισμικό ανάλυσης δεδομένων. Οι χρωματογραφικές συνθήκες που επιλέχθηκαν δηλαδή, θερμοκρασία, ροή έκλουσης, σύνθεση κινητής φάσης, κ.ο.κ ήταν οι βέλτιστες για τον καλύτερο διαχωρισμό των κορυφών που αντιστοιχούσαν στα αναλυόμενα σάκχαρα. Προκειμένου να αναπτυχθεί η βέλτιστη χρωματογραφική μέθοδος προσδιορισμού, δοκιμάστηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις της κινητής φάσης ακετονιτρίλιου/νερού (80/20, 75/25 και 70/30) και διαφορετικές συνθήκες αναφορικά με τη ροή έκλουσης και τη θερμοκρασία. Η μέθοδος που επιλέχθηκε, μετά τη βελτιστοποίηση των συνθηκών ανάλυσης, περιελάμβανε την ισοκρατική έκλυση με ακετονιτρίλιο/νερό 70/30 σε στήλη

Purospher Star amino bonded (5 μ m, 250 \times 4.6) (Merck, Darmstadt, Germany) με ροή έκλουσης 1 mL/min και με ενέσιμους όγκους 10 μ L, υπό σταθερή θερμοκρασία 40°C. Η επικύρωση της μεθόδου πραγματοποιήθηκε με την εκτίμηση της διαχωριστικής ικανότητας, της γραμμικότητας, των ορίων ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ), την ακρίβεια (επαναληψιμότητα και ενδιάμεση πιστότητα) και την ανάκτηση. Η γραμμικότητα εκτιμήθηκε με πραγματοποίηση πέντε εκχύσεων πρότυπων διαλυμάτων μιγμάτων σακχάρων, την ίδια μέρα, σε επτά διαφορετικές συγκεντρώσεις των προσδιοριζόμενων σακχάρων Σ1 (10 mg/mL φρουκτόζη και γλυκόζη, 0.1 mg/mL σακχαρόζη και μαλτόζη), Σ2 (20 mg/mL φρουκτόζη και γλυκόζη, 0.2 mg/mL σακχαρόζη και μαλτόζη), Σ3 (30 mg/mL φρουκτόζη και γλυκόζη, 0.3 mg/mL σακχαρόζη και μαλτόζη), Σ4 (40 mg/mL φρουκτόζη και γλυκόζη, 0.4 mg/mL σακχαρόζη και μαλτόζη), Σ5 (50 mg/mL φρουκτόζη και γλυκόζη, 0.5 mg/mL σακχαρόζη και μαλτόζη), Σ6 (60 mg/mL φρουκτόζη και γλυκόζη, 0.6 mg/mL σακχαρόζη και μαλτόζη) και Σ7 (80 mg/mL φρουκτόζη και γλυκόζη, 0.8 mg/mL σακχαρόζη και μαλτόζη). Η καμπύλη αναφοράς για κάθε σάκχαρο κατασκευάστηκε, σχεδιάζοντας το διάγραμμα με τις μέσες τιμές της συγκέντρωσης έναντι των εμβαδών των κορυφών τους ενώ ο συντελεστής συσχέτισης προσδιορίστηκε με ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης. Η διαχωριστική ικανότητα προσδιορίστηκε με βάση τις διαφορές μεταξύ των χρόνων κατακράτησης των κορυφών, διαιρεμένων με τον μέσο όρο του πλάτους τους (στο μισό της κορυφής), του τρις αναλυόμενου πρότυπου διαλύματος Σ7. Τα όρια LOD και LOQ προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τις εξισώσεις 6.1 και 6.2, που βασίζονται στην καμπύλη αναφοράς:

$$\text{Όριο Ανίχνευσης} = (SD \cdot 3.3) / s \quad (6.1)$$

$$\text{Όριο Ποσοτικοποίησης} = (SD \cdot 10) / s \quad (6.2)$$

Όπου, SD είναι η τυπική απόκλιση του εμβαδού των κορυφών και s είναι η κλίση της καμπύλης αναφοράς. Η εκτίμηση της επαναληψιμότητας βασίστηκε στη σχετική τυπική απόκλιση (RSD%) των εμβαδών των κορυφών και των χρόνων κατακράτησης των προτύπων μιγμάτων που παρελήφθησαν έπειτα από πέντε εγχύσεις τους, εντός της ίδιας ημέρας, ενώ η εκτίμηση της ενδιάμεσης πιστότητας πραγματοποιήθηκε με

έκχυση των πρότυπων διαλυμάτων εις τριπλούν, για τρεις διαδοχικές ημέρες. Η ανάκτηση της μεθόδου καθορίστηκε από την εκτίμηση της συσχέτισης μεταξύ των συγκεντρώσεων των 20, 40 και 60 mg/mL προτύπων εμβολιασμένων και μη δειγμάτων.

6.2.4 Εκχύλιση και ανάλυση των σακχάρων της σταφίδας

Η εκχύλιση των σακχάρων πραγματοποιήθηκε στις βέλτιστες συνθήκες, με χρήση υδατικού διαλύματος αιθανόλης 80% (v/v, 20 mL) και τα μηχανικώς ομογενοποιημένα δείγματα (2 g) υποβλήθηκαν σε υπέρηχους για 2.5 ώρες έπειτα από ολονύκτια (overnight) ανάδευση. Η ανάλυση των σακχάρων έλαβε χώρα με χρήση HPLC-RI όπως περιγράφηκε στην παραπάνω παράγραφο. Οι καμπύλες αναφοράς κατασκευάστηκαν με τη χρήση μίγματος προτύπων σακχάρων γλυκόζης, φρουκτόζης, σακχαρόζης και μαλτόζης, σε συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 0.10 έως 0.80 mg/mL για την σακχαρόζη και την μαλτόζη και από 10 έως 80 mg/mL για τη γλυκόζη και τη φρουκτόζη αντίστοιχα. Το εύρος της συγκέντρωσης της καμπύλης αναφοράς επιλέχθηκε έτσι ώστε να εξασφαλίζεται ότι η συγκέντρωση των σακχάρων της Κορινθιακής σταφίδας ήταν κατά προσέγγιση στο μέσο του εύρους αυτού. Για αυτό το λόγο προηγήθηκε η ανάλυση ενός κατάλληλου αριθμού δειγμάτων σταφίδας πριν από την επιλογή της. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως g σακχάρων ανά 100 g σταφίδας, δηλαδή % κ.β. περιεκτικότητα σε σάκχαρα. Η ταυτοποίηση των σακχάρων βασίστηκε στον χρόνο κατακράτησης τους.

6.3 Παραγωγή δειγμάτων σταφιδόπαστας, πρότυπων μιγμάτων σακχάρων-φυτικών ινών και εκχυλιζόμενων σακχάρων σταφίδας

Το συγκεκριμένο πειραματικό στάδιο αποσκοπούσε στην παρασκευή δειγμάτων σταφιδόπαστας, τα οποία διέφεραν ως προς την προσθήκη πλαστικοποιητή (τύπος και ποσοστό προσθήκης). Ακόμη, παρασκευάστηκαν μίγματα σακχάρων σε άμορφη κατάσταση σε ποικίλες αναλογίες που είτε προσομοίαζαν τη σύσταση με τα σάκχαρα που φυσικά περιέχονται στη σταφίδα, είτε διέφεραν ως προς την αναλογία των δομικών σακχάρων (γλυκόζη και φρουκτόζη). Επιπρόσθετα, παραλήφθηκαν τα εκχυλισμένα σάκχαρα της σταφίδας, με τη μέθοδο εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε

και για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των δομικών σακχάρων της σταφίδας. Τα προαναφερόμενα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν ως είχαν ή λυοφιλιώθηκαν, ανάλογα με το είδος της πραγματοποιηθείσας ανάλυσης.

6.3.1 Παραγωγή δειγμάτων σταφιδόπαστας με ή χωρίς προσθήκη πλαστικοποιητή

Η παραγωγή των δειγμάτων σταφιδόπαστας πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις της Παναιγιάλειου Ένωσης Συνεταιρισμών (Π.Ε.Σ.). Πριν από την παραγωγή της σταφιδόπαστας, η σταφίδα αναμίχθηκε με την κατάλληλη ποσότητα πλαστικοποιητή και αφέθηκε να εξισορροπήσει όλη τη νύκτα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C). Για την ανάπτυξη του καινοτόμου αυτού προϊόντος, χρησιμοποιήθηκε ειδική συσκευή (Recoscreen DC.200, CFS, Denmark) κοπής και μάλαξης από ανοξείδωτο χάλυβα, η οποία διέθετε ένα σύστημα "σίτας" (screen) με οπές κατάλληλων διαστάσεων, ώστε να απομακρύνονται τα κουκούτσια από την σταφιδόπαστα. Αφού προηγήθηκε μια σειρά διαδικασιών, όπως η άλεση και η μάλαξη, η σταφιδόπαστα προωθήθηκε στη σίτα μέσω αντλιών παχυρρεύστων, αναγκάζοντας το προϊόν να διέλθει διά μέσου της. Η συσκευή κοπής έφερε επιπλέον δύο δοσομετρικές αντλίες για προσθήκη νερού και πολυόλης στο μαλασσόμενο προϊόν. Η διαδικασία της κοπής πραγματοποιήθηκε σε μέτρια θερμοκρασία και για σύντομο χρόνο, ώστε να μην υποστεί το προϊόν ανεπιθύμητες αλλαγές στα οργανοληπτικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του. Συνολικά, παρασκευάστηκαν δείγματα σταφιδόπαστας με προσθήκη 5% κ.β., 10% κ.β., 15% κ.β. νερού, 5% κ.β., 10% κ.β., 15% κ.β. γλυκερόλης (99%, Merck) και 15% κ.β. νερού και γλυκερόλης, κάτω από τις ίδιες συνθήκες κοπής. Τα δείγματα σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή αποθηκεύτηκαν σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες (15°C, 25°C & 35°C), ενώ εκείνα με πλαστικοποιητή στους 25°C για το χρονικό διάστημα των 6 μηνών (1, 3, 7, 14, 21, 28, 35, 60, 90, 120 και 180 ημέρες), προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στις σχεδιαζόμενες αναλύσεις. Οι συντομογραφίες των εξεταζόμενων δειγμάτων εμφανίζονται στον Πίνακα 6.1. Ειδικότερα, για την εκτίμηση του βαθμού κρυσταλλικότητας με DSC, XRD και SEM, τα δείγματα σταφιδόπαστας λυοφιλιώθηκαν πριν από τις συγκεκριμένες αναλύσεις. Η διαδικασία

παραγωγής πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις της Π.Ε.Σ. Αιγιαλείας, χαρακτηριστικές εικόνες της οποίας παρέχονται στο παράρτημα (Εικόνες Π.3 και Π.4).

Πίνακας 6.1: Κωδικοποίηση δειγμάτων σταφιδόπαστας

Συντομογραφία	Προσθήκη νερού ή/και γλυκερόλης	Θερμοκρασία αποθήκευσης
<i>rcp15</i>	0%	15°C
<i>rcp25</i>	0%	25°C
<i>rcp35</i>	0%	35°C
<i>cpw5</i>	5 % νερό	25°C
<i>cpw10</i>	10% νερό	25°C
<i>cpw15</i>	15% νερό	25°C
<i>cpw5</i>	5% γλυκερόλη	25°C
<i>cpw10</i>	10% γλυκερόλη	25°C
<i>cpw15</i>	15% γλυκερόλη	25°C
<i>cpw5g15</i>	15% νερό και γλυκερόλη	25°C

6.3.2 Παραγωγή λυοφιλωμένων δειγμάτων μίγματος πρότυπων σακχάρων και φυτικών ινών, καθώς και εκχυλισμένων σακχάρων και σταφίδας (δείγμα αναφοράς)

Για την παρασκευή του λυοφιλωμένου μίγματος σακχάρων, με σύσταση ανάλογη της σταφίδας, χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα (20% β/ο) μίγματος σακχάρων με εκατοστιαία περιεκτικότητα φρουκτόζης (98.5%, Duchefa-Biochemie), γλυκόζης (99%, Neolab), σακχαρόζης (99%, Alfa Aesar) και μαλτόζης (99.8%, Serva-Feinbiochemica) ανάλογη με εκείνη που προέκυψε από τη χημική ανάλυση, αναλογία 1:1 φρουκτόζη/γλυκόζη (περίπου 33% φρουκτόζη, 33% γλυκόζη, 0.40% σακχαρόζη και 0.71% μαλτόζη). Επιπλέον παρασκευάστηκαν δείγματα με διαφορετική αναλογία 1:1.2 και 1:1.5 φρουκτόζη/γλυκόζη και γλυκόζη/φρουκτόζη, ώστε να συνεκτιμηθεί η επίδραση της ποικιλομορφίας της σταφίδας αναφορικά με τα περιεχόμενα δομικά σάκχαρα. Στην περίπτωση των πρότυπων μιγμάτων σακχάρων με φυτικές ίνες, προστέθηκε 7% πηκτίνη ή 5, 7, 10% κυτταρίνη στο πρότυπο μίγμα με αναλογία δομικών σακχάρων 1:1. Τα διαλύματα των εκχυλισμένων σακχάρων της σταφίδας, παρελήφθησαν έπειτα από εν θερμώ ανάδευση 400 g πολτοποιημένης σταφίδας με μια ποσότητα 1.5 lt υπερκάθαρου νερού. Στη συνέχεια, το μίγμα τοποθετήθηκε σε

ειδικούς γυάλινους περιέκτες και έπειτα σε μαγνητικούς αναδευτήρες όπου έλαβε χώρα ολονύκτια (overnight) ανακίνηση. Αφού πραγματοποιήθηκε διήθηση εις διπλούν, το διήθημα συμπυκνώθηκε έως ενός ικανοποιητικού βαθμού, σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού (rotary evaporator). Το δείγμα της σταφίδας παρασκευάστηκε μετά από διαλυτοποίηση πολτοποιημένης σταφίδας (200 g) σε νερό (1 L), προκειμένου να μειωθεί η κρυσταλλικότητά του. Όλα τα παρασκευασμένα δείγματα αφού καταψύχθηκαν στους -80°C (Telstar Igloo U445) για 24-48 h, τοποθετήθηκαν στη συσκευή λυοφιλίωσης Scientz-18N όπου και παρέμειναν για 10 ημέρες. Έπειτα, τα λυοφιλωμένα δείγματα φυλάχθηκαν σε ξηρές συνθήκες, σε ξηραντήρα με πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5), το ελάχιστο για 12 ημέρες για περαιτέρω χρήση.

6.4 Ανάπτυξη μπισκότων με ή χωρίς υποκατάσταση της προστιθέμενης ζάχαρης από σταφιδόπαστα

Η παρασκευή μπισκότων με ή χωρίς υποκατάσταση της ζάχαρης από σταφιδόπαστα, περιλάμβανε αρχικά την ζύγιση των πρώτων υλών και την διαδοχική ανάμιξη των στερεών συστατικών στον κάδο του αναμίκτη (SP-5MX, Spar Mixers, Taiwan) (αλεύρι ζαχαροπλαστικής, φυτικό λίπος, ζάχαρη, αλάτι, σόδα, κρεμόριο και σταφιδόπαστα). Το φυτικό λίπος αφού προθερμάνθηκε σε φούρνο μικροκυμάτων, αναμίχθηκε στον αναμίκτη για 6 λεπτά μαζί με την ζάχαρη, ή/και την σταφιδόπαστα (εξαιρουμένων των δειγμάτων control). Κατόπιν, το αλάτι, η σόδα και το κρεμόριο διαλύθηκαν στο νερό και προστέθηκαν στο μίξερ, όπου το συνολικό μίγμα αναδευτήκε εκ νέου για 3 λεπτά. Στο τέλος προστέθηκε το αλεύρι και το τελικό ζυμάρι που σχηματίστηκε αναμίχθηκε για επιπλέον 6 λεπτά. Η ζύμη τοποθετήθηκε στο ψυγείο για 90 λεπτά, προκειμένου να αναπτυχθεί πλήρως και να επιτευχθεί βελτίωση στον μετέπειτα χειρισμό της κατά την αρτοποιητική διαδικασία. Προκειμένου να λάβει χώρα η μορφοποίηση των μπισκότων στις επιθυμητές διαστάσεις, το ζυμάρι αρχικά τοποθετήθηκε σε μηχανή πλάσεως ζύμης (πρέσα) (BIAL-700, Pabialra, Spain) και έπειτα κόπηκε με κατάλληλη στρογγυλή φόρμα (cup-pat). Τα διαμορφωμένα μπισκότα τοποθετήθηκαν σε κατάλληλα ταψιά ψησίματος και εισήχθησαν σε κλίβανο για 14-15 λεπτά σε θερμοκρασία 165°C . Μετά το στάδιο της έψησης, τα μπισκότα

παρέμειναν για περίπου 1 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ώστε να ψυχθούν και κατόπιν να συσκευασθούν. Για την συσκευασία χρησιμοποιήθηκαν σακουλάκια πολυπροπυλενίου και laminate, τα οποία έκλεισαν ερμητικά με ειδική θερμοσυγκολλητική συσκευή. Τέλος τα συσκευασμένα μπισκότα αποθηκεύτηκαν σε ειδικούς θαλάμους ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας (25, 35 & 45°C) ώστε να αξιολογηθούν ποιοτικά, κατά την διάρκεια αποθήκευσης (0, 15, 30, 60 και 90 ημέρες). Όπως ήδη προαναφέρθηκε, η μελέτη της ποιοτικής υποβάθμισης των μπισκότων κατά την αποθήκευση, βασίστηκε στην διερεύνηση της μεταβολής που υφίστανται αυτά, κυρίως στις φυσικοχημικές, μηχανικές και οργανοληπτικές ιδιότητες τους. Η βασική συνταγή, στην οποία βασίστηκε η ανάπτυξη και η παρασκευή των 3 ειδών μπισκότων με ή χωρίς σταφιδόπαστα παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6.2).

Πίνακας 6.2: Συνταγή για την ανάπτυξη μπισκότων με ή χωρίς σταφιδόπαστα.

Συστατικό	0% υποκατάσταση	50% υποκατάσταση	100% υποκατάσταση	
	(δείγμα αναφοράς)			
	Ποσότητα συστατικού (g)			
Αλεύρι	200	200	200	
Φυτ.Λίπος	70.6	70.6	70.6	
Ζάχαρη	56.6	28.3	0	
Σταφιδόπαστα	0	45.6	91.2	
Αλάτι	1	1	1	
Σόδα	2.6	2.6	2.6	
Κρεμόριο	1.2	1.2	1.2	
Νερό	22	10	6	

Πρέπει να σημειωθεί ότι η παρασκευή των μπισκότων πραγματοποιήθηκε στον φούρνο Familiar Flavors (διεύθυνση Έφη Παντελάκη) στον Άγιο Στέφανο και το φωτογραφικό υλικό από την διαδικασία παραγωγής παρατίθεται στο Παράρτημα.

6.5 Μελέτη της κρυστάλλωσης και της υαλώδους μετάπτωσης με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της θερμοκρασίας (T_g) και της ειδικής θερμότητας (ΔC_p) της υαλώδους μετάπτωσης, καθώς και της θερμοκρασίας (T_m) και της ενθαλπίας τήξης (ΔH_m) των λυοφιλιωμένων δειγμάτων σταφιδόπαστας, συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης και της προσθήκης πλαστικοποιητή. Επιπλέον, μελετήθηκαν τα πρότυπα μίγματα σακχάρων με ή χωρίς φυτικές ίνες, τα εκχυλισμένα σάκχαρα της σταφίδας και η σταφίδα (δείγμα αναφοράς), έπειτα από την παραμονή τους για 4 εβδομάδες, σε περιβάλλον χαμηλής, μεσαίας και υψηλής ενεργότητας ύδατος. Για την κατασκευή των διαφορετικών συνθηκών ενεργότητας ύδατος χρησιμοποιήθηκαν κορεσμένα διαλύματα αλάτων, χλωριούχου λιθίου (LiCl 99%, Merck), ανθρακικού καλίου (K_2CO_3 99%, SDS), νιτρώδους νατρίου ($NaNO_2$ 99%, Chem-Lab), με αντίστοιχες ενεργότητες νερού 0.113, 0.432, 0.654, με σκοπό την διερεύνηση της κρυστάλλωσης σε χαμηλή, μεσαία και υψηλή ενεργότητα νερού. Τα διαλύματα αυτά παρασκευάστηκαν με απιονισμένο νερό και τοποθετήθηκαν μέσα σε 3 διαφορετικούς ξηραντήρες. Οι ξηραντήρες παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου μία εβδομάδα προκειμένου να επέλθει εξισορρόπηση. Τα δείγματα παρέμειναν εντός των ξηραντήρων περίπου 4 εβδομάδες, καθώς το χρονικό αυτό διάστημα καθορίστηκε επαρκές για την εξισορρόπηση με τις υφιστάμενες συνθήκες μέσα στον ξηραντήρα. Η ενεργότητα νερού των δειγμάτων προσδιορίστηκε με τον μετρητή ενεργότητας νερού (HygroPalM HP23, Rotronic, USA) ενώ η υγρασία τους προσδιορίστηκε μετά από ξήρανση σε $110 \pm 2^\circ C$ επί 24 ώρες. Μετέπειτα, ζυγίστηκαν $8-10 \pm 0,01 mg$ από κάθε δείγμα σε καψίδια αλουμινίου (50 μL , Perkin–Elmer), τα οποία σφραγίστηκαν ερμητικά, με την βοήθεια της κατάλληλης πρέσας και τοποθετήθηκαν στη συσκευή DSC. Ένα άδειο καψίδιο αλουμινίου, το οποίο επίσης σφραγίστηκε ερμητικά, χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς. Κάθε δείγμα υποβλήθηκε σε επιλεγμένη θερμοκρασιακή σάρωση εις τριπλούν και ελήφθησαν οι μέσοι όροι των τιμών μέτρησης. Κατά τη θερμοκρασιακή σάρωση ακολουθήθηκε το εξής πρόγραμμα:

- Το δείγμα ψύχθηκε μέχρι τους -65°C με μη ελεγχόμενο ρυθμό ψύξης και παρέμεινε στη θερμοκρασία αυτή για 5min προκειμένου να κατανεμηθεί ομοιόμορφα η θερμοκρασία στο εσωτερικό του δείγματος.
- Ακολούθησε θερμοκρασιακή σάρωση από τους -65°C έως τους 140°C με σταθερό ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας χρησιμοποιήθηκε αέριο άζωτο με ρυθμό ροής $20\text{ mL}/\text{min}$. Όπως έχει ήδη αναφερθεί η υαλώδης μετάπτωση δεν αποτελεί μια στιγμιαία μεταβολή, με αποτέλεσμα, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) κατά σύμβαση, να ορίζεται ως η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στη διάμεσο του αντίστοιχου εύρους τιμών. Ωστόσο για την επίτευξη μεγαλύτερης ακρίβειας των πειραματικών αποτελεσμάτων, εκτός της τιμής της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στη διάμεσο του θερμοκρασιακού εύρους τιμών (midpoint T_g), προσδιορίστηκαν επίσης οι θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στα σημεία έναρξης (onset T_g) και ολοκλήρωσης (endset T_g) της μετάπτωσης. Στην περίπτωση της μέτρησης της θερμοκρασίας (T_m) και της ενθαλπίας τήξης (ΔH_m), το δείγμα υποβλήθηκε στο ίδιο θερμοκρασιακό πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της υαλώδους μετάπτωσης, με τη διαφορά ότι καταγράφηκε εκείνη η θερμοκρασία, κατά τη σάρωση θέρμανσης, όπου εμφανίστηκε η ενδόθερμη καμπύλη της τήξης των ήδη σχηματισθέντων κρυστάλλων (θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην κορυφή της ενδόθερμης καμπύλης). Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με χρήση του λογισμικού Pyris Software (DSC 6000, Perkin Elmer).

6.6 Μελέτη της κρυστάλλωσης με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Σκοπό της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας αποτέλεσε η οπτική παρατήρηση των κρυσταλλικών περιοχών των λυοφιλιωμένων δειγμάτων σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή. Η μικροδομή των δειγμάτων παρατηρήθηκε με κατάλληλο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (JSM-6510 Series, JEOL, USA Inc.), με λειτουργία υπό κενό, απόσταση εργασίας $10\text{-}15\text{mm}$ και λειτουργική τάση 15kV . Τα λυοφιλιωμένα δείγματα, τοποθετήθηκαν σε κυλινδρικούς δειγματοφορείς (δοκίμια) όπου στερεώθηκαν με αγώγιμη κόλλα προκειμένου να εξετασθούν. Για τη μελέτη των

κρυσταλλικών δομών στα εξεταζόμενα δείγματα ελήφθησαν μικροφωτογραφίες σε διάφορες μεγέθυνσεις (30×, 800×, 1000× και 1200×, κ.ά.) σε τουλάχιστον τρία αντιπροσωπευτικά δείγματα (υποδείγματα) πάνω στο ίδιο δοκίμιο, ενώ από κάθε υποδείγμα ελήφθησαν φωτογραφίες από διάφορες περιοχές.

6.7 Μελέτη της κρυστάλλωσης με Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικότητας των λυοφιλιωμένων δειγμάτων σταφιδόπαστας χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων X (Siemens D5000) με φίλτρο νικελίου, όπου τα λυοφιλιωμένα δείγματα μετρήθηκαν σε μήκος κύματος της ακτίνας του χαλκού ($\lambda=1,54\text{\AA}$). Τα λυοφιλιωμένα δείγματα, τοποθετήθηκαν απευθείας μέσα στην κοιλότητα του δειγματοφορέα έτσι ώστε να επιτευχθεί η πλήρης πλήρωση. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε σάρωση σε ένα εύρος γωνιών 2θ , της οποίας η περιοχή κυμάνθηκε από 10° έως 78° , με μέγεθος βήματος 0.02° και χρόνο ανά βήμα περίπου ίσο με 2.5s. Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και η διάρκεια κάθε μέτρησης υπολογίστηκε περίπου στις 2 ώρες.

6.8 Μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων της σταφιδόπαστας

Σκοπό των συγκεκριμένων πειραμάτων αποτέλεσε η μελέτη των μεταβολών των ρεολογικών ιδιοτήτων (η_a , G' και G'') των δειγμάτων σταφιδόπαστας, ως αποτέλεσμα της κρυστάλλωσης των σακχάρων που πιθανόν υφίσταται κατά την αποθήκευσή τους σε διαφορετική θερμοκρασία, συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης (1, 3, 7, 14, 21, 28, 35, 60, 90, 120 και 180 ημέρες). Για τη μελέτη των ρεολογικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκαν δυναμικές μετρήσεις ταλάντωσης, με τη χρήση ενός περιστροφικού ρεομέτρου ελεγχόμενης παραμόρφωσης (Discovery Hybrid Rheometer HR-3, TA Instruments, New Castle, DE, USA), που έφερε σύστημα παράλληλων πλακών. Μεταξύ των διαδοχικών μετρήσεων μεσολάβησε χρονικό διάστημα (≈ 5 min), ικανό ώστε να εξισορροπηθεί θερμοκρασιακά το όργανο στους 25°C . Ποσότητα μάζας κατάλληλου όγκου (περίπου 5 g) τοποθετήθηκε στον χώρο μεταξύ των δύο ομοαξονικών πλακών, προκειμένου κατά την συμπίεση να γεμίσει πλήρως το κενό μεταξύ τους, το οποίο ρυθμίστηκε στα 2mm. Το φαινόμενο ιξώδες

της σταφιδόπαστας μελετήθηκε στους 25°C, με το ρυθμό διάτμησης να μεταβάλλεται από 0.05 έως 40 s⁻¹ (flow sweep). Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σάρωσης συχνοτήτων (frequency sweep) (0.05–100 Hz), εντός της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής (strain (γ) = 0.05%) για την καταγραφή των ιξωδοελαστικών παραμέτρων G' , G'' , tan δ . Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για τον προσδιορισμό των ιξωδοελαστικών συντελεστών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όπου τα δείγματα θερμάνθηκαν με ρυθμό 10°C/min και συχνότητα 1 Hz, από τους 25°C μέχρι τους 100°C, και κατόπιν ψύχθηκαν στους 25°C με τον ίδιο ρυθμό. Η εξάτμιση του νερού αντιμετωπίστηκε με την εφαρμογή, στην περίμετρο του δείγματος, ενός λεπτού στρώματος παραφινέλαιου. Όλες οι μετρήσεις έλαβαν χώρα τουλάχιστον εις διπλούν και η επεξεργασία δεδομένων έγινε με τη χρήση του λογισμικού TRIOS (TA Instruments, New Castle, DE, USA). Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν σε μαθηματικά μοντέλα, όπως π.χ. το εκθετικό μοντέλο.

6.8.1 Μοντελοποίηση των Ρεολογικών Ιδιοτήτων

Η μη Νευτωνική συμπεριφορά πολλών ρευστών τροφίμων περιγράφεται με τη χρήση εξίσωσης εκθετικής μορφής (Steffe, 1996):

$$\eta_a = k \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (6.3)$$

Όπου η_a είναι το φαινόμενο ιξώδες, $\dot{\gamma}$ είναι ο ρυθμός διάτμησης σε s⁻¹, n είναι ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς και k είναι η σταθερά συνεκτικότητας σε Pa·sⁿ.

Η εξάρτηση της συχνότητας από τους συντελεστές αποθήκευσης και απώλειας περιγράφηκε από τα ακόλουθα εκθετικά μοντέλα (Εξίσωση (6.4) και (6.5)) (Rao, 1999):

$$G' = k' \cdot \omega^{n'} \quad (6.4)$$

$$G'' = k'' \cdot \omega^{n''} \quad (6.5)$$

Όπου G' και G'' είναι οι συντελεστές αποθήκευσης και απώλειας σε Pa, ω είναι η γωνιακή συχνότητα σε s⁻¹, k' και k'' είναι οι σταθερές συνεκτικότητας σε Pa·s^{n'} και n' , n'' είναι οι συντελεστές ρεολογικής συμπεριφοράς. Οι παράμετροι του μαθηματικού μοντέλου k , k' , k'' , n , n' και n'' προσδιορίστηκαν με χρήση μη γραμμικής παλινδρόμησης με το στατιστικό λογισμικό SPSS v.20.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA).

Παράλληλα, θεωρήθηκε επιβεβλημένη η ανάπτυξη ενός νέου μαθηματικού μοντέλου, που θα περιέγραφε τις ρεολογικές ιδιότητες συναρτήσει όλων των παραμέτρων. Επομένως, με βάση τα πειραματικά δεδομένα, αναπτύχθηκε ένα εμπειρικό ρεολογικό μοντέλο τεσσάρων παραμέτρων για την πρόβλεψη του ιξώδους συναρτήσει της συγκέντρωσης των πλαστικοποιητών, της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης (Εξίσωση 6.6), θεωρώντας την σταθερά συνεκτικότητας k της Εξίσωσης 6.3, ως συνάρτηση των παραπάνω μεταβλητών:

$$k = k_o \cdot C^{n_1} \cdot T^{n_2} \cdot t^{n_3} \quad (6.6)$$

Όπου, το C αναφέρεται στη συγκέντρωση των πλαστικοποιητών (w/w), T είναι η θερμοκρασία αποθήκευσης σε $^{\circ}C$, t είναι ο χρόνος αποθήκευσης σε ημέρες, και τα k_o , n_1 , n_2 , n_3 αποτελούν τις παραμέτρους του μοντέλου. Οι παράμετροι του μοντέλου υπολογίστηκαν με μη γραμμική παλινδρόμηση με τη χρήση του προγράμματος Microsoft Office Excel 2007 (Microsoft Corporation, Redmond, Washington, USA). Ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) αποτέλεσε δείκτη για την καταλληλότητα της προσαρμογής του μοντέλου.

6.8.2 Εφαρμογή του κανόνα Cox-Merz

Η σύγκριση μεταξύ δυναμικού και φαινομένου ιξώδους έλαβε χώρα για όλα τα δείγματα, εντός της περιόδου αποθήκευσης, με την εφαρμογή του τροποποιημένου κανόνα Cox-Merz, σύμφωνα με τον Augusto et al (2012). Επομένως, όλες οι πειραματικές τιμές του δυναμικού και φαινομένου ιξώδους, αξιολογήθηκαν ως προς την ισχύ του τροποποιημένου κανόνα Cox-Merz, όπως αυτός περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\beta \cdot [\eta_a(\dot{\gamma})]^{\alpha} = \eta^*(\omega) \Big|_{\dot{\gamma}=\omega} \quad (6.7)$$

Όπου, οι α και β , αποτελούν τις παραμέτρους του μοντέλου, που προσδιορίστηκαν με μη γραμμική παλινδρόμηση.

6.9 Διερεύνηση των μηχανικών ιδιοτήτων της σταφιδόπαστας και των προϊόντων αρτοποιίας (μπισκότων) με βάση τη σταφιδόπαστα, με Ανάλυση Προφίλ Υφής (TPA)

Η παρούσα μελέτη αποσκοπούσε στη διερεύνηση των μεταβολών των μηχανικών ιδιοτήτων, λόγω εκδήλωσης ή μη του φαινομένου της κρυστάλλωσης, με χρήση αναλυτή υφής. Για τη μέτρηση της σκληρότητας των εξεταζόμενων δειγμάτων σταφιδόπαστας εφαρμόστηκε η δοκιμή διπλής επαναλαμβανόμενης συμπίεσης (TPA, Texture Profile Analysis), χρησιμοποιώντας το δοκίμιο των 6mm (P/6 Cylinder probe). Το βάθος της συμπίεσης ορίστηκε στο 60% του πάχους των δειγμάτων ενώ η ταχύτητα εισχώρησης ήταν ίση με 1mm/s. Σε κάθε μέτρηση καταγράφηκε η μεταβολή της δύναμης συμπίεσης (N) συναρτήσει του χρόνου (s), ή της απόστασης συμπίεσης (mm) και εκτιμήθηκαν ο δείκτης σκληρότητας, ο οποίος αποτελεί τη μέγιστη τιμή της εφαρμοζόμενης δύναμης καθώς και άλλοι παράμετροι υφής όπως η συνεκτικότητα, η κολλητικότητα, η μασητικότητα και η ελαστικότητα.

Η δύναμη θραύσης (BS) των μπισκότων κατά την διάρκεια της αποθήκευσής τους μελετήθηκε μέσω της δοκιμής κάμψης σε τρία σημεία (three-point bend test). Η δοκιμή αυτή πραγματοποιήθηκε σε αναλυτή υφής TA XT2i Texture Analyzer, στον οποίο προσαρμόστηκε το εξάρτημα για τη δοκιμή κάμψης σε τρία σημεία HDP/3 PB. Η απόσταση μεταξύ των στηριγμάτων ήταν 40 mm. Οι ρυθμίσεις του αναλυτή υφής ήταν, ταχύτητα pre-test 1,0 mm/s, ταχύτητα δοκιμής (test speed) 3,0 mm/s, ταχύτητα post-test 10 mm/s και απόσταση καθόδου εξαρτήματος 5 mm. Χρησιμοποιήθηκε η κυψελίδα φόρτισης των 5 kg. Από το γράφημα καταγράφηκε η μέγιστη δύναμη η οποία αντιστοιχεί στη δύναμη θραύσης των μπισκότων. Η τελική τιμή της δύναμης θραύσης προέκυψε από το μέσο όρο επτά μετρήσεων για κάθε μπισκότο.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Texture Expert του αναλυτή υφής (TA-XT2i Texture Analyzer, Stable Micro Systems Ltd) ενώ η στατιστική ανάλυση έγινε με το πρόγραμμα IBM SPSS Statistics 21.

6.10 Αξιολόγηση του χρώματος της σταφιδόπαστας, ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων καστανώσης

Σκοπό της μελέτης αυτής αποτέλεσε η διερεύνηση της μεταβολής του χρώματος στα διαφορετικά δείγματα σταφιδόπαστας και συγκεκριμένα της μείωσης της φωτεινότητας (απόκτηση σκουρότερου χρώματος) που συσχετίζεται με την πραγματοποίηση ή της μη ενζυμικής αμαύρωσης κατά την αποθήκευση. Για τη

μέτρηση της μεταβολής του χρώματος της σταφιδόπαστας, χρησιμοποιήθηκαν γυάλινα τριβλία Petri, μέσα στα οποία τοποθετήθηκε κατάλληλα το δείγμα ώστε να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη γέμιση τους. Το χρωματόμετρο (MiniScan XE Plus Hunter Lab) τοποθετήθηκε πάνω στο τριβλίο, κάτω από το οποίο βρισκόταν ένα λευκό χαρτί, με τέτοιο τρόπο ώστε να εφάπτεται πλήρως και ελήφθησαν οι χρωματικές μετρήσεις, οι οποίες ήταν 8 επαναλαμβανόμενες για κάθε δείγμα. Κατά τη δοκιμή αυτή αξιολογήθηκαν οι χρωματικές παράμετροι L^* , a^* και b^* , όπου L^* είναι η φωτεινότητα που σχετίζεται με τη διαφορά μαύρου-άσπρου (κλίμακα 0-100), a^* είναι η χρωματική θέση μεταξύ του κόκκινου και του συμπληρωματικού χρώματος, του πράσινου (κλίμακα -100 έως +100) και τέλος b^* η χρωματική θέση ανάμεσα στο μπλε και το κίτρινο (κλίμακα -100 έως +100).

6.11 Διερεύνηση της υποβάθμισης της αντιοξειδωτικής ικανότητας της σταφιδόπαστας, με χρήση της μεθόδου DPPH

Η παρούσα μελέτη στόχευσε στην αξιολόγηση της οξειδωσης που υφίστανται τα δείγματα σταφιδόπαστας, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες αποθήκευσης (θερμοκρασία και χρόνος). Για τον σκοπό αυτό μελετήθηκε η αντιοξειδωτική τους ικανότητα, με χρήση της μεθόδου DPPH που βασίζεται στη δέσμευση της ελεύθερης ρίζας DPPH• (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) (Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany). Ποσότητα δείγματος (1.5 g) προστέθηκε στον υάλινο σωλήνα των 10mL με διάλυμα 0.1% (5mL) HCl (>37% Sigma-Aldrich) σε CH₃OH (Merck, Darmstadt, Germany) και τοποθετήθηκε εντός του λουτρού υπερήχων για 5 λεπτά ενώ έπειτα αναδεύτηκε με το vortex για σύντομο χρόνο. Έπειτα από παραμονή στο σκοτάδι για 2 ώρες, το δείγμα φυγοκεντρήθηκε για 5 min σε 2100 rpm. Η υπερκείμενη φάση συλλέχθηκε σε σφαιρική φιάλη των 50 mL. Το υπόλειμμα επαναδιαλυτοποιήθηκε με διάλυμα CH₃OH (Merck, Darmstadt, Germany)/HCl (>37% Sigma-Aldrich) 0,1% και ακολούθησε εκ νέου ανάδευση με vortex και φυγοκέντρηση για άλλες δύο φορές. Στη συνέχεια ο διαλύτης εξατμίστηκε με χρήση του περιστροφικού εξατμιστήρα στους 38° C σε 30/40 rpm μέχρι να προκύψει συμπύκνωμα τελικού όγκου 1 mL. Το συμπύκνωμα με τη βοήθεια μεθανόλης μεταφέρθηκε σε νέο σωλήνα και υποβλήθηκε σε εκ νέου εξάτμιση με χρήση εξατμιστήρα κενού προκειμένου να παραληφθεί

τελικός όγκος εκχυλίσματος 1 mL, το οποίο περαιτέρω αραιώθηκε με μεθανόλη μέχρι τελικού όγκου 4 mL. Το διάλυμα του DPPH (100 μM) παρασκευάστηκε σε ογκομετρική φιάλη με προσθήκη 39.43 mg αντιδραστηρίου DPPH σε 100 mL μεθανόλης, το οποίο έπειτα αραιώθηκε σε αναλογία 1:9. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με ανάμειξη 25 mL εκχυλίσματος και 975 mL διαλύματος DPPH, εις τριπλούν. Αφού αναδεύτηκαν ισχυρά (με vortex) παρέμειναν στο σκοτάδι για μισή με μία ώρα, προκειμένου να λάβει χώρα η αντίδραση δέσμευσης του DPPH. Η φωτομέτρηση έγινε στα 515 nm, ενώ η μεθανόλη χρησιμοποιήθηκε για τη ρύθμιση του φασματομέτρου και ως τυφλό δείγμα το διάλυμα του DPPH. Για την έκφραση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε καμπύλη αναφοράς Trolox (Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany), που κατασκευάστηκε από 6 πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2 και 1.6 mM. Η % μείωση των ριζών DPPH• συσχετίστηκε με τη μετρούμενη απορρόφηση του διαλύματος DPPH και του δείγματος, σύμφωνα με την παρακάτω μαθηματική σχέση:

$$\% \text{DPPH}_{\text{ΜΕΙΩΣΗ}} (\% \Delta A_{515}) = [(A_{\text{DPPH}} - A_{\text{ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ}}) / A_{\text{DPPH}}] * 100, \quad (6.8)$$

6.12 Μελέτη της αναγωγικής ικανότητας της σταφιδόπαστας, με χρήση της μεθόδου FRAP

Σε συνέχεια της παραπάνω μελέτης, η διερεύνηση της οξειδωσης που υφίστανται τα δείγματα σταφιδόπαστας, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες αποθήκευσης (θερμοκρασία και χρόνο), εκτιμήθηκε μέσω της αναγωγικής ικανότητας τους, με τη μέθοδο FRAP. Η μέθοδος αυτή βασίστηκε στην αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου (Fe^{+3}) προς τον δισθενή σίδηρο (Fe^{+2}), ο οποίος σχηματίζει έγχρωμο σύμπλοκο με μία τριαζίνη 2,4,6-tri(2-pyridil)-1,3,5- triazine και τα αποτελέσματα εκφράζονται ως ισοδύναμα ασκορβικού οξέος. Ποσότητα δείγματος ίση με 1.5 g προστέθηκε στον υάλινο σωλήνα των 10 mL με διάλυμα $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ 0.1% (5 mL) και τοποθετήθηκαν εντός του λουτρού υπερήχων για 5 λεπτά ενώ έπειτα αναδεύτηκαν για σύντομο χρόνο. Έπειτα από παραμονή στο σκοτάδι όλο το βράδυ, το δείγμα φυγοκεντρήθηκε για 5min σε 2100 rpm και η υπερκείμενη φάση συλλέχθηκε σε σφαιρική φιάλη των 50

mL. Το υπόλειμμα επαναδιαλυτοποιήθηκε με διάλυμα CH₃OH/HCl 0.1% και ακολούθησε εκ νέου ανάδευση και φυγοκέντρηση για άλλες δύο φορές. Στη συνέχεια ο διαλύτης εξατμίστηκε με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα στους 38°C σε 30/40 rpm μέχρι να προκύψει συμπύκνωμα τελικού όγκου 1 mL. Το συμπύκνωμα με τη βοήθεια μεθανόλης μεταφέρθηκε σε νέο σωλήνα και υποβλήθηκε εκ νέου σε εξάτμιση προκειμένου να παραληφθεί τελικός όγκος εκχυλίσματος 1 mL ενώ τελικά αραιώθηκε με μεθανόλη μέχρι τελικού όγκου 6 mL. Σε σωλήνα Eppendorf των 1.5 mL προστέθηκαν 0.05 mL εκχυλίσματος και 0.05 mL διαλύματος χλωριούχου σιδήρου (FeCl₃, Sigma-Aldrich) (3mM σε 5mM HCl(>99% Merck, Darmstadt, Germany)). Περαιτέρω, επωάστηκαν σε υδατόλουτρο για 30 min στους 37°C και ακολούθησε ανάδευση έπειτα από την προσθήκη 0,9 mL διαλύματος 2,4,6-tri(2-pyridil)-1,3,5-triazine TPTZ (1Mm σε 0.05M HCl). Το προϊόν της αντίδρασης φωτομετρήθηκε στα 620 nm ως προς δείγμα ελέγχου, ενώ κατασκευάστηκε και πρότυπη καμπύλη αναφοράς με ασκορβικό οξύ (>99%, Sigma-Aldrich) με πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 και 0.5 mM. Το δείγμα ελέγχου παρασκευάστηκε αντικαθιστώντας το διάλυμα FeCl₃ (3mM σε 5mM HCl) με απεσταγμένο νερό και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε ισοδύναμα mM ασκορβικού οξέος ανά 100 gr ξηρού βάρους.

6.13 Μελέτη της μικροβιακής αλλοίωσης της σταφιδόπαστας

Η μελέτη αυτή αποσκοπούσε στην εκτίμηση της μικροβιακής αλλοίωσης της σταφίδας και της σταφιδόπαστας από την πιθανή ανάπτυξη μικροβίων αλλά και ζυμών και μυκήτων, κατά την αποθήκευσή τους υπό συγκεκριμένες συνθήκες (θερμοκρασία και χρόνο), η οποία παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη διάρκεια ζωής του προϊόντος. Η μέτρηση της ολικής μικροβιακής χλωρίδας πραγματοποιήθηκε με εμβολιασμό του δείγματος, το οποίο είχε αραιωθεί στις κατάλληλες συγκεντρώσεις στο θρεπτικό υπόστρωμα Plate Count Agar (PCA, OXOID, CMO 325). Το δείγμα αραιώθηκε με μια σειρά διαδοχικών δεκαδικών αραιώσεων, μεταφέροντας 1 mL αρχικού δείγματος σε αποστειρωμένη φιάλη με 9 mL θρεπτικού υγρού μέσου (Ringer's solution tablets, 1/4 strength, LAB 100Z) (αραίωση 10⁻¹), ακολούθως 1 mL από την φιάλη προστέθηκε σε μία δεύτερη φιάλη αραιώσεων που επίσης έφερε 9

mL θρεπτικού υγρού μέσου (αραίωση 10⁻²) κ.ο.κ. Οι αραιώσεις καθώς και ο ενοφθαλμισμός των τρυβλίων πραγματοποιήθηκαν υπό ασηπτικές συνθήκες, μέσα σε θάλαμο νηματικής ροής και ανάμεσα στις αραιώσεις ο βακτηριακός κρίκος αποστειρωνόταν πάνω από τη φλόγα φωτιάς. Ο εμβολιασμός του θρεπτικού υποστρώματος με 1mL από κάθε αραιώση έγινε με την τεχνική της γραμμικής διασποράς και χρήση του βακτηριολογικού κρίκου, εις τριπλούν για κάθε δείγμα. Τα τρυβλία τοποθετήθηκαν μέσα στο θάλαμο επώασης στους 32°C για 72 ώρες. Ακολούθησε η καταμέτρηση του αριθμού των αποικιών που αναπτύχθηκαν στο συγκεκριμένο χρόνο και θερμοκρασία, από δεδομένη ποσότητα δείγματος (cfu/g ή mL-colony forming units). Στη περίπτωση της αρίθμησης των ζυμών και μυκήτων ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία με τη διαφορά ότι η τεχνική ενοφθαλμισμού βασίστηκε στη μέθοδο της επιφανειακής εξάπλωσης, όπου η εξάπλωση του όγκου του εμβολιάσματος έγινε με χρήση γυάλινης ράβδου (σε σχήμα Γ) στο θρεπτικό υπόστρωμα DG18 Agar (ISO)-Dichloran (18%) Glycerol Agar (LAB218) και η επώαση πραγματοποιήθηκε στους 37°C για 72 ώρες. Ο αριθμός των αποικιών των μικροβίων αλλά και των ζυμών και των μυκήτων πολλαπλασιάστηκε επί τον συντελεστή αραιώσης, όπου το γινόμενο εκφράζει τον συνολικό αριθμό μικροοργανισμών ανά g ή mL τροφίμου.

6.14 Αξιολόγηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών και δομικών ιδιοτήτων των προϊόντων αρτοποιίας (μπισκότων) με βάση τη σταφιδόπαστα, κατά την αποθήκευση

Αναφορικά με τον προσδιορισμό της υγρασίας, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε ξήρανση για 2.5 ώρες σε συμβατικό φούρνο με θερμοκρασία 135°C. Ο απαιτούμενος χρόνος για την ξήρανση των δειγμάτων (μέχρι σταθερού βάρους) προσδιορίστηκε πειραματικά, μέσω καταγραφής ζυγίσεων για 24 ώρες, και αποτελεί τροποποίηση της πρότυπης μεθόδου κατά AOAC (135°C, 2h). Η μέτρηση της ενεργότητας νερού πραγματοποιήθηκε με χρήση κατάλληλου εργαστηριακού μετρητή ενεργότητας νερού (HP23, Rotronic, Swiss). Το χρώμα της επάνω επιφάνειας των μπισκότων, δηλαδή οι παράμετροι φωτεινότητας (L*), ερυθρότητας (a*) και κιτρινωπής απόχρωσης (b*), μετρήθηκαν με το χρωματόμετρο Hunterlab MiniScan XE Plus, το

οποίο βαθμονομήθηκε με κατάλληλα πρότυπα (μαύρο γυαλί και λευκό πλακίδιο). Οι τιμές των χρωματικών παραμέτρων που παρουσιάζονται αντιστοιχούν στο μέσο όρο δέκα μετρήσεων για κάθε δείγμα. Η μέθοδος προσδιορισμού του αριθμού υπεροξειδίων (PV) βασίστηκε στην πρότυπη μέθοδο κατά AOCS Cd. 8b-53 (AOCS, 1997) δηλαδή σε ιωδομετρική ογκομέτρηση κατά την οποία προσδιορίζονται τα υπεροξείδια του δείγματος, ως παράγωγα της οξειδωτικής τάγγισης (οξείδωσης λίπους) που λαμβάνει χώρα στο προϊόν (Sadasivam, & Manickam, 1996). Το αποτέλεσμα της μέτρησης εκφράζεται σε αριθμό χιλιοστοϊσοδυνάμων O₂ ανά χιλιόγραμμο λίπους (meq O₂/Kg) και υπολογίζεται με βάση τον τύπο:

$$PV=(S-B)*N*1000/m, \quad (6.9)$$

όπου S: όγκος σε mL του πρότυπου διαλύματος Na₂S₂O₃ που καταναλώθηκε για την ογκομέτρηση του δείγματος, B: όγκος σε mL του πρότυπου διαλύματος Na₂S₂O₃ που καταναλώθηκε για την ογκομέτρηση του τυφλού δείγματος (blank), N: η κανονικότητα του πρότυπου διαλύματος Na₂S₂O₃ και m: η μάζα σε g του δείγματος ελαίου. Για τον προσδιορισμό του αριθμού υπεροξειδίων, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση του λίπους από τα δείγματα των μπισκότων. Για τον σκοπό αυτό, τα μπισκότα αρχικά κονιορτοποιήθηκαν και 50g από κάθε δείγμα αναμείχθηκαν με 150 mL μίγματος πετρελαϊκού αιθέρα και διεθυλαιθέρα σε αναλογία 1:1. Μετά την ανάδευση του δείγματος με τον διαλύτη εκχύλισης για 2 ώρες σε μαγνητικό αναδευτήρα, συλλέχθηκε η υπερκείμενη φάση και ακολούθησε φιλτράρισμα και εξάτμιση του διαλύτη εκχύλισης με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα κενού (rotary evaporator) (Laborota 4000, Heidolph, Germany). Έπειτα ζυγίστηκαν 3g εκχυλισμένου λίπους μέσα σε κωνική φιάλη σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας (ABS 120, Kern, Germany), 4 δεκαδικών ψηφίων. Στη συνέχεια προστέθηκαν 30 mL μίγματος οξικού οξέος: χλωροφορμίου (3:2) και αφού αναδεύτηκαν καλώς προστέθηκε 1mL κορεσμένου διαλύματος ιωδιούχου καλίου. Ακολούθησε ισχυρή ανάδευση για 1 λεπτό και έπειτα προστέθηκαν επιπλέον 30mL απεσταγμένου νερού. Το διάλυμα της κωνικής φιάλης ογκομετρήθηκε με πρότυπο διάλυμα θειοθειϊκού νατρίου 0,01N μέχρι να αποχρωματιστεί μερικώς (απαλή κίτρινη χροιά). Όλες οι προαναφερόμενες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν και τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται παρακάτω αντιστοιχούν στις μέσες τιμές των επαναλήψεων αυτών.

Η αξιολόγηση των δομικών ιδιοτήτων των παρασκευασθέντων μπισκότων, περιελάμβανε τον προσδιορισμό των γεωμετρικών διαστάσεων (διάμετρος και πάχος), του συντελεστή εξάπλωσης (spread factor), της πυκνότητας (φαινόμενης και πραγματικής) και του πορώδους. Η διάμετρος και το πάχος των μπισκότων μετρήθηκε με παχύμετρο. Η διάμετρος εκφράστηκε ως ο μέσος όρος της τιμής τριών διαμέτρων σε κάθε μέτρηση και συνολικά καταγράφηκε ο μέσος όρος των διαστάσεων 7 μπισκότων. Ο συντελεστής εξάπλωσης (SF) των μπισκότων υπολογίστηκε από τον τύπο:

$$SF = d/h \quad (6.10)$$

όπου d είναι η διάμετρος (cm) και h είναι το πάχος των μπισκότων (cm).

Η φαινόμενη πυκνότητα προσδιορίστηκε από τη μάζα και τις γεωμετρικές διαστάσεις των μπισκότων, θεωρώντας ότι έχουν κυλινδρικό σχήμα (Lazou and Krokida 2010). Η φαινόμενη πυκνότητα υπολογίστηκε από την εξίσωση:

$$\rho_{app} = \frac{4 \cdot m}{\pi \cdot d^2 \cdot h} \quad (6.11)$$

όπου m είναι η μάζα του δείγματος (g), d είναι η διάμετρος (cm) και h είναι το πάχος των μπισκότων (cm). Για κάθε δείγμα η τιμή της φαινόμενης πυκνότητας αντιστοιχούσε στο μέσο όρο επτά μετρήσεων για κάθε πειραματική επανάληψη.

Η πραγματική πυκνότητα των δειγμάτων προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση (Lazou et al. 2007):

$$\rho_t = \frac{m}{V_t} \quad (6.12)$$

όπου m είναι η μάζα του δείγματος (g) και V_t είναι ο πραγματικός όγκος (cm³).

Ο πραγματικός όγκος των μπισκότων μετρήθηκε χρησιμοποιώντας το στερεοπυκνόμετρο Quantacrome (model SPV-3), με ακρίβεια 0,001 cm³, θεωρώντας ότι δεν έχουν παραμείνει κλειστοί πόροι στο δείγμα. Κατά τη μεθοδολογία, μια προζυγισμένη ποσότητα δείγματος λειοτριβείται και προσδιορίζεται ο πραγματικός όγκος της, χρησιμοποιώντας την κυψελίδα micro του οργάνου. Ο πραγματικός όγκος υπολογίστηκε από την εξίσωση:

$$V_s = V_c + V_R \cdot \left[\frac{P_1}{P_2} - 1 \right] \quad (6.13)$$

όπου V_C και V_R είναι σταθερές του στερεοπυκνομέτρου.

Οι όγκοι V_C και V_R προσδιορίστηκαν από τη βαθμονόμηση του οργάνου, με χρήση μεταλλικών σφαιρών γνωστής διαμέτρου, για την κυψελίδα micro. Για κάθε δείγμα η τιμή της πραγματικής πυκνότητας αντιστοιχούσε στο μέσο όρο τουλάχιστον τριών μετρήσεων για κάθε επανάληψη.

Το πορώδες των μπισκότων προσδιορίστηκε από την πραγματική και τη φαινόμενη πυκνότητα των δειγμάτων χρησιμοποιώντας την εξίσωση (Lazou et al. 2007):

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_t} \quad , \quad (6.14)$$

όπου ρ_a είναι η φαινόμενη πυκνότητα και ρ_t είναι η πραγματική πυκνότητα των μπισκότων.

Τα χαρακτηριστικά προσρόφησης νερού των μπισκότων προσδιορίστηκαν σε τρεις θερμοκρασίες (25, 35 & 45°C) με τη σταθμική μέθοδο (Maroulis et al., 1988). Τα μπισκότα αλέσθηκαν ώστε να αποκτήσουν μέγεθος <630μm. Στη συνέχεια αφυδατώθηκαν σε ξηραντήρα με πεντοξείδιο του φωσφόρου για τρεις εβδομάδες. Τα αφυδατωμένα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρες που περιείχαν κορεσμένα διαλύματα αλάτων (LiCl, MgCl₂, Mg(NO₃)₂, NaCl, και KNO₃). Η σχετική υγρασία (αω) των προαναφερθέντων κορεσμένων διαλυμάτων αλάτων ήταν για τους 25°C: 0.11, 0.33, 0.53, 0.75 και 0.94 αντίστοιχα, για τους 35°C: 0.11, 0.32, 0.50, 0.75 και 0.91 αντίστοιχα, και για τους 45°C: 0.11, 0.31, 0.47, 0.75 και 0.87 αντίστοιχα (Greenspan 1977). Τα δείγματα αφέθηκαν για προσρόφηση υγρασίας μέχρι σταθερού βάρους (περίπου 3 εβδομάδες). Η υγρασία ισορροπίας προσδιορίστηκε εις διπλούν σε φούρνο κενού στους 75°C. Ο πειραματικός σχεδιασμός περιελάμβανε τέσσερις επαναλήψεις. Για την περιγραφή των φαινομένων προσρόφησης υγρασίας των μπισκότων χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο Guggenheim – Anderson - de Boer (εξίσωση GAB). Όλες οι προσαρμογές πραγματοποιήθηκαν στο πρόγραμμα Statistica (Statistica Release 7, Statsoft Inc. Tulsa, OK, USA).

6.15 Οργανοληπτικός έλεγχος για την αξιολόγηση των δειγμάτων σταφιδόπαστας και των προϊόντων αρτοποιίας (μπισκότων) με βάση τη σταφιδόπαστα

Σκοπό της διεξαγωγής του οργανοληπτικού ελέγχου αποτέλεσε η αξιολόγηση της αποδοχής ή απόρριψης της σταφιδόπαστας από τους δοκιμαστές/καταναλωτές καθώς και η εκτίμηση της ποιοτικής υποβάθμισης της κατά την αποθήκευση ενός μήνα (0, 3, 7, 21 και 30 ημέρες), αναφορικά με τη μεταβολή συγκεκριμένων χαρακτηριστικών ποιότητας, όπως της σκληρότητας, της συνεκτικότητας, της γενικής αποδοχής, κ.ά. Για το λόγο αυτό εξετάστηκαν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και έγινε συσχέτιση των αποτελεσμάτων των οργανοληπτικών δοκιμών με εκείνα των ενόργανων δοκιμών ανάλυσης. Για την οργανοληπτική αξιολόγηση των διαφορετικών δειγμάτων σταφιδόπαστας, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές κατάταξης και δοκιμές αρεσκείας. Στις οργανοληπτικές δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν εκπαιδευμένοι δοκιμαστές από το Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, οι οποίοι συμμετείχαν σε μια σειρά μικρών συνεδριών- εκπαιδεύσεων, πριν την έναρξη των δοκιμών. Οι δοκιμαστές ήταν εθελοντές οι οποίοι αρέσκονταν στην κατανάλωση της σταφίδας, ανεξαρτήτως ηλικίας και φύλου. Για την εκτέλεση των οργανοληπτικών δοκιμών επιλέχθηκε χώρος ο οποίος διέθετε κατάλληλο φωτισμό, ηχομόνωση και αερισμό ενώ επέτρεπε την άνετη διεξαγωγή των δοκιμών. Τα δείγματα αφού κωδικοποιήθηκαν, δόθηκαν με τυχαία σειρά στους δοκιμαστές μέσα σε λευκά πλαστικά πιάτα. Στους δοκιμαστές επίσης διατέθηκε πόσιμο νερό προκειμένου να διατηρήσουν τη γευστική ικανότητα τους μεταξύ των διαδοχικών δοκιμών, ανάμεσα στα διαφορετικά δείγματα. Η δοκιμή αρεσκείας αφορούσε την αξιολόγηση της γενικής αποδοχής των δειγμάτων, βάσει της 9βάθμιας ηδονικής κλίμακας (1 ~απαράδεκτο προϊόν και 9~υπερβολικά αρεστό προϊόν). Η δοκιμασία κατάταξης αφορούσε την βαθμολόγηση των χαρακτηριστικών των δειγμάτων, που σχετίζονται άμεσα με την κρυστάλλωση, όπως η μεταβολή στην υφή (π.χ. σκληρότητα), γεύση, οσμή, χρώμα, κ.ά. Για το λόγο αυτό δόθηκε κλίμακα βαθμολόγησης που περιελάμβανε ειδικούς όρους για την περιγραφή των εξεταζόμενων χαρακτηριστικών.

Προκειμένου να εκτιμηθεί η αποδοχή των υπό ανάπτυξη προϊόντων αρτοποιίας (μπισκότων), καθώς και η ποιοτική υποβάθμιση που υφίστανται κατά τη διάρκεια της

αποθήκευσής τους, πραγματοποιήθηκαν οργανοληπτικές δοκιμές χαρακτηριστικών & αρεσκείας σε χρόνους αποθήκευσης 0, 15, 30 & 60 ημερών. Στις δοκιμές αυτές συμμετείχαν 10 εκπαιδευμένοι δοκιμαστές οι οποίοι κλήθηκαν να αξιολογήσουν τα δείγματα μπισκότων τόσο ως προς τη συνολική αποδοχή τους, όσο και ως προς την ένταση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους. Ο οργανοληπτικός έλεγχος διεξήχθη σε κατάλληλη αίθουσα του Γεωπονικού Πανεπιστημίου που πληρούσε τις απαραίτητες προδιαγραφές (διάταξη, φωτισμός, λευκό χρώμα τοίχων κ.ά.). Τα δείγματα σερβίρονταν στους δοκιμαστές με τυχαία σειρά σε λευκούς περιέκτες, κωδικοποιημένα με ένα τυχαίο τριψήφιο αριθμό. Μεταξύ των δοκιμών, οι δοκιμαστές καλούνταν να καταναλώσουν νερό προκειμένου να ουδετεροποιήσουν την εναπομείνασα γεύση από το προηγούμενο δείγμα. Στη δοκιμή χαρακτηριστικών απαιτήθηκε η βαθμολόγηση κάποιων χαρακτηριστικών των δειγμάτων, όπως η ομοιομορφία, η ένταση χρώματος, η σκληρότητα, η γεύση, κ.ά. Χρησιμοποιήθηκε 9βάθμια κλίμακα σύμφωνα με την οποία το 1 αντιστοιχούσε σε "καθόλου" και το 9 σε "πολύ/έντονα" αντιληπτό χαρακτηριστικό. Ομοίως, στη δοκιμή αρεσκείας χρησιμοποιήθηκε 9βάθμια ηδονική κλίμακα, με εύρος από 1 (δεν μου αρέσει καθόλου), μέχρι 9 (μου αρέσει πάρα πολύ) προκειμένου να εκτιμηθεί η γενική αποδοχή των δειγμάτων από τους δοκιμαστές. Τα προϊόντα κρίνονταν ότι ήταν αποδεκτά όταν η μέση βαθμολογία τους υπερέβαινε το 6.

Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων του οργανοληπτικού ελέγχου έγινε με το πρόγραμμα IBM SPSS Statistics 21.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

7.1 Χημική ανάλυση της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας

Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης διατριβής, έλαβε χώρα ο προσδιορισμός των βασικών μακροσυστατικών καθώς και η ανάλυση των δομικών σακχάρων της σταφίδας, δεδομένου ότι η γνώση της σύστασης της Κορινθιακής σταφίδας κρίθηκε απαραίτητη για την περαιτέρω διερεύνηση του φαινομένου της κρυστάλλωσης. Η κορινθιακή σταφίδα Vostizza θεωρείται προϊόν υψηλής ποιότητας και αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας και για το λόγο αυτό, η μελέτη αυτή εστίασε στην αξιολόγηση των μακρο-συστατικών και των απλών σακχάρων σε αυτά τα δείγματα σταφίδας. Η δειγματοληψία των δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας έλαβε χώρα στην ευρύτερη περιοχή του Αιγίου και συγκεκριμένα από τις ακόλουθες υποπεριοχές: Γκραίκας, Μυροβρύση, Κουνινά, Παρασκευή, Δαμακίни, Πτέρη, Ζήρια, Αχλαδέα, Αρραβωνίτσα, Δάφνες, Σαλμενίκο, Αγ. Κων/νος, Κούμαρη, Νερατζιές. Τα παραπάνω σταφιδάμπελα κατατάχθηκαν σε πεδινά, ημιορεινά, ορεινά, ποτιζόμενα ή μη και κατά περίπτωση τα δείγματα παρελήφθησαν με διάφορες μεθόδους (αποξήρανσης σε σκιά ή σε απ' ευθείας έκθεση στον ήλιο) προκειμένου να καθοριστεί η πιθανή επίδραση αυτών των παραγόντων στα περιεχόμενα συστατικά. Παράλληλα ελήφθησαν δείγματα Κορινθιακής σταφίδας από 3 εσοδείες (2013, 2014 και 2015) τόσο από βιολογική όσο και από συμβατική καλλιέργεια με σκοπό να καθοριστεί η επίδραση του είδους της καλλιέργειας αλλά και η συμπεριφορά σε βάθος χρόνου. Σε όλες τις περιπτώσεις ελήφθη ικανός αριθμός δειγμάτων από κάθε περιοχή.

7.1.1 Προσδιορισμός και αξιολόγηση μακροσυστατικών

Για το σκοπό της αξιολόγησης των μακροσυστατικών της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις σχετικά με την περιεκτικότητα της σταφίδας σε υγρασία, τέφρα, λίπος, πρωτεΐνες και φυτικές ίνες. Η περιεκτικότητα (%) σε μακροσυστατικά της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας, με πρώτη ύλη ληφθείσα από τρεις διαδοχικές σοδειές, δίνεται στον Πίνακα 7.1. Οι μέσες τιμές της υγρασίας, τέφρας, λίπους και πρωτεΐνης της Κορινθιακής σταφίδας συναρτήσει της σοδειάς

(2013, 2014 και 2015) και του υψομέτρου της καλλιέργειας (χαμηλό, ημι-υψηλό και υψηλό) βρέθηκαν ίσες με $13.8\pm 0.5\%$, $2.6\pm 0.7\%$, $0.43\pm 0.06\%$ και $2.2\pm 0.4\%$, αντιστοίχως. Οι τιμές της υγρασίας και της τέφρας δεν επηρεάστηκαν σημαντικά από το υψόμετρο καλλιέργειας ενώ στατιστικά σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν στην περίπτωση του λίπους και της πρωτεΐνης. Οι τιμές τους βρέθηκαν να είναι σημαντικά υψηλότερες σε καλλιεργητικές περιοχές τόσο με ημι-υψηλό όσο και υψηλό υψόμετρο. Ωστόσο, δεδομένων των πολύ μικρών διαφορών που παρατηρούνται στις λαμβανόμενες τιμές μεταξύ των διαφορετικών υψομέτρων των καλλιεργητικών περιοχών και λαμβάνοντας υπόψη ότι η κορινθιακή σταφίδα έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε αυτά τα θρεπτικά συστατικά, θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι αυτές οι διαφορές είναι ασήμαντες για το χαρακτηρισμό του γεωργικού αυτού προϊόντος.

Πίνακας 7.1: Περιεκτικότητα (%) σε μακροσυστατικά της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας συναρτήσει του έτους συγκομιδής (σοδειάς) και του υψομέτρου καλλιέργειας.

		n	Υγρασία %	Τέφρα %	Λίπος %	Πρωτεΐνη (%)
Σοδειά	2013	16	14 ± 3^A	2.2 ± 0.5^A	0.4 ± 0.1^A	1.9 ± 0.4^A
	2014	12	14 ± 1^A	3.4 ± 0.7^B	0.4 ± 0.1^B	2.6 ± 0.3^B
	2015	9	13 ± 2^B	2.2 ± 0.4^A	0.47 ± 0.01^A	2.1 ± 0.2^A
Υψόμετρο	χαμηλό	13	14 ± 1^a	2.6 ± 0.7^a	0.43 ± 0.02^a	2.1 ± 0.4^a
	ημι-υψηλό	13	14 ± 1^a	2.7 ± 0.7^a	0.48 ± 0.01^b	2.3 ± 0.4^{ab}
	υψηλό	11	13.9 ± 0.9^a	2.7 ± 0.6^a	0.43 ± 0.03^a	2.3 ± 0.3^b
	Σύνολο	37	13.8 ± 0.5	2.6 ± 0.7	0.43 ± 0.06	2.2 ± 0.4

n, αριθμός δειγμάτων

Τιμές στην ίδια στήλη με κεφαλαία γράμματα εκθέτη δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών σοδειών σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Τιμές στην ίδια στήλη με πεζά γράμματα εκθέτη δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ καλλιεργειών με διαφορετικό υψόμετρο σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Οι τιμές που παρουσιάζονται σε σχέση με το υψόμετρο της καλλιέργειας είναι ο μέσος όρος των τριών διαδοχικών σοδειών (2013-2015).

Υψηλότερα ποσοστά υγρασίας (Williamson & Carughi, 2010; Ghrairi et al., 2013) και λίπους (Ghrairi et al., 2013) έχουν αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες, για διαφορετικές ποικιλίες σταφίδας. Αντιθέτως, οι τιμές για την τέφρα και την

περιεχόμενη πρωτεΐνη είναι παρόμοιες με εκείνες που αναφέρονται στην έρευνα των Ghrairi et al. (2013). Σε σχέση με τη σοδειά συγκομιδής, στατιστικά σημαντικές διαφορές βρέθηκαν ($p < 0,05$) σε όλα τα υπό αξιολόγηση μακροσυστατικά. Ωστόσο, οι παρατηρούμενες διαφορές είναι σχετικά μικρές και η ύπαρξή τους πιθανότητα μπορεί να αποδοθεί στα διαφορετικά κλιματικά δεδομένα μεταξύ των καλλιεργειών. Έχει αναφερθεί ότι οι κλιματικές παράμετροι όπως η μέση θερμοκρασία, η ηλιοφάνεια, και οι βροχοπτώσεις είναι εν δυνάμει παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά τη χημική σύνθεση των γεωργικών προϊόντων (Mateus et al., 2002).

7.1.2 Ανάλυση των δομικών σακχάρων

7.1.2.1 Ανάπτυξη μεθόδου HPLC για την ανάλυση των δομικών σακχάρων της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας και βελτιστοποίηση της εκχύλισης τους

Η ανάλυση των δομικών σακχάρων έλαβε χώρα με χρήση της Υγρής Χρωματογραφίας με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (HPLC-RI) και τα σάκχαρα που ανιχνεύθηκαν είναι η φρουκτόζη, γλυκόζη, σακχαρόζη και μαλτόζη. Σχετικά με την εκχύλιση των σακχάρων, πλήθος εκχυλιστικών μέσων και μεθόδων εκχύλισης έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Mrad et al., 2012; Usenik et al., 2008; Biner et al., 2007; Sturm et al., 2003; Li et al., 2002). Στην παρούσα διατριβή δοκιμάστηκαν το νερό και τα υδατικά διαλύματα μεθανόλης και αιθανόλης σε αναλογίες 1:1 και 8:2 και διαφορετικές μέθοδοι εκχύλισης όπως η εκχύλιση με χρήση υπερήχων (sonication) και η εκχύλιση εν θερμώ στους 80°C με αναρροή (reflux) σε χρόνους εκχύλισης 0, 0.5, 1, 2 και 2.5 ώρες. Οι μέσες τιμές της εκατοστιαίας περιεκτικότητας των δειγμάτων σταφίδας ως προς τα εκχυλιζόμενα σάκχαρα για κάθε δοκιμή εκχύλισης εμφανίζονται στον Πίνακα 7.2. Τα ληφθέντα αποτελέσματα έδειξαν ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) μεταξύ των δύο μεθόδων σε σχέση με την απόδοση της εκχύλισης του συνόλου των σακχάρων που αναλύθηκαν. Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκε η εκχύλιση με χρήση υπερήχων για την περαιτέρω ανάλυση των δομικών σακχάρων της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας, λόγω της λιγότερης απαιτούμενης εργαστηριακής εργασίας. Μεταξύ άλλων, το νερό (Slatnar et al., 2011; Ghrairi et al., 2013; Zielinski et al., 2014), το υδατικό διάλυμα μεθανόλης (Kubola et al., 2011; Mrad

et al., 2012; Duarte-Delgado et al., 2015) και το υδατικό διάλυμα αιθανόλης (Li et al., 2002; Bhandari et al., 2008) είναι οι συνηθέστεροι διαλύτες που χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση των σακχάρων. Στην παρούσα μελέτη, η χρήση υδατικής αιθανόλης 80% (v/v) είχε ως αποτέλεσμα την στατιστικά σημαντικά υψηλότερη απόδοση της εκχύλισης της γλυκόζης, φρουκτόζης και σακχαρόζης. Το νερό εμφάνισε τις χαμηλότερες τιμές αναφορικά με την εκχυλιζόμενη σακχαρόζη ($0,25 \pm 0,01$ mg / mL) και μαλτόζη ($0,56 \pm 0,00$ mg / mL), ενώ η απόδοση της εκχύλισης της γλυκόζης δεν διέφερε σημαντικά μεταξύ των υδατικών διαλυμάτων της μεθανόλης (50% και 80% v/v.) και αιθανόλης 50% (v/v). Τα αποτελέσματά της παρούσας μελέτης είναι σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των Duarte-Delgado et al. (2015) όπου το υδατικό διάλυμα μεθανόλης αποδείχθηκε πιο αποτελεσματικό από το νερό για την εκχύλιση σακχάρων σε δείγματα πατάτας. Επιπλέον, οι Bhandari et al. (2008) ανέφεραν ότι η χρήση υδατικού διαλύματος αιθανόλης είχε καλύτερη εκχυλιστική απόδοση σε σχέση με το νερό, στην περίπτωση των δειγμάτων πικρόριζας. Σε αντίθεση, στη μελέτη των Karkacier et al. (2003) το νερό βρέθηκε ότι ήταν καλύτερο από τη μεθανόλη για την εκχύλιση σακχάρων σε μήλα. Σύμφωνα με τα ληφθέντα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, προέκυψε ότι η περιεκτικότητα σε σάκχαρα βρέθηκε υψηλότερη όταν η εκχύλιση με υπέρηχους εφαρμόστηκε για 2 ή/και 2,5 ώρες. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της φρουκτόζης και γλυκόζης φάνηκε ότι η απόδοση της εκχύλισης έφθασε σε ένα πλατό στις 2 ώρες, ενώ η μέγιστη αποδόση της εκχύλισης τόσο της σακχαρόζης όσο και της μαλτόζης επετεύχθη μετά από την χρήση υπερήχων για 2,5 ώρες.

Συνοψίζοντας, αναφορικά με τον διαλύτη εκχύλισης παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση του νερού σε σχέση με τους υπόλοιπους διαλύτες, για όλα τα εκχυλισμένα σάκχαρα. Σχετικά με το χρόνο εκχύλισης, υπήρξε στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των χρόνων εκχύλισης 0, 0.5, 1 και 2 & 2.5 ωρών. Αξιολογώντας τα ληφθέντα αποτελέσματα, ως βέλτιστη μέθοδος παραλαβής επιλέχθηκε η χρήση του μείγματος νερού-αιθανόλης σε αναλογία 8:2 ως εκχυλιστικού μέσου και η εκχύλιση με υπερήχους για 2.5 ώρες.

Πίνακας 7.2: Περιεκτικότητα (%) απλών σακχάρων της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας ως συνάρτηση της μεθόδου και χρόνου εκχύλισης και εκχυλιστικού μέσου.

	Φρουκτόζη	Γλυκόζη	Σακχαρόζη	Μαλτόζη
Μέθοδος εκχύλισης				
Υπέρηχοι	33.17±0.38 ^a	33.96±0.17 ^a	0.50±0.01 ^a	0.71±0.00 ^a
Εκχύλιση εν θερμώ	33.11±0.15 ^a	33.53±0.23 ^a	0.50±0.01 ^a	0.71±0.01 ^a
Εκχυλιστικό μέσο				
H₂O	32.73±0.08 ^{ab}	32.97±0.20 ^a	0.25±0.01 ^a	0.56±0.00 ^a
CH₃OH/H₂O (1:1)	32.78±0.01 ^{ab}	32.93±0.07 ^a	0.36±0.00 ^b	0.68±0.01 ^b
CH₃OH/H₂O (4:1)	32.05±0.36 ^a	32.84±0.25 ^a	0.39±0.08 ^{bc}	0.69±0.01 ^b
CH₃CH₂OH/H₂O (1:1)	32.20±0.33 ^a	33.07±0.06 ^a	0.38±0.00 ^b	0.69±0.00 ^b
CH₃CH₂OH/H₂O (4:1)	32.21±0.14 ^b	33.00±0.04 ^b	0.44±0.00 ^c	0.69±0.00 ^b
Χρόνος εκχύλισης (h)				
0	32.21±0.14 ^a	33.00±0.04 ^a	0.44±0.00 ^a	0.69±0.00 ^a
½	32.27±0.04 ^a	32.95±0.30 ^a	0.43±0.01 ^a	0.69±0.00 ^a
1	32.35±0.08 ^a	32.61±0.02 ^a	0.45±0.00 ^a	0.68±0.01 ^a
2	32.99±0.27 ^b	34.06±0.26 ^b	0.44±0.01 ^a	0.70±0.01 ^{ab}
2½	33.20±0.29 ^b	33.66±0.01 ^b	0.50±0.01 ^b	0.72±0.00 ^b

Για κάθε αξιολογούμενη παράμετρο, οι τιμές στην ίδια στήλη με διαφορετικά πεζά γράμματα ως εκθέτη υποδεικνύουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

7.1.2.2 Επικύρωση της αναπτυχθείσας μεθόδου HPLC για την ανάλυση των δομικών σακχάρων

Η διαχωριστικότητα των γειτονικών κορυφών των υπό ανάλυση σακχάρων βρέθηκε να είναι ίση με 1,75, 3,50 και 3,12 μεταξύ των κορυφών 1 (γλυκόζη) και 2 (φρουκτόζη), 2 και 3 (σακχαρόζη) και 3 και 4 (μαλτόζη) αντίστοιχα, συμπεραίνοντας ότι με τις χρωματογραφικές συνθήκες που επιλέχθηκαν επιτυγχάνεται πολύ ικανοποιητικός διαχωρισμός των σακχάρων. Επιπλέον, εκτιμήθηκε τόσο η γραμμικότητα της μεθόδου ανάλυσης όσο και τα όρια ανίχνευσης (LOD) και

ποσοτικοποίησης (LOQ). Η εξίσωση της ευθείας βαθμονόμησης, στα επτά επίπεδα συγκέντρωσης των πρότυπων μειγμάτων σακχάρων (10, 20, 30, 40, 50, 60 και 80 mg/mL φρουκτόζη και γλυκόζη και 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 και 0.8 mg/mL σακχαρόζη και μαλτόζη, αντιστοίχως) καθώς και τα LOD, LOQ και οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (R^2) παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.3.

Πίνακας 7.3: Καμπύλες αναφοράς των υπό ανάλυση σακχάρων και όρια ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ).

Σάκχαρο	Εξίσωση ευθείας βαθμονόμησης	LOD	LOQ	R^2
Φρουκτόζη	$y = 84643.4 \cdot x + 54163.3$	135.27	409.92	0.9998
Γλυκόζη	$y = 85513.4 \cdot x + 12025.4$	186.66	565.65	0.9996
Σακχαρόζη	$y = 163096.4 \cdot x - 611.8$	6.89	20.91	0.9990
Μαλτόζη	$y = 61254.7 \cdot x + 33.7$	6.23	18.89	0.9998

Οι συντελεστές συσχέτισης για κάθε εξίσωση βαθμονόμησης βρέθηκαν να είναι μεγαλύτεροι από 0.999 σε κάθε περίπτωση, αποδεικνύοντας ότι οι καμπύλες αναφοράς είχαν άριστη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα. Συγκρίνοντας τις προκύπτουσες τιμές των LOD και LOQ με εκείνες προηγούμενων μελετών για την φρουκτόζη και την γλυκόζη (Chinicci et al., 2005, Zielinski et al., 2014) αλλά και την σακχαρόζη (Chavez-Servin et al., 2004; Barreira et al., 2010), αναδεικνύεται η υψηλή ευαισθησία της μεθόδου που αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη μας. Η % σχετική τυπική απόκλιση (RSD%) της επαναληψιμότητας και της ενδιάμεσης πιστότητας για τον χρόνο κατακράτησης (RT) κυμάνθηκε από 0.08 έως 0.40% και 0.11 έως 0.37%, στα επτά επίπεδα συγκέντρωσης του πρότυπου μίγματος αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, η επαναληψιμότητα και η ενδιάμεση πιστότητα των εμβαδών των χρωματογραφικών κορυφών βρέθηκαν να κυμαίνονται από 0.07 έως 2.14% και 0.17 έως 2.67%, αντιστοίχως (Πίνακας 7.4).

Πίνακας 7.4: Επαναληψιμότητα και ενδιάμεση πιστότητα των πρότυπων διαλυμάτων σακχάρων εκφρασμένες ως % σχετική τυπική απόκλιση (RSD%).

Πρότυπο διάλυμα	Φρουκτόζη		Γλυκόζη		Σακχαρόζη		Μαλτόζη	
	RT	PA	RT	PA	RT	PA	RT	PA
Επαναληψιμότητα								
Σ1	0.10	0.14	0.08	0.16	0.09	2.02	0.13	2.14
Σ2	0.29	0.07	0.25	0.10	0.18	0.95	0.14	1.28
Σ3	0.16	0.10	0.13	0.08	0.11	0.85	0.13	0.38
Σ4	0.13	0.17	0.12	0.12	0.16	0.79	0.20	0.72
Σ5	0.14	0.07	0.19	0.11	0.27	0.35	0.33	0.56
Σ6	0.21	0.14	0.25	0.14	0.33	0.44	0.40	0.50
Σ7	0.16	0.21	0.18	0.25	0.28	0.20	0.33	0.31
Ενδιάμεση Πιστότητα								
Σ1	0.16	0.39	0.18	0.54	0.16	2.07	0.18	1.82
Σ2	0.28	0.26	0.27	0.98	0.20	1.18	0.16	2.67
Σ3	0.15	0.51	0.17	0.65	0.15	1.01	0.16	1.18
Σ4	0.11	0.45	0.12	0.64	0.14	1.42	0.19	1.04
Σ5	0.18	0.22	0.22	0.39	0.28	0.59	0.34	0.69
Σ6	0.20	0.27	0.23	0.43	0.30	0.50	0.37	0.98
Σ7	0.15	0.43	0.17	0.87	0.25	0.17	0.31	0.46

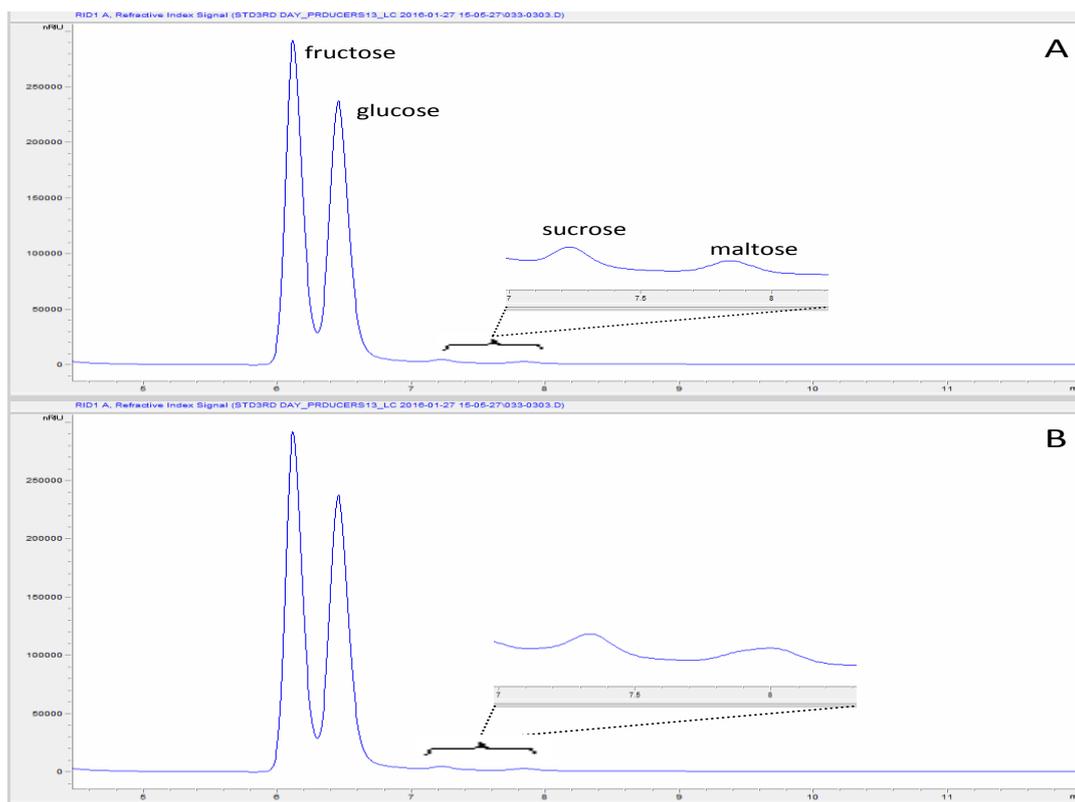
όπου: RT: Χρόνος κατακράτησης; PA: εμβαδόν χρωματογραφικής κορυφής, Σ1-Σ7: Πρότυπα διαλύματα σακχάρων.

Σύμφωνα με το AOAC International (Taverniers, De Loose & Van Bockstaele, 2004), η αποδεκτή τιμή του RSD% ανεξαρτήτως της μεθόδου, της αναλυόμενης ουσίας και των πιθανών παρεμποδίσεων της μήτρας., κυμαίνεται από 2.7 έως 3.7% σε επίπεδα συγκέντρωσης αναλυτών 0.1-10 %, υποδεικνύοντας ότι οι παραπάνω τιμές είναι

εντός των αποδεκτών ορίων. Παρόμοια αποτελέσματα σχετικά με τον χρόνο κατακράτησης αναφέρθηκαν από τους Zielinski et al. (2014) ενώ υψηλότερη RSD% της επαναληψιμότητας βρέθηκε από τους Duarte-Delgado et al. (2015). Επιπλέον, αξιολογήθηκε η ανάκτηση προκειμένου να καθοριστεί η ακρίβεια της επιλεχθείσας μεθόδου. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε η προσθήκη πρότυπου μείγματος σε τρία γνωστά επίπεδα συγκέντρωσης (χαμηλό, μεσαίο και υψηλό) σε δείγματα κορινθιακής σταφίδας. Η ανάκτηση κυμάνθηκε από 97.99 έως 101.99% σε όλες τις περιπτώσεις των σακχάρων και των διαφορετικών επιπέδων συγκέντρωσης. Ειδικότερα, η ανάκτηση για τα τρία επίπεδα συγκεντρώσεων πρότυπων διαλυμάτων (Σ2, Σ4 και Σ6) βρέθηκε αντίστοιχα ίση με 101.22, 98.09 και 98.04% για τη φρουκτόζη, 101.99, 98.61 και 98.15% για τη γλυκόζη, 100.85, 100.26 και 100.19% για τη σακχαρόζη και 99.25, 98.51 και 97.99% για τη μαλτόζη. Οι χαμηλότερες ανακτήσεις παρατηρήθηκαν στην περίπτωση της προσθήκης του πρότυπου μείγματος με την υψηλότερη συγκέντρωση. Γενικότερα, η αύξηση του επιπέδου συγκέντρωσης των πρότυπων σακχάρων είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της ανάκτησης, υποδεικνύοντας την ανεπαρκή εκχύλιση των σακχάρων από τα δείγματα της σταφίδας. Σε αντίστοιχη μελέτη των Duarte-Delgado et al. (2015), βρέθηκε ότι η φρουκτόζη παρουσίασε την χαμηλότερη ανάκτηση σε σύγκριση με τα υπόλοιπα σάκχαρα. Όλες οι ανακτήσεις ήταν εντός των αποδεκτών ορίων που περιγράφονται από το AOAC's Peer Verified Method Program (PVMP) (Taverniers et al., 2004).

7.1.2.3 Ανάλυση των δομικών σακχάρων με χρήση της επικυρωμένης μεθόδου HPLC

Η περιεκτικότητα (%) σε απλά σάκχαρα της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας αξιολογήθηκε συναρτήσει του έτους συγκομιδής και του υψόμετρου της καλλιεργούμενης έκτασης για τρία συναπτά έτη. Ένα τυπικό χρωματογράφημα HPLC του πρότυπου διαλύματος σακχάρων (Α) και του εκχυλίσματος της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας δίνεται στην Εικόνα 7.1.



Εικόνα 7.1: Χρωματογράφημα πρότυπου μίγματος σακχάρων (Α) και εκχυλίσματος σταφίδας (Β) όπου διακρίνονται οι κορυφές των σακχάρων φρουκτόζη, γλυκόζη, σακχαρόζη και μαλτόζη σε αντίστοιχη σειρά.

Η συνολική περιεκτικότητα (%) σε απλά σάκχαρα (Πίνακας 7.5), κατά την ανάλυση των διαφορετικών δειγμάτων σταφίδας, διακυμάνθηκε από 64.0 ± 1.0 μέχρι 67.0 ± 2.0 . Οι τιμές αυτές είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα πρόσφατης σχετικής έρευνας όπου μελετήθηκαν άλλα είδη σταφίδας (Ghraiiri et al., 2013). Η μέση εκατοστιαία περιεκτικότητα σε φρουκτόζη, γλυκόζη, σακχαρόζη και μαλτόζη βρέθηκε να είναι ίση με $33.0 \pm 1.0\%$, $32.5 \pm 0.6\%$, $0.40 \pm 0.04\%$, $0.72 \pm 0.07\%$ and $66.0 \pm 2.0\%$ αντιστοίχως.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.5, η γλυκόζη και η φρουκτόζη είναι τα κυρίαρχα σάκχαρα στη μαύρη Κορινθιακή σταφίδα σε σχεδόν ίσες ποσότητες, ενώ η σακχαρόζη και η μαλτόζη περιέχονται σε σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Σε αντίστοιχη μελέτη των Li et al. (2002) αναφορικά με την σύσταση της σταφίδας (raisins) σε σάκχαρα, βρέθηκε επίσης ότι τα απλά σάκχαρα της συγκεκριμένης ποικιλίας αποτελούν η φρουκτόζη, η γλυκόζη, η σακχαρόζη και η μαλτόζη.

Πίνακας 7.5: Περιεκτικότητα σε απλά σάκχαρα (g/100g) συναρτήσει του έτους συγκομιδής (σοδειάς) και υψόμετρου καλλιέργειας.

		Φρουκτόζη	Γλυκόζη	Σακχαρόζη	Μαλτόζη	Φρουκτόζη / Γλυκόζη	Σάκχαρα
Σοδειά	2013	32.7±0.3 ^A	32.9±0.7 ^A	0.43±0.01 ^A	0.66±0.05 ^A	1.00±0.03 ^A	67±1 ^A
	2014	33.5±0.6 ^A	32.7±0.7 ^{AB}	0.36±0.01 ^B	0.73±0.02 ^B	1.03±0.02 ^B	67±1 ^B
	2015	31.5±0.8 ^B	31.8±0.6 ^B	0.40±0.01 ^A	0.76±0.08 ^C	0.99±0.02 ^A	64±1 ^C
Υψόμετρο	Χαμηλό	32.1±0.9 ^a	32.00±0.09 ^a	0.41±0.04 ^a	0.76±0.05 ^a	1.02±0.03 ^a	65±1 ^a
	Ημι- υψηλό	33.2±0.8 ^b	32.8±0.6 ^b	0.39±0.04 ^a	0.71±0.09 ^b	1.02±0.03 ^{ab}	67±2 ^b
	Υψηλό	32±1 ^{ab}	33±1 ^b	0.39±0.04 ^a	0.68±0.03 ^b	1.00±0.02 ^b	66±3 ^a
	Σύνολο	33±1.	32.5±0.6	0.40±0.04	0.72±0.07	1.00±0.03	66±2

Τιμές στην ίδια στήλη με διαφορετικά κεφαλαία γράμματα εκθέτη δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των σοδειών σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Τιμές στην ίδια στήλη με διαφορετικά πεζά γράμματα εκθέτη δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ καλλιεργειών με διαφορετικό υψόμετρο περιοχή σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

Οι τιμές που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος των τριών διαδοχικών εσοδειών (2013-2015).

Επιπλέον, οι Simsek et al. (2004) και οι Ghrairi et al. (2013) διαπίστωσαν ότι η φρουκτόζη και η γλυκόζη είναι τα κύρια σάκχαρα άλλης ποικιλίας σταφίδας, ενώ επιπρόσθετα ανιχνεύτηκε και σακχαρόζη. Οι τιμές της παρούσας μελέτης αναφορικά με τη συνολική περιεκτικότητα σε φρουκτόζη και γλυκόζη είναι παρόμοιες με εκείνες που αναφέρονται από τους Simsek et al. (2004) και Ghrairi et al. (2013) και χαμηλότερες από αυτές που περιγράφονται στη μελέτη των Li et al. (2002). Σημαντικές διαφορές τόσο στην περιεκτικότητα κάθε απλού σακχάρου μεμονωμένα όσο και στην συνολική περιεκτικότητα των απλών σακχάρων παρατηρήθηκαν μεταξύ των διαφορετικών εσοδειών ($p < 0,05$). Η συνολική περιεκτικότητα σε σάκχαρα βρέθηκε ότι ήταν σημαντικά μεγαλύτερη το 2014 και χαμηλότερη το 2015. Επιπλέον, η σοδειά 2015 παρουσίασε τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε φρουκτόζη και γλυκόζη,

με αποτέλεσμα η συγκεκριμένη σοδειά να χαρακτηρίζεται από τη χαμηλότερη συνολική περιεκτικότητα σε σάκχαρα. Το ίδιο έτος συγκομιδής, η μαλτόζη παρουσίασε την υψηλότερη περιεκτικότητα της, μεταξύ των 3 σοδειών. Η σοδειά 2013 εμφάνισε την υψηλότερη περιεκτικότητα σε γλυκόζη και σακχαρόζη και τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε μαλτόζη. Η αναλογία φρουκτόζης προς γλυκόζη ήταν υψηλότερη το έτος συγκομιδής 2014, ωστόσο σε όλες σχεδόν τις σοδειές βρέθηκε ότι ισούται περίπου με την μονάδα. Σύμφωνα με τους Dai et al. (2011), οι περισσότερες *Vitis Vinifera* ποικιλίες περιέχουν ίσες ποσότητες γλυκόζης και φρουκτόζης. Οι διαφορές στη συνολική περιεκτικότητα σε σάκχαρα της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας κατά τη διάρκεια των τριών διαδοχικών ετών καλλιέργειας μπορούν να αποδοθούν στη μεταβλητότητα των περιβαλλοντικών συνθηκών, δηλαδή σε κλιματικούς παράγοντες. Έχει αναφερθεί ότι, μεταξύ άλλων παραγόντων, η θερμοκρασία, η έκθεση στον ήλιο και η διαθεσιμότητα ύδατος είχαν σημαντική επίδραση στην περιεκτικότητα σε σάκχαρα, στην περίπτωση ποικιλίας μούρων (berries) (Van Leeuwen et al., 2009). Η σοδειά 2015 χαρακτηρίστηκε από υψηλότερες τιμές βροχοπτώσεων και χαμηλότερες μέσες θερμοκρασίες (Πίνακας 7.6) σε σύγκριση με τα άλλα έτη συγκομιδής. Είναι γνωστό, ότι κάτω από συνθήκες αυξημένης διαθεσιμότητας νερού, η περιεκτικότητα σε σάκχαρα μπορεί να μειωθεί ως αποτέλεσμα της αυξημένης ανάπτυξης του φυτού (Bradvo et al., 1985) ή αραίωσης της υφιστάμενης περιεκτικότητας σε σάκχαρα (Esteban et al., 2001). Έχει αναφερθεί σε προγενέστερη μελέτη των Ferrer et al. (2014) ότι η περίσσεια νερού συντέλεσε στην μείωση της περιεκτικότητας σε σάκχαρα, σε καλλιέργειες της αμπέλου *Vitis Vinifera* L. Επιπρόσθετα, η βέλτιστη θερμοκρασία (25-30°C), η οποία είναι απαραίτητη για τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα της αμπέλου, εξαρτάται άμεσα από την ηλιακή ακτινοβολία (Hunter & Bonnardot, 2011).

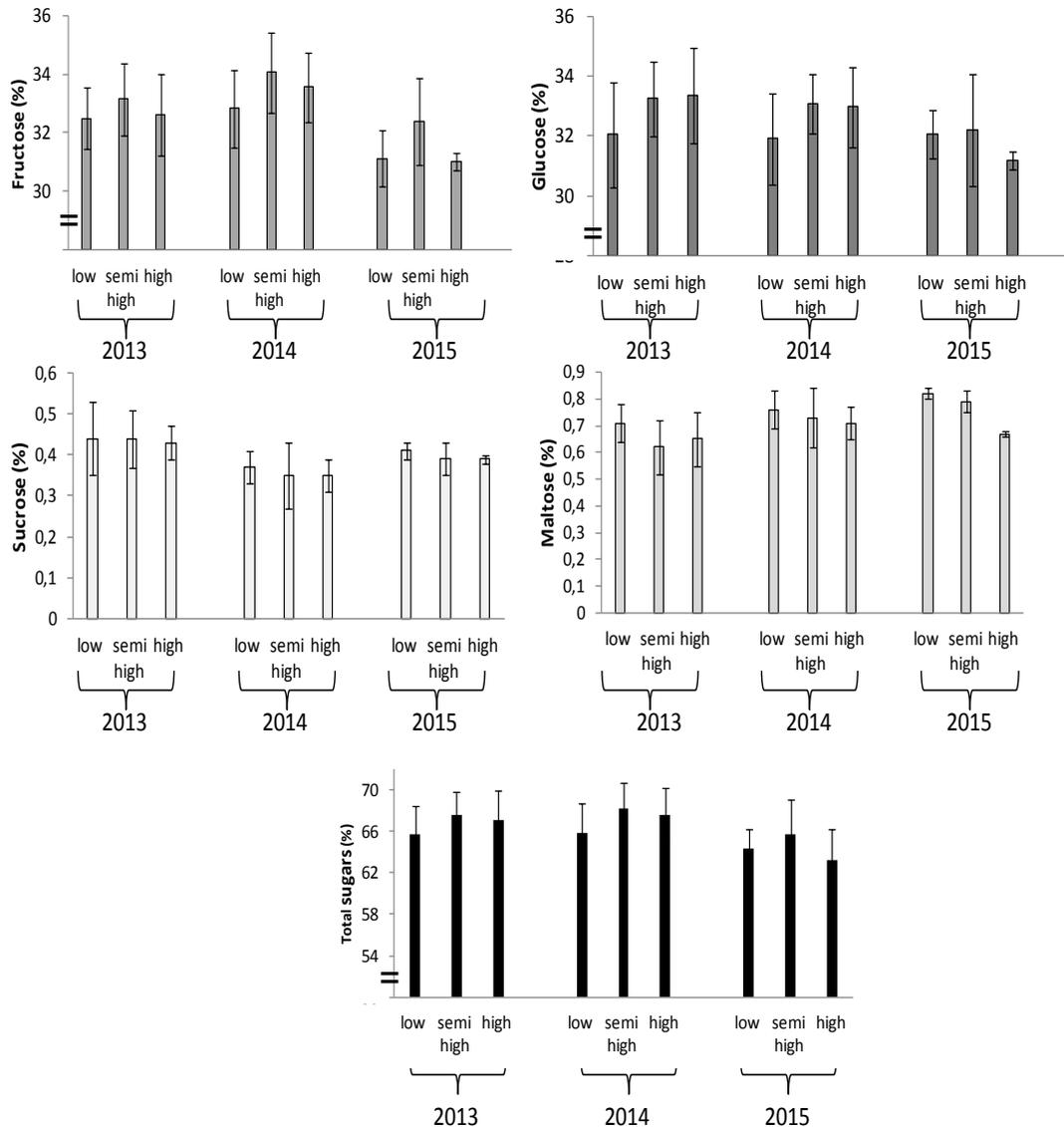
Πίνακας 7.6: Κλιματικές συνθήκες στις περιοχές καλλιέργειας των δειγμάτων της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας κατά τη διάρκεια των τριών διαδοχικών καλλιεργητικών ετών.

Έτος	Καλλιέργεια	Υψόμετρο	Θ_{\min}	$M.\Theta_{\min}$	Θ_{\max}	$M.\Theta_{\max}$	$M.\Theta$	Βροχόπτωση
συγκομιδής		(m)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(mm)
2013	Χαμηλή	0-150	4.6	13±7	37.8	30±7	21±7	208
	Ημι-υψηλή	150-450	3.7	12±7	36.3	31±6	22±6	266
	Ψηλή	450-900	-2.9	4±5	35.5	28±6	16±6	520
	Συλλογή	0-900	-2.9	9±7	37.8	29±6	19±7	331
2014	Χαμηλή	0-150	6.3	13±6	34.7	28±6	21±6	198
	Ημι-υψηλή	150-450	7.1	12±5	37.6	30±6	21±5	299
	Ψηλή	450-900	-2.4	5±5	35.6	27±6	16±5	347
	Συλλογή	0-900	-2.4	9±7	37.6	28±6	18±6	281
2015	Χαμηλή	0-150	2.4	13±7	38.3	29±8	20±7	259
	Ημι-υψηλή	150-450	6.3	16±7	32.6	23±8	19±7	318
	Ψηλή	450-900	-5.9	6±6	33.1	23±8	14±6	456
	Συλλογή	0-900	-5.9	10±8	38.3	25±8	17±7	344

Όπου: Θ_{\min} : ελάχιστη θερμοκρασία, Θ_{\max} : μέγιστη θερμοκρασία, $M.\Theta_{\min}$: μέση ελάχιστη θερμοκρασία, $M.\Theta_{\max}$: μέση μέγιστη θερμοκρασία, $M.\Theta$: μέση θερμοκρασία, Βροχόπτωση: μέση βροχόπτωση. Τα δεδομένα αποτελούν τον μέσο όρο για την καλλιεργητική περίοδο από Φεβρουάριο έως Αύγουστο. Πηγή: www.meteo.gr/meteosearch (15 Απριλίου 2016).

Στο διάγραμμα 7.1 παριστάνεται η περιεκτικότητα σε σάκχαρα της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας συναρτήσει του υψόμετρου της καλλιεργούμενης έκτασης για κάθε έτος συγκομιδής. Όπως προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα, η περιεκτικότητα σε φρουκτόζη βρέθηκε υψηλότερη στις καλλιεργητικές περιοχές με ημι-υψηλό υψόμετρο, ενώ οι περιοχές αυτές παρουσίασαν επίσης την υψηλότερη συνολική περιεκτικότητα σε σάκχαρα. Οι περιοχές χαμηλού υψόμετρου παρουσίασαν τις χαμηλότερες τιμές περιεκτικότητας σε γλυκόζη και τις υψηλότερες τιμές σε μαλτόζη. Η περιεκτικότητα σε σακχαρόζη δεν φαίνεται να επηρεάστηκε από το υψόμετρο, ενώ η περιεκτικότητα σε γλυκόζη και μαλτόζη δεν διέφερε μεταξύ των

δειγμάτων από περιοχές με ημι-υψηλό και ψηλό υψόμετρο. Επιπλέον, οι σταφίδες που καλλιεργήθηκαν σε περιοχές με χαμηλό και υψηλό υψόμετρο βρέθηκε ότι είχαν παρόμοια περιεκτικότητα σε φρουκτόζη.



Διάγραμμα 7.1: Διακυμάνσεις της περιεκτικότητας σε απλά σάκχαρα ανά έτος συγκομιδής συναρτήσει του υψομέτρου καλλιέργειας.

Εκτιμώντας συνολικά τα ληφθέντα αποτελέσματα, φαίνεται ότι ενώ παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές διαφορές στην περιεκτικότητα των σακχάρων στα δείγματα από καλλιεργούμενες εκτάσεις με διαφορετικό υψόμετρο, αυτές οι διαφορές δεν είναι ουσιαστικές. Αυτό υποστηρίζεται περαιτέρω από το γεγονός ότι, όταν τα δεδομένα αυτά ερμηνεύθηκαν συναρτήσει του έτους συγκομιδής (Πίνακας 7.5), οι προαναφερθείσες τάσεις παρουσίασαν ορισμένες παραλλαγές. Συνεπώς, θα

μπορούσε να υποθεθεί ότι από τα ευρήματα της παρούσας μελέτης δεν έχει αποδειχθεί μία σαφής επίδραση του υψόμετρου της καλλιεργητικής έκτασης στην περιεκτικότητα της σταφίδας σε σάκχαρα. Οι Crespo et al. (2010) μελέτησαν την περιεκτικότητα σε σάκχαρα σε δείγματα φραουλών που καλλιεργήθηκαν σε διαφορετικά υψόμετρα (480 έως 1060 μ.) και ανέφεραν ότι παρατήρησαν μία σημαντική επίδραση του υψομέτρου, στηριζόμενοι στα δεδομένα ενός έτους συγκομιδής. Οι τιμές της περιεχόμενης φρουκτόζης, γλυκόζης και σακχαρόζης σε δείγματα μούρων *Fragaria vesca* αναφέρεται ότι επηρεάστηκαν σημαντικά από το υψόμετρο της καλλιεργούμενης έκτασης (657 έναντι 911 μ.), δεδομένου ότι βρέθηκαν να είναι μεγαλύτερες στις εκτάσεις με υψηλότερα υψόμετρα (Doumett et al., 2011). Περαιτέρω, οι Zheng et al. (2011) διαπίστωσαν ότι υπήρξε μια ασθενής αρνητική συσχέτιση μεταξύ του υψομέτρου και της φρουκτόζης, γλυκόζης και της συνολικής περιεκτικότητας σε σάκχαρα στην περίπτωση του αγριόχορτου *Hipporhaë rhamnoides* ssp. *Sinensis*. Ωστόσο, δεν αναφέρθηκαν σημαντικές διαφορές, όσον αφορά την περιεκτικότητα σε σάκχαρα, σε δείγματα από καλλιεργητικές εκτάσεις με υψόμετρα μικρότερα των 1000 m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας, για τρία συνεχή έτη συγκομιδής. Τέλος, το υψόμετρο (327 έως 800 μ.) δεν φάνηκε να έχει καμία επίδραση στα επίπεδα της γλυκόζης, φρουκτόζης και σακχαρόζης σε δείγματα σύκων (Trad et al., 2013). Βιβλιογραφικά, η επίδραση του υψομέτρου της καλλιεργούμενης έκτασης στα μακροσυστατικά των γεωργικών προϊόντων έχει αξιολογηθεί ως επί το πλείστον σε νωπά προϊόντα. Στην παρούσα μελέτη, η οποία επικεντρώθηκε στην διερεύνηση της σύστασης της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το προϊόν αυτό υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία μετά τη συγκομιδή, όπως π.χ. την ξήρανση. Η διεργασία της ξήρανσης μπορεί να επηρεάσει το περιεχόμενο των θρεπτικών συστατικών του τελικού προϊόντος μέσω της αντίδρασης Maillard ή άλλων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, παρά το γεγονός ότι αποτελεί μια διαδικασία που πραγματοποιήθηκε με τον ίδιο τρόπο για όλα τα δείγματα σταφίδας που αξιολογήθηκαν.

7.1.2.4 Διερεύνηση της μεθόδου ξήρανσης στην περιεκτικότητα των σακχάρων

Η απλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα (%) των δειγμάτων σταφίδας επί ξηρού βάρους προσδιορίστηκε επί τρία συναπτά έτη συγκομιδής σε σχέση με την επίδραση της μεθόδου ξήρανσης (ξήρανση με έκθεση στον ήλιο ή ξήρανση υπό σκιά). Η μέση περιεκτικότητα σε υγρασία βρέθηκε ότι ήταν 14.04 ± 1.51 για τις αποξηραμένες στον ήλιο σταφίδες και 16.32 ± 2.49 για τις σταφίδες που είχαν ξηραθεί σε σκιά, ενώ κυμάνθηκε από 11.28 έως 17.76% και 11.95 έως 20.92%, αντιστοίχως. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης της περιεκτικότητας σε σάκχαρα που παρουσιάζονται στον πίνακα 7.7, έδειξαν ότι η γλυκόζη και η φρουκτόζη, σε σχεδόν ίσες ποσότητες, είναι τα μείζονα απλά σάκχαρα που υπάρχουν στην κορινθιακή σταφίδα. Τα σάκχαρα δημιουργούνται κυρίως στο σταφύλι ως σακχαρόζη λόγω της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας, η οποία αργότερα αποικοδομείται σε εξόζες, δηλ. γλυκόζη και φρουκτόζη. Η περιεκτικότητα σε σάκχαρα αυξάνεται κατά την ανάπτυξη και την ωρίμανση της σταφίδας (Davies & Robinson, 1996) όπου στην αρχή υπερτερεί η γλυκόζη έναντι της φρουκτόζης ενώ μετέπειτα κατά την ωρίμανση επέρχεται η εξίσωση των δύο συγκεντρώσεων. Όπως προκύπτει από τα προαναφερθέντα αποτελέσματα καθώς και από αυτά που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.7, εκτός από τη γλυκόζη και τη φρουκτόζη, η σταφίδα περιέχει επίσης σακχαρόζη και μαλτόζη, σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις αντίστοιχα με τα ευρήματα της σχετικής προγενέστερης μελέτης των Li et al. (2002).

Πίνακας 7.7: Μέση τιμή της περιεκτικότητας (% σε ξηρή βάση) σε απλά σάκχαρα της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας συναρτήσει του έτους συγκομιδής και της μεθόδου ξήρανσης.

		Φρουκτόζη	Γλυκόζη	Σακχαρόζη	Μαλτόζη	Σύνολο
Ήλιος	2013	38.21 ± 1.60^a	38.19 ± 2.16^a	0.49 ± 0.06^{ab}	0.77 ± 0.12^{ab}	77.67 ± 3.62^a
	2014	38.61 ± 1.54^a	37.52 ± 1.65^{abc}	0.41 ± 0.06^c	0.85 ± 0.10^{bc}	77.39 ± 3.16^a
	2015	36.39 ± 1.33^b	36.78 ± 1.34^{bc}	0.44 ± 0.03^b	0.86 ± 0.06^c	74.46 ± 2.57^b
	Σύνολο	38.00 ± 1.54^A	37.52 ± 1.74^A	0.43 ± 0.08^A	0.81 ± 0.11^A	76.76 ± 3.17^A

		Φρουκτόζη	Γλυκόζη	Σακχαρόζη	Μαλτόζη	Σύνολο
Σκιά	2013	38.35±1.64 ^a	37.56±2.46 ^{ab}	0.51±0.09 ^a	0.82±0.10 ^{abc}	77.24±3.93 ^a
	2014	38.41±0.91 ^a	38.26±1.72 ^a	0.39±0.10 ^c	0.74±0.08 ^a	77.81±2.36 ^a
	2015	36.45±1.96 ^b	36.16±2.24 ^c	0.45±0.03 ^b	0.83±0.05 ^{bc}	73.88±4.00 ^b
	Σύνολο	37.72±1.73 ^A	37.41±2.23 ^A	0.43±0.09 ^A	0.78±0.09 ^A	76.35±3.72 ^A

Τιμές στην ίδια στήλη με διαφορετικά μικρά πεζά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών σοδειών σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Τιμές στην ίδια στήλη με διαφορετικά κεφαλαία γράμματα δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών μεθόδων ξήρανσης, για τα τρία συναπτά έτη συγκόμιδης, σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

Οι σταφίδες που συλλέχθηκαν κατά τα καλλιεργητικά έτη 2013 και 2014 είχαν παρόμοια συνολική περιεκτικότητα σε σάκχαρα, ανεξάρτητα από τη μέθοδο ξήρανσης, ενώ σημαντικά χαμηλότερες τιμές ελήφθησαν το 2015. Έχει προαναφερθεί ότι η μεταβλητότητα των κλιματικών παραμέτρων (όπως η θερμοκρασία, η ηλιακή ακτινοβολία, η διαθεσιμότητα του νερού, κ.ά.) αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα που καθορίζει τη σύσταση και συνεπώς και την περιεκτικότητα του προϊόντος σε σάκχαρα (Van Leeuwen et al., 2009). Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε κάθε μεμονωμένο σάκχαρο, παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών μεθόδων ξήρανσης και του έτους συγκομιδής, αλλά δεν υποδηλώνουν κάποια φυσική σημασία. Από τα ληφθέντα αποτελέσματα, δεν αποδεικνύεται σαφής επίδραση της μεθόδου ξήρανσης, καθώς δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στις μέσες τιμές της περιεκτικότητας σε σάκχαρα τόσο μεμονωμένα όσο και συνολικά, σε τρία διαδοχικά καλλιεργητικά έτη, μεταξύ της διαφορετικής μεθόδου ξήρανσης ($p < 0,05$). Φαίνεται ότι οι αποικοδομητικές αντιδράσεις, όπως η Maillard, είτε δεν πραγματοποιούνται κατά την ξήρανση της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας είτε λαμβάνουν χώρα κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες που δεν ευνοούν την περαιτέρω μεταβολή της σύστασης της.

7.2 Μελέτη των μεταβολών στις φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων πάστας από μαύρη Κορινθιακή σταφίδα

Η μελέτη της μεταβολής των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της σταφιδόπαστας επικεντρώθηκε στον προσδιορισμό της υγρασίας και της ενεργότητας νερού (a_w),

καθώς και στην αξιολόγηση των χρωματικών παραμέτρων L^* , a^* και b^* των δειγμάτων σταφιδόπαστας, κατά την αποθήκευση. Είναι γνωστό ότι τόσο η περιεχόμενη υγρασία όσο και η ενεργότητα νερού ενός τροφίμου καθορίζουν τον ρυθμό της ποιοτικής υποβάθμισης και της μικροβιακής αλλοίωσης που αυτό υφίσταται (Singh & Cadwallader, 2004). Ειδικότερα, στα αποξηραμένα τρόφιμα ή τρόφιμα χαμηλής υγρασίας, η διατήρηση της ενεργότητας νερού σε χαμηλές τιμές (<0.6) εξασφαλίζει την μακρά διατηρησιμότητά τους (Taoukis et al., 1988). Συγκεκριμένα διερευνήθηκε η μεταβολή της υγρασίας ($X(\%)$) σε υγρή βάση, της ενεργότητας νερού (a_w) και των χρωματικών παραμέτρων των δειγμάτων σταφιδόπαστας, συναρτήσει του χρόνου & της θερμοκρασίας αποθήκευσης, καθώς και της προσθήκης πλαστικοποιητή.

7.2.1 Μέτρηση της υγρασίας και ενεργότητας νερού

Οι αρχικές τιμές της υγρασίας και ενεργότητας νερού των παρασκευασθέντων δειγμάτων σταφιδόπαστας κυμάνθηκε από 12.29 έως 25.24% και 0.43 έως 0.71 αντιστοίχως. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7.8) παρουσιάζονται οι μεταβολές της υγρασίας, των διαφορετικών δειγμάτων σταφιδόπαστας, συναρτήσει της θερμοκρασίας, του χρόνου αποθήκευσης (0, 3, 7, 14, 21, 28, 35, 60, 90, 120 και 180 ημέρες) και της προσθήκης πλαστικοποιητή. Όπως προκύπτει από τον παρακάτω πίνακα οι μέσες τιμές της υγρασίας καθ' όλη τη διάρκεια αποθήκευσης των 180 ημερών, για τα δείγματα σταφιδόπαστας rcr15, rcr25, rcr35, crg5, crg10, crg15, crw5, crw10, crw15 και crwg15 βρέθηκαν ίσες με 12.81 ± 0.16 , 12.82 ± 0.16 , 12.69 ± 0.26 , 12.47 ± 0.19 , 12.41 ± 0.11 , 12.99 ± 0.21 , 16.55 ± 0.15 , 20.65 ± 0.19 , 25.28 ± 0.62 και 18.80 ± 0.24 , αντιστοίχως. Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης δεν έλαβε χώρα αξιοσημείωτη απώλεια της υγρασίας, δεδομένου ότι υπήρξαν σημαντικές αλλά πολύ μικρές διαφορές στις ληφθείσες τιμές για τους διαφορετικούς χρόνους αποθήκευσης, που δεν παρουσιάζουν κάποια φυσική σημασία. Ως εκ τούτου, θεωρείται ότι οποιαδήποτε μεταβολή στις παραμέτρους που θα αξιολογηθούν παρακάτω δεν οφείλεται στην ξήρανση του προϊόντος αλλά σε ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις ή δομικές αλλαγές που λαμβάνουν χώρα κατά την παρατεταμένη αποθήκευση του, όπως π.χ. η κρυστάλλωση των σακχάρων.

Επιπρόσθετα, αξιολογήθηκε η μεταβολή της ενεργότητας νερού των δειγμάτων κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και οι ληφθείσες πειραματικές τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.9. Όπως προκύπτει από τον σχετικό πίνακα, σε όλες τις περιπτώσεις των δειγμάτων, ανεξαρτήτως σύστασης και θερμοκρασίας αποθήκευσης σημειώθηκε μια σημαντική αύξηση της ενεργότητας νερού κατά την περίοδο της αποθήκευσης. Όπως προκύπτει από σχετικές μελέτες, η αύξηση της ενεργότητας νερού σε ξηρά τρόφιμα συνδέεται με την εξέλιξη του φαινομένου της κρυστάλλωσης των σακχάρων. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην αποβολή του νερού από το κρυσταλλικό πλέγμα, καθώς δεν δύναται να ενσωματωθεί σε αυτό και συνεπώς απελευθερώνεται προς τις εξωτερικές μοριακές στοιβάδες του τροφίμου (Miao & Roos, 2005a; Haque & Roos, 2004a; Kedward et al., 2000b; Jouppila & Roos, 1994b; Roos & Karel, 1992).

Πίνακας 7.8: Μεταβολή της υγρασίας (Χ(%)) των δειγμάτων σταφιδόπαστας, συναρτήσει του χρόνου και θερμοκρασίας αποθήκευσης και της προσθήκης πλαστικοποιητή.

Χρόνος αποθήκευσης (ημέρες) / Δείγμα						
	rcp15	rcp25	rcp35	cpg5	cpg10	cpg15
0	12.46±0.22 ^a	12.46±0.22 ^a	12.46±0.22 ^{abc}	12.29±0.04 ^a	12.41±0.14	12.93±0.05
3	12.80±0.17 ^{ab}	12.98±0.20 ^{bc}	13.00±0.08 ^d	12.77±0.07 ^d	12.48±0.31	12.90±0.26
7	12.83±0.06 ^{ab}	12.80±0.04 ^{abc}	12.71±0.03 ^{abcd}	12.33±0.16 ^a	12.43±0.28	12.95±0.06
14	12.88±0.02 ^{ab}	12.73±0.00 ^{ab}	12.77±0.06 ^{bcd}	12.48±0.03 ^{abc}	12.50±0.13	12.94±0.14
21	12.74±0.02 ^{ab}	12.74±0.17 ^{ab}	12.23±0.13 ^a	12.40±0.05 ^{ab}	12.54±0.02	13.21±0.03
28	12.72±0.03 ^{ab}	12.62±0.17 ^{ab}	12.81±0.15 ^{abcd}	12.66±0.05 ^{bcd}	12.50±0.04	13.46±0.03
35	13.12±0.19 ^b	12.94±0.09 ^{bc}	12.91±0.27 ^{cd}	12.29±0.20 ^a	12.14±0.01	12.89±0.31
60	12.79±0.21 ^{ab}	13.14±0.03 ^c	12.60±0.39 ^{abcd}	12.24±0.08 ^a	12.43±0.26	12.65±0.2
90	12.95±0.09 ^{ab}	12.83±0.12 ^{abc}	12.26±0.08 ^{ab}	12.37±0.03 ^a	12.40±0.01	13.15±0.10
120	12.79±0.20 ^{ab}	12.65±0.07 ^{ab}	12.82±0.10 ^{cd}	12.74±0.09 ^{cd}	12.30±0.08	12.96±0.17
180	12.78±0.18 ^{ab}	12.73±0.17 ^{ab}	12.73±0.17 ^{abcd}	12.55±0.08 ^{cd}	12.38±0.13	12.89±0.10
	cpw5	cpw10	cpw15	cpwg15		
0	16.54±0.13 ^{abc}	20.79±0.10 ^c	25.24±0.10 ^d	18.86±0.09		
3	16.65±0.33 ^{bc}	20.52±0.53 ^{abc}	25.46±0.11 ^d	18.97±0.29		
7	16.48±0.06 ^{abc}	20.86±0.12 ^c	25.15±0.14 ^{cd}	18.78±0.06		
14	16.69±0.05 ^{bc}	20.78±0.08 ^c	25.06±0.06 ^{bcd}	18.88±0.12		
21	16.29±0.11 ^{ab}	20.33±0.10 ^{ab}	24.40±0.12 ^a	18.65±0.12		
28	16.58±0.10 ^{abc}	20.74±0.08 ^{bc}	25.13±0.09 ^{cd}	19.33±0.06		
35	16.86±0.09 ^c	20.78±0.03 ^c	24.69±0.13 ^{ab}	18.61±0.02		
60	16.47±0.11 ^{abc}	20.75±0.24 ^c	24.81±0.24 ^{bc}	18.46±0.09		
90	16.55±0.13 ^{bc}	20.59±0.03 ^{abc}	26.26±0.06 ^e	18.73±0.14		
120	16.54±0.11 ^{abc}	20.66±0.05 ^{abc}	26.45±0.15 ^e	18.93±0.09		
180	16.38±0.33 ^a	20.31±0.16 ^a	25.38±0.38 ^e	18.61±0.07		

Τιμές στην ίδια στήλη με διαφορετικά πεζά γράμματα εκθέτη δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ διαφορετικών χρόνων αποθήκευσης σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

Πίνακας 7.9: Μεταβολή της ενεργότητας νερού (a_w) των δειγμάτων σταφιδόπαστας, συναρτήσει του χρόνου και θερμοκρασίας αποθήκευσης και της προσθήκης πλαστικοποιητή.

	Χρόνος αποθήκευσης (ημέρες) / Δείγμα					
	rcp15	rcp25	rcp35	cpg5	cpg10	cpg15
1	0.507±0.017 ^a	0.507±0.017 ^a	0.507±0.017 ^a	0.486±0.003 ^a	0.461±0.003 ^a	0.432±0.005 ^a
3	0.549±0.002 ^{bc}	0.542±0.006 ^b	0.541±0.003 ^{bcd}	0.516±0.002 ^c	0.484±0.004 ^{bc}	0.456±0.002 ^c
7	0.559±0.003 ^{bc}	0.550±0.003 ^{bcd}	0.531±0.004 ^b	0.502±0.002 ^b	0.477±0.005 ^b	0.444±0.001 ^b
14	0.544±0.004 ^b	0.547±0.007 ^{bc}	0.533±0.007 ^{bc}	0.512±0.003 ^c	0.490±0.005 ^{cd}	0.462±0.004 ^{cd}
21	0.565±0.004 ^c	0.566±0.004 ^{cd}	0.559±0.002 ^{de}	0.532±0.000 ^e	0.506±0.004 ^{ef}	0.474±0.001 ^{fg}
28	0.557±0.000 ^{bc}	0.565±0.005 ^{cd}	0.560±0.002 ^e	0.527±0.003 ^{de}	0.498±0.003 ^{de}	0.473±0.003 ^{efg}
35	0.556±0.001 ^{bc}	0.564±0.003 ^{cd}	0.555±0.002 ^{de}	0.527±0.002 ^{de}	0.497±0.002 ^{de}	0.471±0.001 ^{efg}
60	0.564±0.004 ^c	0.569±0.005 ^d	0.563±0.002 ^e	0.531±0.002 ^e	0.500±0.001 ^{ef}	0.474±0.001 ^{fg}
90	0.561±0.004 ^{bc}	0.562±0.003 ^{cd}	0.548±0.004 ^{bcd}	0.527±0.000 ^{de}	0.497±0.001 ^{de}	0.465±0.000 ^{de}
120	0.564±0.003 ^c	0.558±0.001 ^{bcd}	0.553±0.001 ^{cde}	0.524±0.003 ^d	0.498±0.003 ^{de}	0.466±0.003 ^{def}
180	0.563±0.000 ^{bc}	0.568±0.001 ^d	0.557±0.002 ^{de}	0.532±0.004 ^e	0.5110±0.003 ^f	0.475±0.004 ^g
	cpw5	cpw10	cpw15	cpwg15		
1	0.570±0.014 ^a	0.641±0.015 ^a	0.707±0.009 ^a	0.591±0.001 ^a		
3	0.605±0.002 ^b	0.666±0.001 ^b	0.719±0.001 ^{bc}	0.606±0.010 ^{bc}		
7	0.613±0.003 ^{bc}	0.671±0.001 ^{bc}	0.723±0.002 ^{bc}	0.598±0.002 ^{ab}		
14	0.614±0.004 ^{bc}	0.669±0.003 ^{bc}	0.717±0.004 ^b	0.606±0.002 ^{bc}		
21	0.625±0.003 ^{cd}	0.680±0.002 ^{cd}	0.723±0.000 ^{bc}	0.611±0.002 ^{cd}		
28	0.631±0.000 ^d	0.685±0.002 ^{de}	0.724±0.001 ^{bc}	0.612±0.001 ^{cd}		
35	0.630±0.000 ^d	0.689±0.002 ^{de}	0.723±0.01 ^{bc}	0.611±0.002 ^{cd}		
60	0.632±0.001 ^d	0.686±0.002 ^{de}	0.728±0.001 ^c	0.616±0.002 ^d		
90	0.631±0.001 ^d	0.696±0.001 ^e	0.747±0.001 ^d	0.619±0.002 ^d		
120	0.625±0.004 ^{cd}	0.694±0.001 ^{de}	0.748±0.004 ^d	0.618±0.002 ^d		
180	0.626±0.003 ^{cd}	0.694±0.001 ^{de}	0.748±0.004 ^d	0.618±0.001 ^d		

Τιμές στην ίδια στήλη με διαφορετικά πεζά γράμματα εκθέτη δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ διαφορετικών χρόνων αποθήκευσης σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

Όπως προαναφέρθηκε, κατά την αποθήκευση των δειγμάτων σταφιδόπαστας, δεν σημειώθηκε σημαντική μεταβολή στην υγρασία των δειγμάτων. Ωστόσο, παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική αύξηση της ενεργότητας νερού των δειγμάτων, το μέγεθος της οποίας ποικίλει ανάλογα με την θερμοκρασία αποθήκευσης και την προσθήκη πλαστικοποιητή. Το συμπέρασμα αυτό είναι πολύ σημαντικό καθώς αποδεικνύει ότι οι μεταβολές που υφίσταται η σταφιδόπαστα κατά την αποθήκευση είναι αποτέλεσμα κάποιας εσωτερικής διεργασίας, όπως η κρυστάλλωση, και δεν οφείλονται στην αλληλεπίδραση του τροφίμου με το περιβάλλον (μεταφορά υγρασίας από/προς το τρόφιμο). Αντίθετα με την προσδιοριζόμενη υγρασία, η

ενεργότητα νερού εμφανίζει μία σημαντική αύξηση από την τρίτη μέρα αποθήκευσης, ενώ περαιτέρω συνεχίζει να αυξάνεται με μικρότερο ρυθμό, ανάλογα με τη σύσταση της σταφιδόπαστας. Οι τελικές τιμές της ενεργότητας νερού κυμάνθηκαν από 0.48 ± 0.00 έως 0.75 ± 0.00 , ανάλογα με τον τύπο και την ποσότητα του προστιθέμενου πλαστικοποιητή. Ειδικότερα, η ενεργότητα νερού των δειγμάτων σταφιδόπαστας με προσθήκη νερού, μετά το πέρας της μακράς αποθήκευσης των 4 μηνών, υπερβαίνει την τιμή 0.6 καθιστώντας τα δείγματα αυτά ευάλωτα στην μικροβιακή αλλοίωση (Fontana, 2007). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αύξηση της ενεργότητας νερού σχετίζεται με το φαινόμενο της κρυστάλλωσης και αφορά την μετακίνηση του νερού από τα σχηματιζόμενα κρυσταλλικά πλέγματα, δηλαδή από τις εσωτερικές μοριακές στοιβάδες του τροφίμου προς τις εξωτερικές (Kedward et al., 2000a; Haque & Roos, 2004a; Miao & Roos, 2005a). Συνεπώς, αν θεωρηθεί ότι η αύξηση της ενεργότητας συνδέεται με το φαινόμενο της κρυστάλλωσης, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η κρυστάλλωση των σακχάρων στα δείγματα σταφιδόπαστας είναι μια διεργασία που λαμβάνει χώρα από τις πρώτες ημέρες αποθήκευσης σε μέγιστο βαθμό ενώ μετέπειτα περιορίζεται η ένταση του.

7.2.2 Μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων L^* , a^* και b^*

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, μελετήθηκε επίσης η επίδραση του χρόνου & θερμοκρασίας αποθήκευσης και της προσθήκης πλαστικοποιητή στο χρώμα (χρωματικοί παράμετροι L^* , a^* και b^*) των διαφορετικών δειγμάτων σταφιδόπαστας. Για την μέτρηση του χρώματος χρησιμοποιήθηκε κατάλληλος εργαστηριακός εξοπλισμός όπως το χρωματόμετρο (MiniScan XE Plus, HunterLab) και τα αποτελέσματα αντιστοιχούν στη μέση τιμή 8 επαναλήψεων. Έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενη παράγραφο, ότι ο χαρακτήρας L σχετίζεται με την φωτεινότητα και παίρνει τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό), ενώ οι χαρακτήρες a^* και b^* , αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου (θετικές τιμές) & πράσινου (αρνητικές τιμές), και κίτρινου (θετικές τιμές) & μπλε (αρνητικές τιμές), αντιστοίχως. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7.10) παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των χρωματικών παραμέτρων L , a^* , b^* για τα δείγματα σταφιδόπαστας, σε χρόνο αποθήκευσης 0, 7, 14, 21 και 28 ημερών.

Αναφορικά με τα πειραματικά αποτελέσματα της μέτρησης των χρωματικών παραμέτρων (L^* , a^* , b^*), παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της ποσότητας του προστιθέμενου πλαστικοποιητή συντελεί στην μείωση της φωτεινότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας. Επιπλέον, προκύπτει ότι ο χρόνος αποθήκευσης δεν έχει σημαντική επίδραση στο χρώμα της σταφιδόπαστας, καθώς κατά την αποθήκευση των δειγμάτων (έως 6 μήνες), δεν σημειώθηκε σημαντική μεταβολή του και για το λόγο αυτό ενδεικτικά παρουσιάζεται η μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων για το χρονικό διάστημα της αποθήκευσης του ενός μήνα.

Πίνακας 7.10: Μέση τιμή των χρωματικών χαρακτήρων (L, a^*, b^*) των δειγμάτων σταφιδόπαστας κατά την αποθήκευση ενός μήνα.

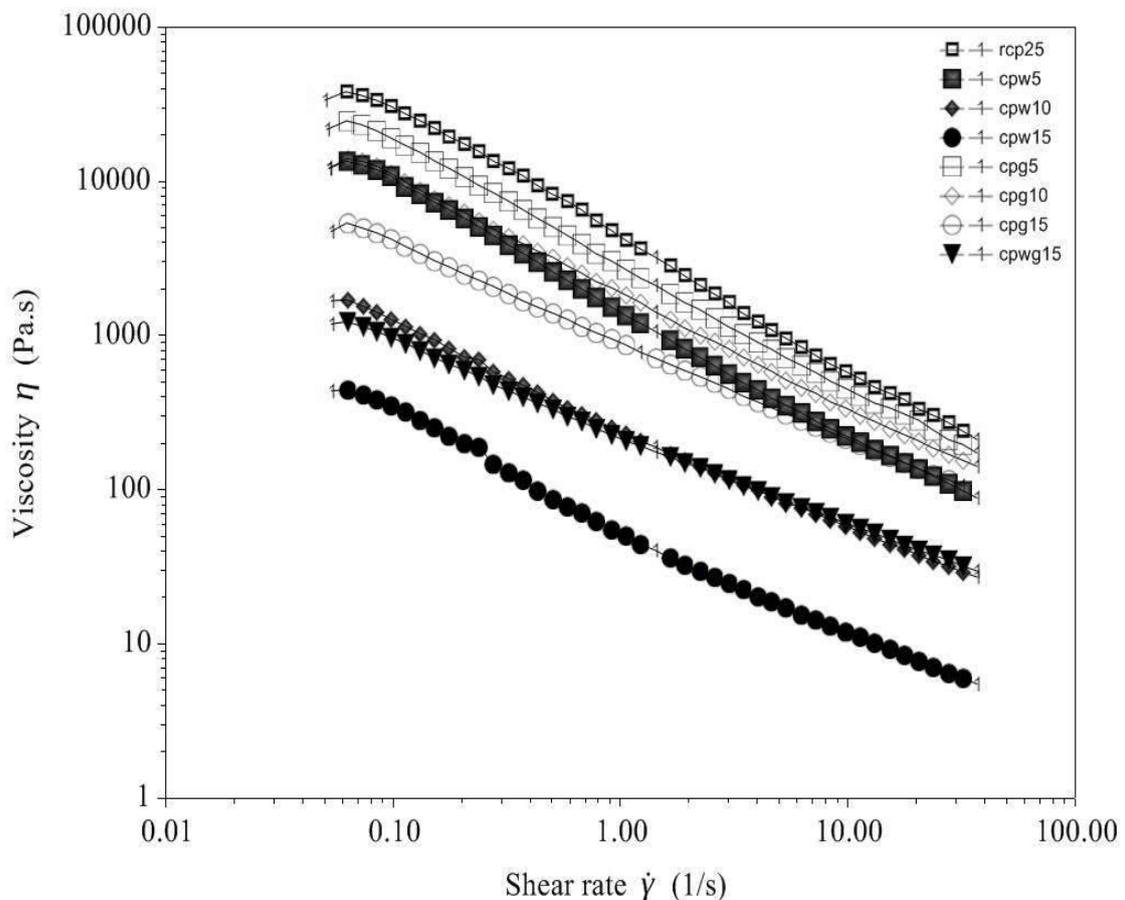
Δείγμα/ Χρόνος αποθήκευσης	Ημέρα 0			Ημέρα 3			Ημέρα 7			Ημέρα 14			Ημέρα 21			Ημέρα 28		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
<i>rcp15</i>	26.19	5.08	4.48	26.43	5.68	5.12	26.04	5.52	4.89	27.76	5.40	5.50	26.01	4.26	3.29	26.01	4.58	4.34
<i>rcp25</i>	26.01	4.51	4.03	26.19	4.83	3.91	25.89	4.72	3.79	27.28	5.08	4.59	26.02	4.71	3.97	25.06	3.68	3.30
<i>rcp35</i>	25.49	4.47	3.93	25.39	4.20	3.26	25.46	3.76	2.85	25.85	3.82	3.70	25.78	4.11	3.30	24.74	3.10	2.88
<i>cpg5</i>	25.99	3.82	3.31	25.11	4.26	3.09	25.16	3.90	2.80	25.47	3.89	3.14	25.44	3.84	2.82	24.25	3.63	2.84
<i>cpg10</i>	24.89	3.58	2.92	24.17	3.49	2.28	23.16	3.48	2.23	24.47	3.11	2.51	23.86	3.42	2.24	24.18	2.99	2.15
<i>cpg15</i>	21.77	3.80	3.09	20.90	3.94	2.46	20.68	3.28	2.50	23.38	3.42	2.83	22.78	3.12	2.15	22.29	2.93	2.10
<i>crw5</i>	24.95	4.20	3.32	24.66	4.19	2.88	23.98	3.67	2.44	25.70	4.27	3.21	24.95	4.20	3.32	23.89	3.91	3.07
<i>crw10</i>	22.24	4.13	3.68	22.35	4.03	2.87	21.13	3.67	2.46	22.53	3.43	2.68	22.46	4.13	3.68	23.96	3.06	2.12
<i>crw15</i>	13.21	7.08	6.31	13.64	7.03	5.92	12.88	6.37	5.30	12.87	5.52	5.39	16.10	4.40	3.74	20.83	2.95	2.04
<i>crwg15</i>	21.00	4.49	4.29	20.17	4.23	3.13	20.38	3.44	2.56	19.03	3.67	3.21	20.24	3.62	2.39	20.77	2.88	2.03

7.3 Διερεύνηση των ρεολογικών ιδιοτήτων συναρτήσει της προσθήκης πλαστικοποιητή, της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης

7.3.1 Αξιολόγηση των ρεολογικών ιδιοτήτων με μετρήσεις διάτμησης υπό σταθερή κατάσταση (steady state)

Οι ρεολογικές μετρήσεις διάτμησης υπό σταθερή κατάσταση (steady state) πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα σταφιδόπαστας με διαφορετικές περιεκτικότητες

νερού ή/και γλυκερόλης (0%, 5%, 10%, 15%), πρόσφατα παρασκευασμένα ή αποθηκευμένα για το χρονικό διάστημα 180 ημερών. Η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης (15, 25 και 35°C) αξιολογήθηκε επίσης στην περίπτωση των διαφορετικών δειγμάτων σταφιδόπαστας. Η περιεκτικότητα σε υγρασία των πρόσφατα παρασκευασμένων δειγμάτων βρέθηκε ίση με 12.46 ± 0.22 , 16.54 ± 0.13 , 20.79 ± 0.10 , 25.24 ± 0.10 , 12.29 ± 0.04 , 12.41 ± 0.14 , 12.93 ± 0.05 και 18.86 ± 0.09 για τα δείγματα χωρίς πλαστικοποιητή, με 5, 10 και 15% νερό και γλυκερόλη ξεχωριστά και 15% νερό και γλυκερόλη σε συνδυασμό, αντιστοίχως. Πρέπει να σημειωθεί ότι καθ' όλη τη διάρκεια της αποθήκευσης, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στην υγρασία μεταξύ των αξιολογηθέντων δειγμάτων ($p < 0,05$) (τα αντίστοιχα δεδομένα παρουσιάζονται παραπάνω). Στο διάγραμμα 7.2 απεικονίζονται οι αντιπροσωπευτικές καμπύλες ροής των δειγμάτων σταφιδόπαστας που ελήφθησαν την 1^η ημέρα αποθήκευσης.

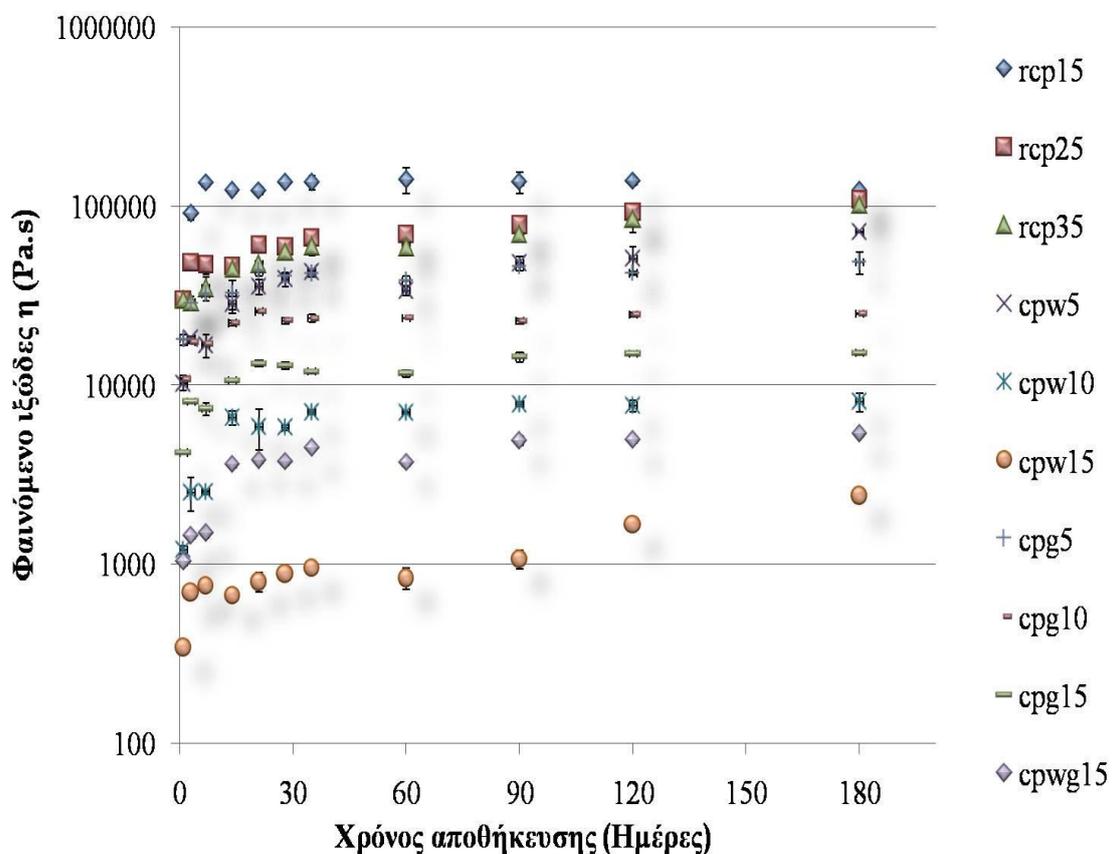


Διάγραμμα 7.2: Το ιξώδες των δειγμάτων σταφιδόπαστας κατά την πρώτη ημέρα αποθήκευσης σε συνάρτηση με την προσθήκη νερού ή/και γλυκερόλης.

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι το φαινόμενο ιξώδες μειώνεται αξιοσημείωτα με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης, υποδεικνύοντας μια εμφανή μη-Νευτώνεια ψευδοπλαστική συμπεριφορά. Η πλειονότητα των προϊόντων επεξεργασίας των φρούτων (πάστες, μαρμελάδες κ.ά.) χαρακτηρίζεται από μια ψευδοπλαστική συμπεριφορά που οφείλεται στην κατάρρευση της δομής εξαιτίας των εφαρμοζόμενων διατμητικών δυνάμεων (Steffe, 1996; Rao, 1999). Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί βιβλιογραφικά για πουρέ από μπανάνα (Guerrero και Alzamora, 1997), ροδάκινα, παπάγια και μάνγκο (Guerrero και Alzamora, 1998), βατόμουρο (Nindo et al., 2007), μαρμελάδες από βερίκοκα, ροδάκινα, φράουλες και σμέουρα (Augusto et al., 2006), πολτό από το τροπικό φυτό siriguela (*S. purpurea* L.) (Augusto et al., 2012), πάστα από χουρμά (Razavi και Karazhiyan, 2012) κλπ. Τις υψηλότερες τιμές του ιξώδους παρουσίασαν η σταφιδόπαστα χωρίς καμία προσθήκη νερού ή γλυκερόλης και η σταφιδόπαστα με 5% προσθήκη γλυκερόλης ή νερού. Περαιτέρω, η αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό ή γλυκερόλη οδήγησε σε αναμενόμενη μείωση του ιξώδους. Είναι γνωστό ότι το ιξώδες διασπορών στερεού σε υγρό σχετίζεται άμεσα με την διαμοριακή κινητικότητα που επηρεάζεται κυρίως από τη συγκέντρωση των στερεών. Επίσης, τα δείγματα στα οποία προστέθηκε γλυκερόλη εμφάνισαν σημαντικά μεγαλύτερες τιμές ιξώδους σε σχέση με τα δείγματα στα οποία προστέθηκε νερό, ακόμα και σε μικρότερη αναλογία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η σταφιδόπαστα με 10% προσθήκη γλυκερόλης, η οποία παρουσίασε μεγαλύτερη τιμή ιξώδους συγκριτικά με το δείγμα σταφιδόπαστας με 5% προστιθέμενο νερό.

Η θερμοκρασία αποθήκευσης καθώς και ο χρόνος αποθήκευσης φάνηκε ότι επιδρά σημαντικά στο ιξώδες όλων των δειγμάτων, ανεξαρτήτως σύστασης. Ειδικότερα, το ιξώδες όλων των αξιολογηθέντων δειγμάτων έδειξε μια σημαντική ανοδική τάση σε σχέση με τον χρόνο αποθήκευσης, σε αντίθεση με τη θερμοκρασία αποθήκευσης, ως προς την οποία παρουσιάστηκε το αντίθετο αποτέλεσμα. Οι τιμές του φαινόμενου ιξώδους ($KPa \cdot s$) κυμάνθηκαν από 30.01 ± 0.55 έως 140.46 ± 23.38 , 108.76 ± 3.57 και 101.26 ± 20.21 για τα δείγματα σταφιδόπαστας rcp15, rcp25 και rcp35 αντίστοιχα, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των 6 μηνών. Επιπλέον, οι αντίστοιχες τιμές των δειγμάτων cpw5, cpw10, cpw15, cpg5, cpg10, cpg15 και cpwg15 βρέθηκαν να

κυμαίνονται από 10.14 ± 0.83 έως 71.36 ± 0.30 , 1.21 ± 0.06 έως 8.08 ± 0.98 , 0.34 ± 0.01 έως 2.42 ± 0.01 , 17.96 ± 1.25 έως 48.54 ± 6.88 , 10.78 ± 0.58 έως 25.02 ± 0.22 , 4.20 ± 0.01 έως 15.14 ± 0.42 και 1.04 ± 0.05 έως 5.38 ± 0.03 αντίστοιχα. Το διάγραμμα 7.3 απεικονίζει τα πειραματικά δεδομένα που ελήφθησαν για το ιξώδες, σε σχέση με την περιεκτικότητα νερού ή/και γλυκερόλης, τη θερμοκρασία και τον χρόνο αποθήκευσης, για ρυθμό διάτμησης $0,1 \text{ s}^{-1}$.



Διάγραμμα 7.3: Μεταβολή του ιξώδους των δειγμάτων της σταφιδόπαστας σε σχέση με την προσθήκη πλαστικοποιητή, θερμοκρασία και χρόνο αποθήκευσης.

Σε όλα τα δείγματα σταφιδόπαστας παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του ιξώδους, ήδη από την 3η ημέρα αποθήκευσης, εξαιρουμένης της σταφιδόπαστας χωρίς προσθήκη πλαστικοποιητή που αποθηκεύτηκε στους 35°C , της οποίας το ιξώδες αυξήθηκε σημαντικά μετά από 2 εβδομάδες αποθήκευσης (Tukey, $p < 0.05$). Επιπλέον, η θερμοκρασία αποθήκευσης φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά το ιξώδες, καθώς η τιμή του ιξώδους της σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή, που αποθηκεύτηκε

στους 15°C, είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη, που αποθηκεύτηκε σε υψηλότερες θερμοκρασίες, σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή της αποθήκευσης. Οι παρατηρούμενες μεταβολές στο φαινόμενο ιξώδες πιθανώς προέκυψαν από διαμοριακές δομικές μεταβολές λόγω της παρουσίας απλών σακχάρων και της τάσης τους να ανακρυσταλλώνονται κατά τη διάρκεια παρατεταμένης αποθήκευσης όταν η συγκέντρωσή τους υπερβαίνει το όριο διαλυτότητας που είναι απαραίτητο για τον σχηματισμό κρυστάλλων (Hartel et al., 2011). Είναι γνωστό ότι στη συγκέντρωση διαλυτότητας τα μόρια σακχάρων φαίνεται να έχουν το ίδιο χημικό δυναμικό είτε για να διαλυθούν στην υγρή φάση, είτε για να ενσωματωθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα. Μία μεγαλύτερη αύξηση του φαινομένου ιξώδους παρατηρήθηκε στην περίπτωση των δειγμάτων σταφιδόπαστας αναμεμιγμένων με νερό σε σύγκριση με τα άλλα, υποδεικνύοντας πιθανότατα ότι η κρυστάλλωση των σακχάρων έλαβε χώρα σε μεγαλύτερο βαθμό. Ίσως, η κινητικότητα των μορίων των σακχάρων σε αυτά τα δείγματα να ενισχύθηκε λόγω των χαμηλότερων τιμών του αρχικού ιξώδους, ευνοώντας την κίνηση τους προς το κρυσταλλικό πλέγμα και την μετέπειτα ενσωμάτωσή τους σε αυτό.

7.3.2 Μοντελοποίηση του ιξώδους

Η μη Νευτώνεια ρεολογική συμπεριφορά της σταφιδόπαστας περιγράφηκε με μία εξίσωση εκθετικού τύπου (Power law) (Steffe, 1996):

$$\eta_a = k\dot{\gamma}^{(n-1)}, \quad (7.1)$$

όπου, η_a είναι το φαινόμενο ιξώδες σε Pa·s, $\dot{\gamma}$ είναι ο ρυθμός διάτμησης σε s^{-1} , n είναι ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς και k η σταθερά συνεκτικότητας σε $kPa \cdot s^n$. Το παραπάνω μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει τη ροή των αξιολογηθέντων δειγμάτων ως συνάρτηση του χρόνου και της θερμοκρασίας αποθήκευσης, καθώς και της προσθήκης πλαστικοποιητών (νερό ή/και γλυκερόλη). Οι παράμετροι του εκθετικού μοντέλου καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης (R^2) για τα δείγματα σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή που αποθηκεύτηκαν στους 15, 25 και 35°C και τα δείγματα με προσθήκη νερού ή /και γλυκερόλης, καθ' όλη τη διάρκεια της αποθήκευσης των 180 ημερών, παρουσιάζονται στους πίνακες 7.11 α και β, αντιστοίχως.

Πίνακας 7.11α: Παράμετροι (k) και (n) του εκθετικού μοντέλου και συντελεστής συσχέτισης (R^2) για τα δείγματα σταφιδόπαστας που αποθηκεύτηκαν στους 15, 25, and 35°C.

Χρόνος αποθήκευσης (ημέρες)	Δείγμα								
	rcp15			rcp25			rcp35		
	k	n	R^2	k	n	R^2	k	n	R^2
1	5.04	0.263	0.975	5.04	0.236	0.975	5.04	0.263	0.975
3	12.76	0.156	0.972	6.74	0.184	0.973	5.57	0.325	0.968
7	13.68	0.039	0.954	7.35	0.223	0.975	5.67	0.246	0.977
14	22.45	0.271	0.958	8.33	0.273	0.984	7.29	0.249	0.973
21	14.87	0.109	0.973	9.56	0.215	0.978	7.11	0.208	0.979
28	18.02	0.130	0.981	9.32	0.21	0.976	7.63	0.171	0.979
42	14.17	0.175	0.961	10.51	0.214	0.981	7.46	0.134	0.975
60	15.80	0.119	0.979	10.89	0.212	0.978	7.42	0.133	0.965
90	19.57	0.153	0.98	11.39	0.185	0.982	8.14	0.115	0.97
120	19.63	0.211	0.912	13.06	0.171	0.967	10.16	0.134	0.965
180	22.39	0.322	0.925	15.07	0.165	0.985	11.30	0.048	0.963

Πίνακας 7.11β: Παράμετροι (k) και (n) του εκθετικού μοντέλου και συντελεστής συσχέτισης (R^2) για τα δείγματα σταφιδόπαστας με προσθήκη νερού ή/και γλυκερόλης.

Χρόνος αποθήκευσης (ημέρες)	Δείγμα								
	cpw5			cpw10			cpw15		
	k	n	R^2	k	n	R^2	k	n	R^2
1	1.46	0.199	0.989	0.22	0.285	0.997	0.05	0.211	0.992
3	2.93	0.222	0.99	0.42	0.245	0.998	0.12	0.257	0.997
7	3.12	0.271	0.995	0.43	0.257	0.997	0.13	0.247	0.995
14	5.33	0.272	0.996	0.88	0.163	0.996	0.11	0.226	0.994
21	5.58	0.202	0.999	0.75	0.148	0.995	0.12	0.214	0.993
28	6.45	0.212	0.999	0.84	0.186	0.996	0.13	0.195	0.994
42	6.04	0.182	0.994	1.00	0.17	0.996	0.15	0.202	0.981
60	5.64	0.226	0.992	0.98	0.162	0.996	0.12	0.168	0.995
90	7.41	0.187	0.99	1.17	0.189	0.998	0.17	0.229	0.989
120	7.36	0.193	0.993	1.23	0.219	0.998	0.32	0.283	0.992
180	10.18	0.156	0.982	1.39	0.257	0.998	0.42	0.258	0.991
	cpg5			cpg10			cpg15		
	k	n	R^2	k	n	R^2	k	n	R^2
	1	2.96	0.247	0.986	1.92	0.29	0.988	0.92	0.371
3	4.29	0.206	0.984	2.72	0.224	0.986	1.49	0.292	0.991
7	4.36	0.163	0.982	2.64	0.223	0.986	1.44	0.32	0.99
14	4.76	0.189	0.975	3.37	0.21	0.984	1.83	0.269	0.988
21	5.80	0.129	0.976	3.52	0.153	0.981	2.08	0.228	0.99
28	5.74	0.161	0.977	3.67	0.214	0.985	2.09	0.239	0.988
42	6.18	0.181	0.973	3.78	0.221	0.984	1.97	0.254	0.989

60	5.99	0.192	0.977	3.49	0.184	0.985	1.86	0.231	0.989
90	6.65	0.166	0.979	3.81	0.228	0.987	2.19	0.239	0.986
120	5.82	0.147	0.975	4.09	0.228	0.988	2.45	0.242	0.986
180	7.27	0.184	0.978	4.29	0.234	0.987	2.59	0.254	0.986
cpwg15									
	k	n	R ²						
1	0.22	0.364	0.994						
3	0.29	0.323	0.991						
7	0.30	0.322	0.994						
14	0.59	0.237	0.995						
21	0.56	0.193	0.997						
28	0.59	0.223	0.995						
42	0.72	0.238	0.993						
60	0.60	0.234	0.995						
90	0.79	0.232	0.994						
120	0.79	0.231	0.991						
180	0.88	0.236	0.991						

Οι συντελεστές συσχέτισης (R^2) για όλα τα δείγματα κυμάνθηκαν από 0.912 έως 0.999, αποδεικνύοντας ότι το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε παρείχε πολύ ικανοποιητική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων. Έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά ότι πολλά προϊόντα με βάση τα φρούτα και τα λαχανικά αποτελούν συνήθως μη Νευτώνια ρευστά, των οποίων η ρεολογική συμπεριφορά υπακούει στον εκθετικό νόμο (Diamante and Liu, 2015). Η αρχική τιμή k της σταφιδόπαστας βρέθηκε να είναι $5.04 \pm 0.81 \text{ kPa}\cdot\text{s}^n$ ενώ οι αντίστοιχες τιμές των δειγμάτων σταφιδόπαστας με νερό ή/και γλυκερόλη διακυμάνθηκαν από 0.05 ± 0.00 έως $2.96 \pm 0.30 \text{ kPa}\cdot\text{s}^n$. Το μέγεθος των τιμών της σταθεράς συνεκτικότητας (k) που προέκυψε από την παρούσα μελέτη ήταν αντίστοιχο με εκείνο που αναφέρθηκε από τους Ahmed και Ramaswamy (2005) για την πάστα από χουρμά. Ωστόσο, στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί σημαντικά χαμηλότερες τιμές του k , που αφορούν πουρέ, μαρμελάδες και πάστες από άλλα φρούτα (Grigelmo-Miguel και Martín-Belloso, 1999; Alpaslan και Hayta, 2002; Maceiras et al. Karazhiyan, 2012). Η διαφορά αυτή πιθανότατα οφείλεται στην αξιοσημείωτα υψηλότερη περιεκτικότητα σε στερεά (σάκχαρα) στα παρασκευασθέντα δείγματα σταφιδόπαστας, καθώς έχει αποδειχθεί ότι η συγκέντρωση στερεών επηρεάζει σημαντικά τόσο την σταθερά συνεκτικότητας όσο και το φαινόμενο ιξώδες των μη Νευτώνειων προϊόντων από φρούτα και λαχανικά

(Krokida et al., 2001). Όπως αναμενόταν, οι τιμές του δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς (n) ήταν μικρότερες από την μονάδα για όλα τα δείγματα σταφιδόπαστας, επιβεβαιώνοντας την ψευδοπλαστική συμπεριφορά των αξιολογηθέντων δειγμάτων. Οι μέσες τιμές του δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς (n) καθ' όλη τη διάρκεια αποθήκευσης, βρέθηκαν ίσες με 0.18 ± 0.08 , 0.21 ± 0.03 , 0.18 ± 0.08 , 0.21 ± 0.04 , 0.21 ± 0.05 , 0.23 ± 0.03 , 0.26 ± 0.05 , 0.18 ± 0.03 , 0.22 ± 0.03 και 0.27 ± 0.04 για τα δείγματα rcr15, rcr25, rcr35, crw5, crw10, crw15, crg5, crg10, crg15 και crwg15 αντίστοιχα. Τα ληφθέντα αποτελέσματα συμφωνούν με αυτά από προηγούμενες μελέτες σχετικές με πουρέ, μαρμελάδες και πάστες από άλλα είδη φρούτων (Pelegrine et al., 2002; Ahmed and Ramaswamy, 2005; Alvarez et al., 2006; Maceiras et al., 2007; Spreiciene et al. 2008; Razavi και Karazhiyan, 2012).

Επιπλέον, οι τιμές του k αυξήθηκαν σημαντικά με την αύξηση του χρόνου αποθήκευσης για όλες τις περιπτώσεις ενώ το μέγεθος αυτής της μεταβολής επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία αποθήκευσης και την προσθήκη του πλαστικοποιητή. Η μείωση της περιεκτικότητας του προστιθέμενου νερού ή γλυκερόλης καθώς και της θερμοκρασίας αποθήκευσης είχαν ως αποτέλεσμα μια σημαντικά μεγαλύτερη αύξηση των τιμών της σταθεράς συνεκτικότητας (Πίνακας 7.11 α & β). Οι τιμές k που ελήφθησαν μετά από 180 ημέρες αποθήκευσης ήταν περίπου 4, 3 και 2 φορές υψηλότερες από τις αρχικές τιμές για τα δείγματα σταφιδόπαστας αποθηκευμένα στους 15, 25 και 35°C (rcr15, rcr25 και rcr35) αντίστοιχα. Όσο αφορά τα δείγματα με προσθήκη νερού ή/και γλυκερόλης, ο χρόνος αποθήκευσης οδήγησε σε πολλαπλάσια αύξηση της σταθεράς συνεκτικότητας, όπου την μέγιστη αύξηση παρουσίασε το δείγμα crw15 (~ 9 φορές) και την ελάχιστη το δείγμα crg5 (~ 2 φορές). Η παράμετρος k εκφράζει τη συνοχή των δειγμάτων της σταφιδόπαστας και επομένως οι μεταβολές κατά την αποθήκευση σχετίζονται άμεσα με την αναδιάταξη της εσωτερικής δομής του προϊόντος, εφόσον δεν λαμβάνει χώρα απώλεια υγρασίας. Δεδομένου ότι η σταφιδόπαστα αποτελεί ένα ημι-κρυσταλλικό προϊόν με άμορφες περιοχές, πιθανότατα οι προϋπάρχουσες κρυσταλλικές δομές δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης, ευνώντας την περαιτέρω ανάπτυξη κρυστάλλων υπό τις υφιστάμενες συνθήκες υπερκορεσμού. Ειδικότερα, στη χαμηλότερη συγκέντρωση νερού ή/και γλυκερόλης και θερμοκρασία αποθήκευσης είναι πιθανό

να παρεμποδίζονται τα φαινόμενα επαναδιάλυσης των κρυσταλλικών δομών και κατά συνέπεια να ευνοείται η κρυστάλλωση.

7.3.3 Μοντελοποίηση της συνδυαστικής επίδρασης της συγκέντρωσης πλαστικοποιητή, της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης στο ιξώδες

Με βάση τα ληφθέντα αποτελέσματα, κρίθηκε απαραίτητο για τεχνολογικούς σκοπούς να εφαρμοστεί ένα μοντέλο που να επιτρέπει την περιγραφή των ρεολογικών ιδιοτήτων όταν αυτές επηρεάζονται ταυτόχρονα από όλες τις αξιολογούμενες παραμέτρους. Ως εκ τούτου, με βάση τα πειραματικά δεδομένα ένα νέο εμπειρικό μοντέλο 4-παραμέτρων αναπτύχθηκε για να προβλεφτεί το ιξώδες συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης ή της συγκέντρωσης του πλαστικοποιητή, θεωρώντας τον δείκτη συνεκτικότητας k της Εξίσωσης 7.1 ως συνάρτηση των παρακάτω μεταβλητών (Εξ. (7.2)):

$$k = k_o \cdot C^{n_1} \cdot (T/T_{ref})^{n_2} \cdot t^{n_3}, \quad (7.2)$$

όπου, C είναι η συγκέντρωση της σταφιδόπαστας ($C = m_{\text{σταφιδόπαστας}} / m_{\text{σταφιδόπαστας} + m_{\text{πλαστικοποιητή}}}$), T είναι η θερμοκρασία αποθήκευσης σε °C και T_{ref} μία θερμοκρασία αναφοράς ($T_{ref} = 25^\circ\text{C}$), t είναι ο χρόνος αποθήκευσης σε ημέρες, K_o είναι η αρχική σταθερά συνεκτικότητας σε $\text{kPa} \cdot \text{s}^n$ και n_1 , n_2 και n_3 είναι οι παράμετροι του μοντέλου. Ένα τέτοιο μοντέλο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στον ποιοτικό έλεγχο, ειδικά για τα προϊόντα φρούτων όπως η σταφιδόπαστα, που υφίστανται ποιοτική υποβάθμιση κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, ως αποτέλεσμα των εσωτερικών δομικών αλλαγών που λαμβάνουν χώρα. Επιπλέον, θα μπορούσε να είναι ένα πολύτιμο εργαλείο της μηχανικής τροφίμων για τον σχεδιασμό διεργασιών, π.χ. τον σχεδιασμό των συστημάτων ροής και μεταφοράς θερμότητας στον τομέα της τεχνολογίας φρούτων και λαχανικών. Η εκτίμηση των παραμέτρων του εμπειρικού μοντέλου πραγματοποιήθηκε με μη γραμμική παλινδρόμηση, όπως περιγράφεται από τους Zogzas και Maroulis (1996) και ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης καταλληλότητας του μαθηματικού μοντέλου.

Τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν σε αυτή τη μελέτη μπορούν ικανοποιητικά να προβλέπουν την συνδυαστική επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου

αποθήκευσης (Εξ. (7.3)), της προσθήκης νερού και του χρόνου αποθήκευσης (Εξ. (7.4)) και της προσθήκης γλυκερόλης και του χρόνου αποθήκευσης (Εξ. (7.5)) στο φαινόμενο ιξώδες:

$$\eta_a = 3976.9 * T^{-0.753} * t^{0.187} * \dot{\gamma}^{(0.205-1)}, R^2=0.845 \quad (7.3)$$

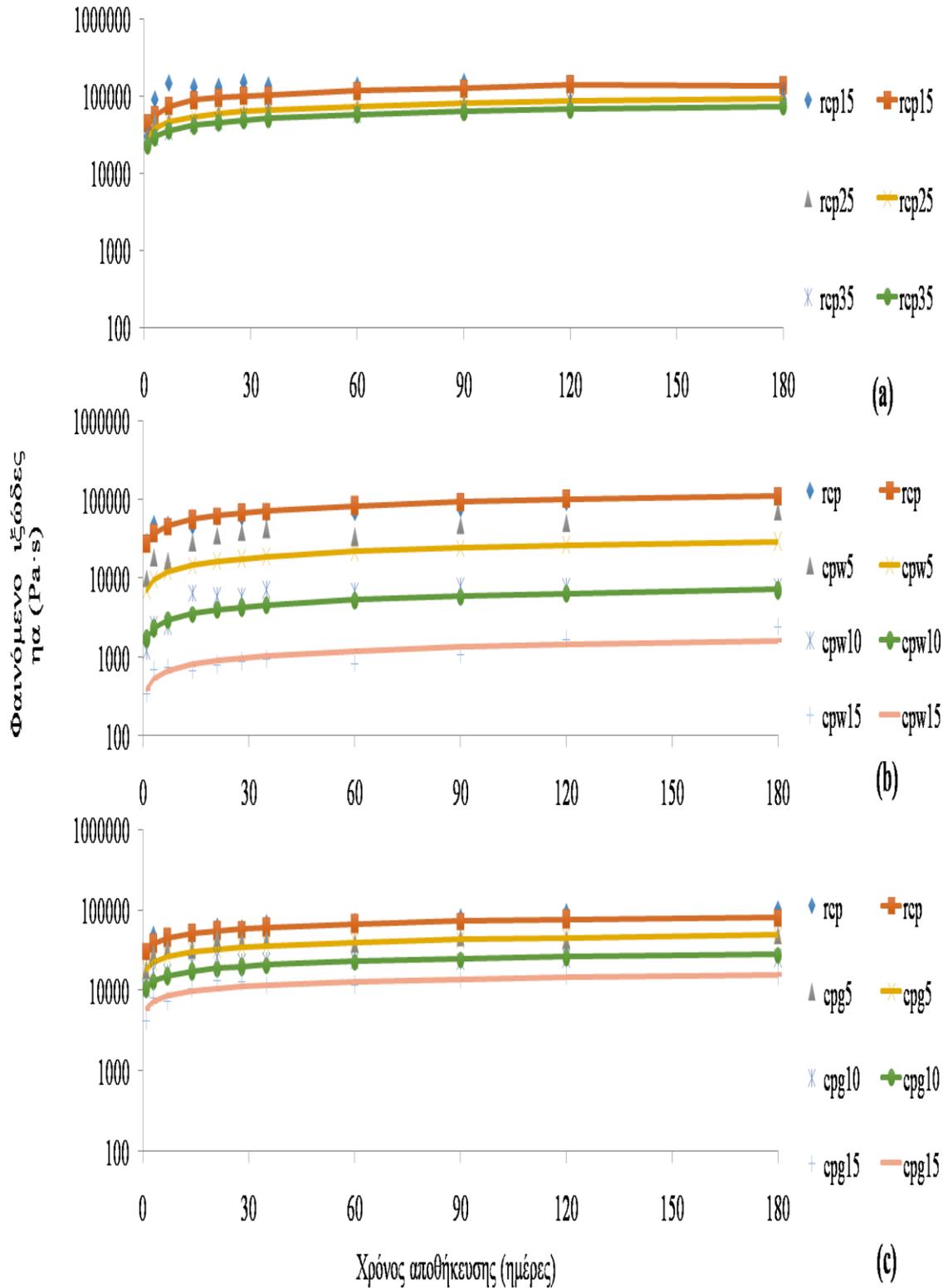
$$\eta_a = 4039.1 * C_w^{26.09} * t^{0.273} * \dot{\gamma}^{(0.180-1)}, R^2=0.864 \quad (7.4)$$

$$\eta_a = 4884.9 * C_g^{10.19} * t^{0.187} * \dot{\gamma}^{(0.206-1)}, R^2=0.956 \quad (7.5)$$

Όπου, η_a είναι το φαινόμενο ιξώδες σε Pa·s, $\dot{\gamma}$ είναι ο ρυθμός διάτμησης σε s^{-1} , C_w και C_g είναι η περιεκτικότητα σε σταφιδόπαστας (w/w) των δειγμάτων σταφιδόπαστας με νερό και γλυκερόλη, αντιστοίχως, T είναι το ηλικίο της θερμοκρασίας αποθήκευσης προς τη θερμοκρασία αναφοράς και t είναι ο χρόνος αποθήκευσης σε ημέρες.

Συγκεκριμένα, η εμπειρική εξίσωση (7.3) αναφέρεται στα δείγματα σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή αποθηκευμένα σε διαφορετικές θερμοκρασίες (rcr15, rcr25 και rcr35), ενώ οι εξισώσεις (7.4) και (7.5) εφαρμόστηκαν στα δείγματα με προσθήκη νερού ή γλυκερόλης (crw5, 10, 15 και crg5, 10, 15) αντίστοιχα. Παρατηρώντας τις τιμές του δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς (n) στις παραπάνω εξισώσεις, καθίσταται σαφές η ψευδοπλαστική συμπεριφορά των δειγμάτων σταφιδόπαστας. Επιπρόσθετα, προκύπτει ότι τα δείγματα σταφιδόπαστας με προσθήκη γλυκερόλης εμφανίζουν την προαναφερθείσα ψευδοπλαστική συμπεριφορά σε μεγαλύτερο βαθμό από εκείνα με προσθήκη νερού ή εκείνα χωρίς καμία προσθήκη πλαστικοποιητή (Εξ.(7.4) και (7.3) αντίστοιχα).

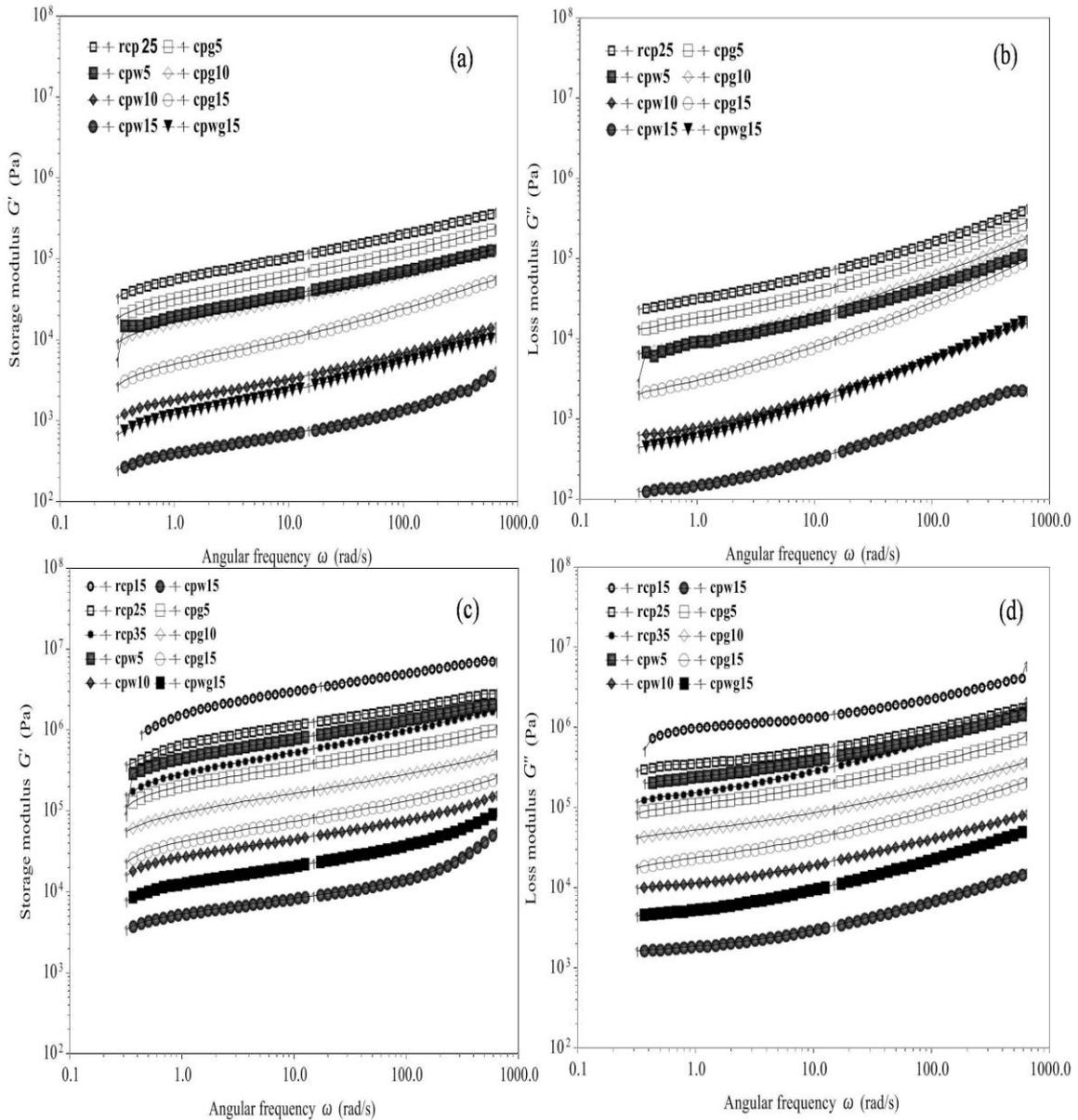
Διαπιστώνεται ότι το προτεινόμενο μοντέλο δύναται να περιγράψει επαρκώς τη συνδυαστική επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας αποθήκευσης ή της περιεκτικότητας σε πλαστικοποιητή, λόγω της αρκετά καλής προσαρμογής του μοντέλου ($R^2 > 0.845$). Ως εκ τούτου, οι προτεινόμενες εμπειρικές εξισώσεις θα μπορούσαν να αποτελέσουν σημαντικά εργαλεία για την επεξεργασία τροφίμων στον τομέα της τεχνολογίας φρούτων και λαχανικών. Το διάγραμμα 7.4 απεικονίζει τις πειραματικές μαζί με τις προβλεπόμενες από το εμπειρικό μοντέλο τιμές του φαινομένου ιξώδους συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης, σε συνδυασμό με τη θερμοκρασία αποθήκευσης (7.4(a)), την προσθήκη νερού (7.4(b)) και την προσθήκη γλυκερόλης (7.4(c)).



Διάγραμμα 7.4: Πειραματικό και προβλεπόμενο ιξώδες συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης, καθώς επηρεάζεται από την θερμοκρασία αποθήκευσης (a), την προσθήκη νερού (b) και την προσθήκη γλυκερόλης (c).

7.3.4 Μελέτη της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς

Ακολούθως, εκτιμήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης, καθώς και της προσθήκης νερού ή/και γλυκερόλης στις ιξωδοελαστικές ιδιότητες των δειγμάτων σταφιδόπαστας. Το Διάγραμμα 7.5 απεικονίζει το δυναμικό μηχανικό φάσμα των δειγμάτων σταφιδόπαστας, για χρόνο αποθήκευσης 1 και 180 ημέρες.



Διάγραμμα 7.5: Τα δυναμικά μηχανικά φάσματα των δειγμάτων σταφιδόπαστας συναρτήσει της περιεκτικότητας του πλαστικοποιητή σε 1 και 180 ημέρες αποθήκευσης: G' : (a) την ημέρα 1 και (c) την ημέρα 180 και G'' : (b) την ημέρα 1 και (d) την 180η ημέρα.

Όπως απεικονίζεται στο παραπάνω διάγραμμα, οι τιμές των συντελεστών αποθήκευσης (G') και απώλειας (G'') παρουσίασαν αυξητική τάση σε σχέση με την συχνότητα ταλάντωσης ενώ οι ληφθείσες τιμές του συντελεστή αποθήκευσης (G') (Διάγραμμα a, b) ήταν σημαντικά υψηλότερες από τις τιμές του αντίστοιχου συντελεστή απώλειας (G'') (Διάγραμμα c, d) σε όλη την περιοχή συχνοτήτων, αποδεικνύοντας ότι οι ελαστικές ιδιότητες κυριαρχούν έναντι των ιξωδών.

Επιπλέον, όλα τα δείγματα της σταφιδόπαστας εμφάνισαν ιδιότητες αδύναμης πηκτής καθώς τόσο ο συντελεστής αποθήκευσης όσο και ο συντελεστής απώλειας βρέθηκε να έχουν ισχυρή εξάρτηση από τη συχνότητα ενώ η τιμή της ρεολογικής παραμέτρου $\tan\delta$ βρέθηκε να είναι μεγαλύτερη από 0,1 (Ahmed and Ramaswamy, 2005; Perreira et al., 2008; Gao et al., 2011). Η ρεολογική συμπεριφορά που εμφάνισαν όλα τα δείγματα σταφιδόπαστας ανεξαρτήτως σύστασης, έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα ευρήματα από προηγούμενες μελέτες για πάστα χουρμά (Ahmed και Ramaswamy, 2005, 2006), πουρέ από μαύρη σταφίδα (Speiciene κ.ά., 2008) και ροδάκινο (Massa et al., 2010) και πολτό από εξωτικά φρούτα açai (Tonon et al., 2009) και siriguela (*S. purpurea* L.) (Augusto et al., 2012). Οι συντελεστές αποθήκευσης (G') και απώλειας (G'') (kPa) σε χαμηλή συχνότητα (~1Hz) των δειγμάτων σταφιδόπαστας rcp25, crw5, crw10, crw15, cpg5, cpg10, cpg15 και crwg15 την πρώτη ημέρα αποθήκευσης βρέθηκαν ίσοι με 95.3 ± 0.35 και 56.78 ± 1.25 , 33.11 ± 0.54 και 15.72 ± 0.13 , 2.92 ± 0.07 και 1.51 ± 0.06 , 0.60 ± 0.03 και 0.27 ± 0.01 , 53.94 ± 1.71 και 32.29 ± 0.78 , 26.38 ± 2.78 και 16.60 ± 1.46 , 9.27 ± 0.20 και 6.73 ± 0.13 και 2.05 ± 0.03 και 1.29 ± 0.00 αντίστοιχα. Έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά ότι οι υψηλές τιμές του συντελεστή ελαστικότητας υποδεικνύουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και χαρακτηρίζουν ένα προϊόν με συμπαγή δομή (Carreu, Cotton, Citerne, & Moan, 2002). Η αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό ή/και γλυκερόλη είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση και των δύο συντελεστών, ενώ η προσθήκη νερού προκάλεσε μεγαλύτερη μείωση σε σύγκριση με τη γλυκερόλη. Οι τιμές της ρεολογικής παραμέτρου $\tan\delta$ κυμάνθηκαν από 0.44 ± 0.01 έως 0.48 ± 0.03 στα δείγματα με προσθήκη νερού και 0.60 ± 0.00 έως 0.73 ± 0.00 στα δείγματα με προσθήκη γλυκερόλης, ενώ οι τιμές $\tan\delta$ της σταφιδόπαστας χωρίς καμία προσθήκη και της σταφιδόπαστας με νερό και γλυκερόλη βρέθηκαν ίσες με 0.63 ± 0.01 και

0.63±0.01, αντιστοίχως. Η φύση καθώς και η ποσότητα του προστιθέμενου πλαστικοποιητή επέδρασε σημαντικά στη προσδιορισθείσα αυτή παράμετρο. Η αύξηση της περιεκτικότητας του προστιθέμενου πλαστικοποιητή (νερό ή γλυκερόλη) συνέβαλε στην μείωση της $\tan\delta$ των δειγμάτων σταφιδόπαστας, ενώ τα δείγματα σταφιδόπαστας με προσθήκη γλυκερόλης εμφάνισαν μεγαλύτερες τιμές της $\tan\delta$, συγκρινόμενα με αυτά στα οποία είχε προστεθεί νερό. Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση και των δύο ρεολογικών συντελεστών, όσον αφορά όλα τα αξιολογηθέντα δείγματα. Τα δείγματα καθ' όλη τη διάρκεια της αποθήκευσης, εμφάνισαν τις μέγιστες τιμές των 2.278±521.23 και 1098.69±179.56, 1091.73±41.02 και 517.15±40.57, 417.66±62.44 και 222.23±30.53, 670.78±76.30 και 315.93±48.89, 43.32±2.49 και 18.05±1.67, 7.73±0.71 και 2.67±0.26, 327.51±15.66 και 162.38±8.89, 153.61±11.13 και 79.27±5.86, 64.26±3.87 και 35.43±1.69 και 18.94±1.70 και 8.26±0.76, αναφορικά με τον συντελεστή αποθήκευσης και απώλειας των δειγμάτων τ_{cp15} , τ_{cp25} , τ_{cp35} , τ_{rw5} , τ_{rw10} , τ_{rw15} , τ_{rg5} , τ_{rg10} , τ_{rg15} και τ_{rwg15} , αντιστοίχως. Αναλόγως, η αύξηση του χρόνου αποθήκευσης επέφερε την μείωση της ρεολογικής παραμέτρου $\tan\delta$ σε όλα τα δείγματα σταφιδόπαστας, ως αποτέλεσμα της αύξησης της τιμής του συντελεστή G' και μείωσης της τιμής του συντελεστή G'' (συχνότητα σάρωσης ~1 Hz). Οι τιμές $\tan\delta$ μειώθηκαν σημαντικά κατά τη διάρκεια της περιόδου αποθήκευσης των 6 μηνών και κυμάνθηκαν από 0.47 ± 0.02 έως 0.53 ± 0.02 , 0.35 ± 0.00 έως 0.45 ± 0.02 και 0.50 ± 0.01 έως 0.55 ± 0.01 όσον αφορά τα δείγματα σταφιδόπαστας αποθηκευμένα σε διαφορετικές θερμοκρασίες και τα δείγματα σταφιδόπαστας με νερό και γλυκερόλη, αντιστοίχως ενώ η τελική τιμή του $\tan\delta$ για τα δείγματα σταφιδόπαστας με νερό και γλυκερόλη βρέθηκε ίση με 0.44 ± 0.00 . Τα ληφθέντα αποτελέσματα υποδεικνύουν την απώλεια της ιξώδους φύσης των δειγμάτων σταφιδόπαστας κατά την αποθήκευση, με το αποτέλεσμα αυτό να είναι λιγότερο έντονο στα δείγματα που περιείχαν νερό. Λαμβάνοντας υπόψη ότι δεν παρατηρήθηκε απώλεια υγρασίας κατά την αποθήκευση των δειγμάτων, η αύξηση του συντελεστή ελαστικής συμπεριφοράς πιθανότατα προκλήθηκε από δομικές αλλαγές που έγιναν κατά την αποθήκευση και οι οποίες θα μπορούσαν να σχετίζονται με το φαινόμενο της κρυστάλλωσης των σακχάρων.

7.3.5 Μοντελοποίηση των ιξωδοελαστικών παραμέτρων

Τόσο ο συντελεστής αποθήκευσης όσο και ο συντελεστής απώλειας μοντελοποιήθηκαν συναρτήσει της συχνότητας, χρησιμοποιώντας το εκθετικό μοντέλο που χρησιμοποιείται ευρέως για να περιγράψει τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες των τροφίμων (Rao, 1999), με τη χρήση των παρακάτω εξισώσεων (Εξ. (7.6) and (7.7)):

$$G' = k' \omega^{n'} \quad (7.6)$$

$$G'' = k'' \omega^{n''} \quad (7.7)$$

Όπου, G' and G'' είναι οι συντελεστές ελαστικότητας και απώλειας σε Pa, ω είναι η συχνότητα ταλάντωσης σε s^{-1} και K είναι η σταθερά συνεκτικότητας σε $kPa \cdot s^n$.

Οι πίνακες 7.12(α,β&γ) απεικονίζουν τις παραμέτρους του εκθετικού μοντέλου (k' , k'' , n' and n'') και τον συντελεστή συσχέτισης (R^2) συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης, και της προσθήκης νερού ή/και γλυκερόλης. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι τιμές του R^2 κυμάνθηκαν από 0.884 έως 0.997 αποδεικνύοντας την πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο χρησιμοποιούμενο μοντέλο. Οι τιμές των k' και k'' ($kPa \cdot s^n$) κυμάνθηκαν από 0.61 ± 0.02 έως 2116.65 ± 159.06 και 0.29 ± 0.02 έως 1189.22 ± 75.90 και είναι υψηλότερες από εκείνες που έχουν δημοσιευτεί για άλλα προϊόντα φρούτων (Basu et al., 2011; Augusto et al., 2011; 2012). Η διαφορά αυτή πιθανότατα οφείλεται στην εσωτερική δομή της σταφιδόπαστας καθώς είναι γνωστό ότι η ρεολογική συμπεριφορά καθορίζεται από την περιεκτικότητα σε στερεά σωματίδια (Sánchez et al., 2002), το μέγεθος και την κατανομή των σωματιδίων (Sato και Cunha, 2009), τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και τις ιδιότητες της εσωτερικής υφιστάμενης δομής (Gao et al., 2011). Οι τιμές των δεικτών ρεολογικής συμπεριφοράς (n' και n'') βρέθηκαν να είναι στο εύρος από 0.24 ± 0.02 έως 0.32 ± 0.05 και 0.26 ± 0.05 έως $0.39 \pm 0,06$ αντίστοιχα, επιβεβαιώνοντας την ψευδοπλαστικότητα που χαρακτηρίζει όλα τα δείγματα σταφιδόπαστας.

Πίνακας 7.12α: Παράμετροι του μοντέλου (k' , k'' , n' and n'') για το συντελεστή ελαστικότητας (G') και απώλειας (G''), για τα δείγματα σταφιδόπαστας που αποθηκεύτηκαν στους 15, 25, and 35^ο, με χρήση της εκθετικής εξίσωσης της συχνότητας ταλάντωσης (Εξ. 7.6 και 7.7).

		Δείγμα								
		rcp15			rcp25			rcp35		
	χρόνος αποθήκευσης (ημέρες)	k'	n'	R^2	k'	n'	R^2	k'	n'	R^2
G'	1	93.29	0.297	0.997	93.29	0.297	0.997	93.29	0.297	0.997
	3	885.89	0.253	0.978	190.58	0.276	0.992	83.44	0.301	0.989
	7	1026.99	0.297	0.958	228.65	0.267	0.990	123.37	0.282	0.992
	14	1415.69	0.279	0.931	278.89	0.261	0.990	178.39	0.278	0.991
	21	1686.63	0.280	0.888	416.04	0.254	0.989	202.88	0.276	0.993
	28	1885.23	0.266	0.938	433.95	0.253	0.990	259.89	0.268	0.994
	42	1751.46	0.250	0.967	539.05	0.251	0.990	283.98	0.272	0.991
	60	1778.91	0.282	0.953	547.43	0.248	0.990	297.57	0.267	0.992
	90	1847.08	0.306	0.886	590.50	0.255	0.984	293.30	0.282	0.992
	120	2310.87	0.306	0.953	705.19	0.240	0.991	342.00	0.287	0.993
	180	2116.65	0.306	0.930	978.10	0.263	0.982	432.38	0.29	0.994
G''		k''	n''	R^2	k''	n''	R^2	k''	n''	R^2
	1	61.28	0.375	0.985	61.28	0.375	0.985	61.28	0.375	0.985
	3	463.02	0.236	0.974	113.44	0.327	0.983	53.64	0.366	0.982
	7	611.18	0.253	0.975	133.94	0.301	0.982	75.34	0.338	0.982
	14	779.35	0.232	0.937	160.59	0.288	0.982	106.87	0.327	0.983
	21	917.28	0.239	0.884	225.43	0.270	0.981	116.96	0.321	0.980
	28	1013.50	0.204	0.960	230.90	0.261	0.982	140.03	0.299	0.980
	42	921.04	0.219	0.951	292.94	0.267	0.980	157.16	0.308	0.977
	60	1033.14	0.248	0.952	302.66	0.266	0.978	164.06	0.305	0.979
	90	1116.73	0.276	0.919	329.48	0.268	0.978	171.46	0.329	0.978
	120	1236.52	0.274	0.869	358.45	0.252	0.976	208.28	0.342	0.979
180	1189.22	0.254	0.938	534.81	0.252	0.975	267.37	0.362	0.978	

Πίνακας 7.12β: Παράμετροι του μοντέλου (k' , k'' , n' and n'') για το συντελεστή ελαστικότητας (G') και απώλειας (G''), για τα δείγματα σταφιδόπαστας με προσθήκη νερού και νερού & γλυκερόλης, με χρήση της εκθετικής εξίσωσης της συχνότητας ταλάντωσης (Εξ. 7.6 και 7.7).

		Δείγμα											
		cpw5			cpw10			cpw15			cpwg15		
χρόνος αποθήκευσης (ημέρες)		k'	n'	R^2	k'	n'	R^2	k'	n'	R^2	k'	n'	R^2
		G'	1	31.82	0.294	0.984	3.01	0.307	0.993	0.61	0.283	0.989	2.07
	3	90.31	0.259	0.993	8.29	0.260	0.996	1.69	0.286	0.986	3.01	0.327	0.992
	7	97.82	0.250	0.995	8.08	0.274	0.995	1.63	0.269	0.989	3.57	0.312	0.992
	14	277.58	0.236	0.991	26.47	0.244	0.996	1.74	0.275	0.984	10.76	0.277	0.995
	21	472.42	0.223	0.990	23.20	0.234	0.992	1.69	0.307	0.951	11.61	0.272	0.995
	28	540.75	0.229	0.989	21.95	0.270	0.981	2.02	0.389	0.871	11.44	0.305	0.971
	42	563.47	0.235	0.982	29.78	0.262	0.987	2.09	0.387	0.879	13.06	0.304	0.975
	60	506.28	0.230	0.989	31.60	0.258	0.986	1.94	0.369	0.872	12.32	0.290	0.980
	90	548.20	0.239	0.985	38.34	0.256	0.988	2.94	0.35	0.886	15.56	0.292	0.976
	120	545.51	0.229	0.989	42.80	0.246	0.989	6.97	0.28	0.929	16.83	0.285	0.977
	180	680.78	0.244	0.993	44.51	0.254	0.988	8.43	0.276	0.931	20.35	0.273	0.977
		k''	n''	R^2	k''	n''	R^2	k''	n''	R^2	k''	n''	R^2
G''	1	16.58	0.380	0.985	1.69	0.438	0.984	0.29	0.423	0.981	1.40	0.496	0.988
	3	45.62	0.300	0.985	3.93	0.378	0.976	0.81	0.42	0.980	1.86	0.476	0.987
	7	49.40	0.287	0.984	4.00	0.378	0.981	0.79	0.412	0.977	2.12	0.452	0.985
	14	134.03	0.249	0.982	11.81	0.317	0.984	0.79	0.407	0.979	5.51	0.380	0.985
	21	216.50	0.233	0.978	9.89	0.320	0.981	0.76	0.412	0.980	5.79	0.372	0.983
	28	246.17	0.224	0.981	9.77	0.325	0.984	0.82	0.401	0.977	5.63	0.375	0.983
	42	272.90	0.229	0.974	13.36	0.317	0.981	0.86	0.390	0.973	6.50	0.371	0.982
	60	251.66	0.226	0.979	14.01	0.309	0.981	0.75	0.389	0.975	6.06	0.353	0.980
	90	276.93	0.251	0.980	17.43	0.305	0.979	1.12	0.366	0.972	7.56	0.357	0.981
	120	269.59	0.234	0.978	18.80	0.291	0.975	2.61	0.310	0.963	8.02	0.345	0.978
	180	360.91	0.264	0.983	20.89	0.296	0.977	3.18	0.305	0.965	9.65	0.327	0.977

Πίνακας 7.12γ: Παράμετροι του μοντέλου (k' , k'' , n' and n'') για το συντελεστή ελαστικότητας (G') και απώλειας (G''), για τα δείγματα σταφιδόπαστας με προσθήκη γλυκερόλης, με χρήση της εκθετικής εξίσωσης της συχνότητας ταλάντωσης (Εξ. 7.6 και 7.7).

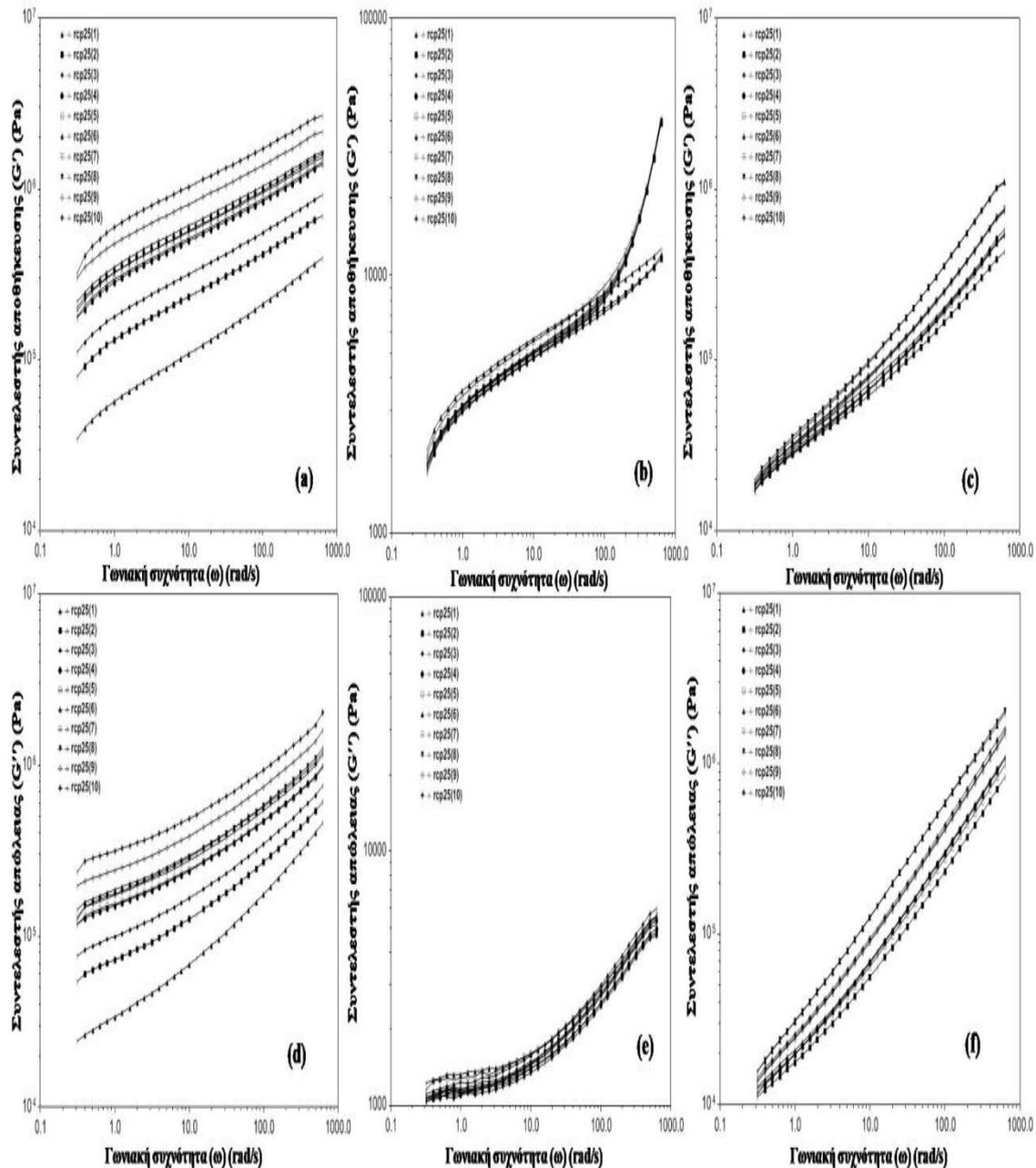
		Δείγμα								
		cpg5			cpg10			cpg15		
G'	χρόνος (ημέρες αποθήκευσης)	k'	n'	R^2	k'	n'	R^2	k'	n'	R^2
		1	51.27	0.310	0.996	26.21	0.323	0.996	8.98	0.364
	3	105.87	0.277	0.995	58.30	0.289	0.995	24.08	0.312	0.995
	7	133.41	0.275	0.991	56.22	0.288	0.993	22.05	0.316	0.996
	14	172.77	0.265	0.993	80.91	0.276	0.994	32.96	0.296	0.995
	21	268.49	0.259	0.990	114.68	0.264	0.993	44.90	0.286	0.994
	28	242.31	0.260	0.993	117.40	0.264	0.994	41.49	0.298	0.992
	42	253.28	0.263	0.990	116.02	0.270	0.993	36.91	0.305	0.990
	60	264.80	0.259	0.986	110.29	0.274	0.988	41.58	0.294	0.991
	90	283.41	0.260	0.992	115.91	0.268	0.991	48.41	0.290	0.992
	120	273.34	0.255	0.992	133.65	0.263	0.991	58.28	0.281	0.992
	180	315.24	0.254	0.993	144.74	0.258	0.991	61.90	0.276	0.991
G''		k''	n''	R^2	k''	n''	R^2	k''	n''	R^2
	1	34.24	0.401	0.986	17.97	0.432	0.987	7.09	0.501	0.988
	3	63.90	0.335	0.982	35.75	0.366	0.984	15.95	0.413	0.984
	7	79.62	0.321	0.982	34.99	0.359	0.984	15.10	0.417	0.985
	14	99.31	0.303	0.983	49.13	0.334	0.983	21.22	0.381	0.984
	21	143.80	0.279	0.981	65.70	0.312	0.98	27.73	0.358	0.982
	28	131.08	0.283	0.983	65.53	0.298	0.982	25.43	0.362	0.983
	42	141.27	0.285	0.979	67.71	0.306	0.981	23.07	0.368	0.982
	60	146.64	0.278	0.98	65.14	0.304	0.981	25.42	0.352	0.982
	90	157.52	0.281	0.98	68.00	0.294	0.983	30.94	0.336	0.983
	120	147.65	0.287	0.98	77.17	0.289	0.982	36.41	0.327	0.983
	180	173.78	0.278	0.981	83.72	0.287	0.981	38.05	0.323	0.983

7.3.6 Επίδραση της θερμοκρασίας επεξεργασίας στις ιξωδοελαστικές παράμετρους

Οι ιξωδοελαστικές παράμετροι G' , G'' και $\tan\delta$ των δειγμάτων σταφιδόπαστας που αποθηκεύτηκαν στους 15, 25 και 35°C (τ_{cp15} , τ_{cp25} και τ_{cp35}) για 180 ημέρες, εκτιμήθηκαν επίσης μετά την υποβολή των δειγμάτων σε θερμική επεξεργασία. Ειδικότερα, τα δείγματα θερμάνθηκαν από τους 25°C (αρχική κατάσταση) στους 100°C (στάδιο θέρμανσης) και στη συνέχεια ψύχθηκαν πάλι στους 25°C (στάδιο ψύξης) και οι δύο ρεολογικοί συντελεστές αξιολογήθηκαν ως συνάρτηση της

θερμοκρασίας, πραγματοποιώντας σάρωση συχνοτήτων (frequency sweep) σε κάθε στάδιο. Τα τυπικά γραφήματα του συντελεστή αποθήκευσης (G') και απώλειας (G'') σε σχέση με την γωνιακή συχνότητα φαίνονται στο Διάγραμμα 7.6 (a, b, c, d, e και f) για το δείγμα rcr25 κατά την περίοδο αποθήκευσης 180 ημερών. Τα διαγράμματα (a) και (d) αναφέρονται στους G' και G'' στην αρχική κατάσταση (25°C), (b) και (e) στο στάδιο θέρμανσης (100°C) και (c) και (f) στο στάδιο ψύξης (25°C). Παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν για τα δείγματα πάστας rcr15 και rcr35 και για το λόγο αυτό δεν παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή.

Οι τιμές των G' και G'' (kPa), σε χαμηλή συχνότητα (1Hz), της σταφιδόπαστας rcr25 την 1η ημέρα βρέθηκαν να είναι 95.43 και 58.21, 5.24 και 1.5 και 59.62 και 52.93 στο αρχικό στάδιο, στάδιο θέρμανσης και ψύξης αντίστοιχα. Μετά την παρατεταμένη αποθήκευση των 180 ημερών οι αντίστοιχες τιμές των G' και G'' (kPa) των δειγμάτων rcr15, rcr25 και rcr35 μεταβλήθηκαν αντιστοίχως σε 2134.17 και 1028.78, 931.53 και 438.11 και 441.33 και 254.87 στο αρχικό στάδιο, 5.69 και 1.77, 4.66 και 1.45 και 5.71 και 1.96 στο στάδιο θέρμανσης και 96.48 και 95.59, 65.96 και 71.02 και 143.39 και 182.89 στο στάδιο ψύξης. Και οι δύο παράμετροι G' και G'' αυξήθηκαν σημαντικά με το χρόνο αποθήκευσης και μειώθηκαν κατά την υποβολή τους σε θερμική επεξεργασία, εξαρτώμενοι από τη θερμοκρασία αποθήκευσης. Παρόμοια αποτελέσματα που καταδεικνύουν την επίδραση της θερμοκρασίας στις ιξωδοελαστικές ιδιότητες άλλων προϊόντων φρούτων έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Sanchez κ.ά., 2009, Sagdic et al., 2015, Gao κ.ά., 2011, Ahmed et. 2004, Ahmed and Ramaswamy, 2006, 2007). Σε όλες τις περιπτώσεις, κατά τη διάρκεια της θέρμανσης από 25 έως 100°C , οι τιμές των G' και G'' μειώθηκαν δραστικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, λαμβάνοντας την ελάχιστη τιμή στους 100°C . Η παρατηρούμενη μείωση του συντελεστή αποθήκευσης σχετίζεται άμεσα με την αυξημένη μοριακή κινητικότητα που προκύπτει από τη διάχυση ενέργειας και τη μειωμένη ισχύ των μοριακών αλληλεπιδράσεων, λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας. Επιπλέον, η απώλεια του ελαστικού χαρακτήρα των δειγμάτων σταφιδόπαστας μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη αντιδράσεων θερμικής αποικοδόμησης που λαμβάνουν χώρα στη συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών (Khondkar et al., 2007, Boussaid et al., 2015).



Διάγραμμα 7.6: Ρεολογικοί συντελεστές G' and G'' της σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή αποθηκευμένη στους 25°C για 1(rcp25(1)), 7(rcp25(2)), 14(rcp25(3)), 21(rcp25(4)), 28(rcp25(5)), 35(rcp25(6)), 60(rcp25(7)), 90(rcp25(8)), 120(rcp25(9)) και 180(rcp25(10)) ημέρες μετά την θερμική επεξεργασία (θέρμανση από 25 έως 100°C και ψύξη πίσω στους 25°C): G' και G'' στο αρχικό στάδιο ((a) and (d)), G' και G'' στο στάδιο θέρμανσης ((b) και (e)) και G' και G'' στο στάδιο ψύξης ((c) και (f)).

Μετά από την ψύξη στους 25°C , οι τιμές των δύο ρεολογικών παραμέτρων G' και G'' αυξήθηκαν σημαντικά αλλά παρέμειναν μικρότερες από τις αρχικές τους τιμές, υποδεικνύοντας μια μη αναστρέψιμη διαμοριακή μεταβολή της δομής, όπως π.χ. την τήξη των υφιστάμενων κρυστάλλων των σακχάρων. Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω,

η φρουκτόζη και η γλυκόζη είναι τα κυρίαρχα σάκχαρα της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας σε ίσες συγκεντρώσεις (~32%), ενώ η μαλτόζη και η σακχαρόζη υπάρχουν επίσης σε αμελητέες ποσότητες (~ 1%) (Nikolidaki et al., 2017) και είναι γνωστό ότι οι κρυσταλλικές δομές αυτών των σακχάρων υφίστανται τήξη κατά τη θέρμανση στο θερμοκρασιακό εύρος των 50-100°C (Venir et al., 2010; Badii et al., 2014). Επιπλέον, οι τιμές του $\tan\delta$ των rcr15, rcr25 και rcr35 αντίστοιχα, μεταβλήθηκαν σημαντικά με τη θερμική επεξεργασία που εφαρμόστηκε, λαμβάνοντας τις αντίστοιχες τιμές των 0.49 ± 0.05 , 0.50 ± 0.04 και 0.53 ± 0.04 στην αρχική κατάσταση, 0.30 ± 0.01 , 0.23 ± 0.01 και 0.30 ± 0.02 κατά τη φάση θέρμανσης και 0.98 ± 0.20 , 1.02 ± 0.13 και 1.10 ± 0.18 στο στάδιο ψύξης. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι τα δείγματα σταφιδόπαστας εμφάνισαν ρεολογική συμπεριφορά πηκτής στους 25 και 100°C ενώ μετά το τέλος της θερμικής επεξεργασίας εμφάνισαν ιξώδη συμπεριφορά παρόμοια με εκείνη ενός διαλύματος υψηλής συγκέντρωσης. Περαιτέρω, τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν επιτυχώς στο εκθετικό μοντέλο (Πίνακας 7.13). Όπως προκύπτει από τα ληφθέντα αποτελέσματα, οι δείκτες ρεολογικής συμπεριφοράς n' και n'' παρέμειναν σχετικά σταθεροί κατά τη θέρμανση από 25 έως 100°C, λαμβάνοντας τιμές ίσες με 0.27 ± 0.04 και 0.27 ± 0.04 , 0.28 ± 0.04 και 0.24 ± 0.05 , και 0.25 ± 0.05 και 0.28 ± 0.06 για τα δείγματα rcr15, rcr25 και rcr35 αντίστοιχα. Ωστόσο, οι τιμές n' και n'' των rcr15, rcr25 και rcr35 αυξήθηκαν σημαντικά μετά την ψύξη και επαναφορά των δειγμάτων στην αρχική τους θερμοκρασία (25°C), καθώς οι αντίστοιχες μέσες τιμές βρέθηκαν να είναι ίσες με 0.46 ± 0.06 και 0.47 ± 0.04 , 0.49 ± 0.05 και 0.60 ± 0.04 και 0.61 ± 0.02 και 0.62 ± 0.03 . Πιθανότατα, η παρατηρούμενη αύξηση των n' και n'' που υποδεικνύει την απώλεια της ψευδοπλαστικότητας των δειγμάτων και την ύπαρξη μιας ισχυρότερης εξάρτησης από την συχνότητα (ιξώδης χαρακτήρας) μπορεί να αποδοθεί στις εσωτερικές δομικές μεταβολές που προέκυψαν από την τήξη των περιεχόμενων κρυστάλλων των σακχάρων. Παρόμοια τάση παρατηρήθηκε για τις τιμές του δείκτη συνεκτικότητας k' και k'' , που παρουσίασαν σημαντική μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας, συγκρίσιμη με αυτή που αντιστοιχούσε στις τιμές των ρεολογικών συντελεστών αποθήκευσης και απώλειας. Όπως απεικονίζεται στον Πίνακα 7.13, οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των k' και k'' ελήφθησαν στην αρχική κατάσταση και στο στάδιο θέρμανσης αντίστοιχα, ενώ κατά το στάδιο ψύξης και οι

δύο δείκτες αυξήθηκαν σε χαμηλότερα επίπεδα από τις αρχικές τιμές, αντικατοπτρίζοντας τις μη αναστρέψιμες αναδιατάξεις που έλαβαν χώρα στη δομή του τροφίμου.

Πίνακας 7.13: Παράμετροι του εκθετικού μοντέλου (k') and (k'') ($kPa \cdot s$) των ρεολογικών συντελεστών G' και G'' της σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή αποθηκευμένη στους 15, 25, και 35°C για 180 ημέρες, μετά την θέρμανση από τους 25 στους 100°C και εκ νέου ψύξη στους 25°C.

		Δείγμα					
		rcp15		rcp25		rcp35	
Θερμοκρασία επεξεργασίας	Χρόνος αποθήκευσης (ημέρες)	k'	k''	k'	k''	k'	k''
25°C	1	94.85	64.44	94.85	64.44	94.85	64.44
	7	1070.23	635.28	204.45	121.23	110.83	68.87
	14	1370.79	746.56	277.42	161.26	160.56	97.69
	21	1580.54	841.09	433.77	234.25	196.35	110.70
	28	1893.50	929.10	448.19	237.60	264.33	141.72
	42	1514.78	849.86	533.32	287.37	340.50	186.91
	60	1467.69	849.78	492.40	268.59	329.96	174.00
	90	1899.72	1134.24	494.26	280.04	275.85	159.97
	120	2647.80	1393.60	718.30	376.11	354.25	215.95
	180	1998.74	1108.85	892.67	479.01	435.59	288.04
100°C	1	4.97	1.75	4.97	1.75	4.97	1.75
	7	4.89	1.78	4.37	1.52	4.68	1.67
	14	4.78	1.71	4.20	1.47	4.06	1.44
	21	5.26	1.78	4.54	1.50	4.32	1.43
	28	5.16	1.73	5.17	1.72	4.53	1.51
	42	5.12	1.78	4.75	1.60	4.63	1.58
	60	5.01	1.68	4.69	1.56	4.37	1.50
	90	5.10	1.80	4.67	1.58	4.71	1.66
	120	5.22	1.83	4.54	1.55	5.59	2.17
	180	5.71	2.05	4.78	1.68	5.83	2.33
25°C	1	64.31	59.50	64.31	59.50	64.31	59.50
	7	96.63	111.23	55.43	49.07	52.72	46.05
	14	66.25	60.06	59.70	57.72	62.09	67.77
	21	72.09	66.19	59.66	58.29	58.07	59.16
	28	59.83	46.51	60.56	56.21	66.48	70.11
	42	80.41	88.60	83.89	98.59	108.12	135.42
	60	55.74	48.01	70.63	75.38	62.56	63.83
	90	145.27	188.10	85.73	99.33	95.32	117.96
	120	75.48	71.03	68.37	74.67	127.67	165.69
	180	103.03	106.16	71.13	78.54	151.06	195.93

7.3.7 Εφαρμογή του κανόνα Cox-Merz στα πειραματικά αποτελέσματα

Σύμφωνα με τον κανόνα Cox-Merz, το φαινόμενο ιξώδες σε ένα συγκεκριμένο ρυθμό διάτμησης είναι ίσο με το δυναμικό ιξώδες στην αντίστοιχη συχνότητα ω (Rao, 2005). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν ότι οι τιμές του δυναμικού ιξώδους ήταν υψηλότερες από αυτές του φαινόμενου ιξώδους σε όλα τα δείγματα σταφιδόπαστας καθ'όλη τη διάρκεια της αποθήκευσης, υποδεικνύοντας ότι η ρεολογική συμπεριφορά της σταφιδόπαστας αποκλίνει από τον κανόνα Cox-Merz. Έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά ότι σε περίπλοκα συστήματα όπως αυτά των τροφίμων, η επίδραση της εξωτερικής διατμητικής τάσης ή οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και δομικές αναδιατάξεις μπορεί να είναι υπεύθυνες για την παρατηρούμενη απόκλιση από τον γενικό κανόνα Cox-Merz (Augusto et al., 2012). Το φαινόμενο ιξώδες και το δυναμικό ιξώδες συσχετίστηκαν ικανοποιητικά με τον τροποποιημένο κανόνα Cox-Merz που περιγράφεται από τους Augusto et al. (2012) ($R^2 \geq 0.99$), στα δείγματα πρόσφατα παρασκευασμένης σταφιδόπαστας. Επιπλέον, τα πειραματικά αποτελέσματα του ιξώδους (φαινόμενο και δυναμικό) προσαρμόστηκαν επαρκώς ικανοποιητικά με τον τροποποιημένο κανόνα, καθόλη τη διάρκεια της περιόδου αποθήκευσης των 180 ημερών (Πίνακας 7.14), παρά το γεγονός ότι πιθανότατα έλαβαν χώρα δομικές αλλαγές στα δείγματα, με συντελεστές συσχέτισης R^2 κυμαινόμενες από 0.82 έως 0.98.

Πίνακας 7.14: Παράμετροι (β) and (α) και οι συντελεστές συσχέτισης (R^2) του τροποποιημένου κανόνα Cox-Merz στα δείγματα σταφιδόπαστας, κατά την αποθήκευση 180 ημερών.

Δείγμα	β	α	R^2
rcp25	5.783	1.029	0.93
rcp15	333.396	0.722	0.82
rcp35	19.797	0.867	0.97
cpw5	33.422	0.906	0.89
cpw10	3.141	1.051	0.97
cpw15	0.456	1.272	0.95
cpg5	4.473	1.030	0.96
cpg10	3.331	1.040	0.95
cpg15	2.432	1.044	0.96
cpwg15	1.932	1.066	0.98

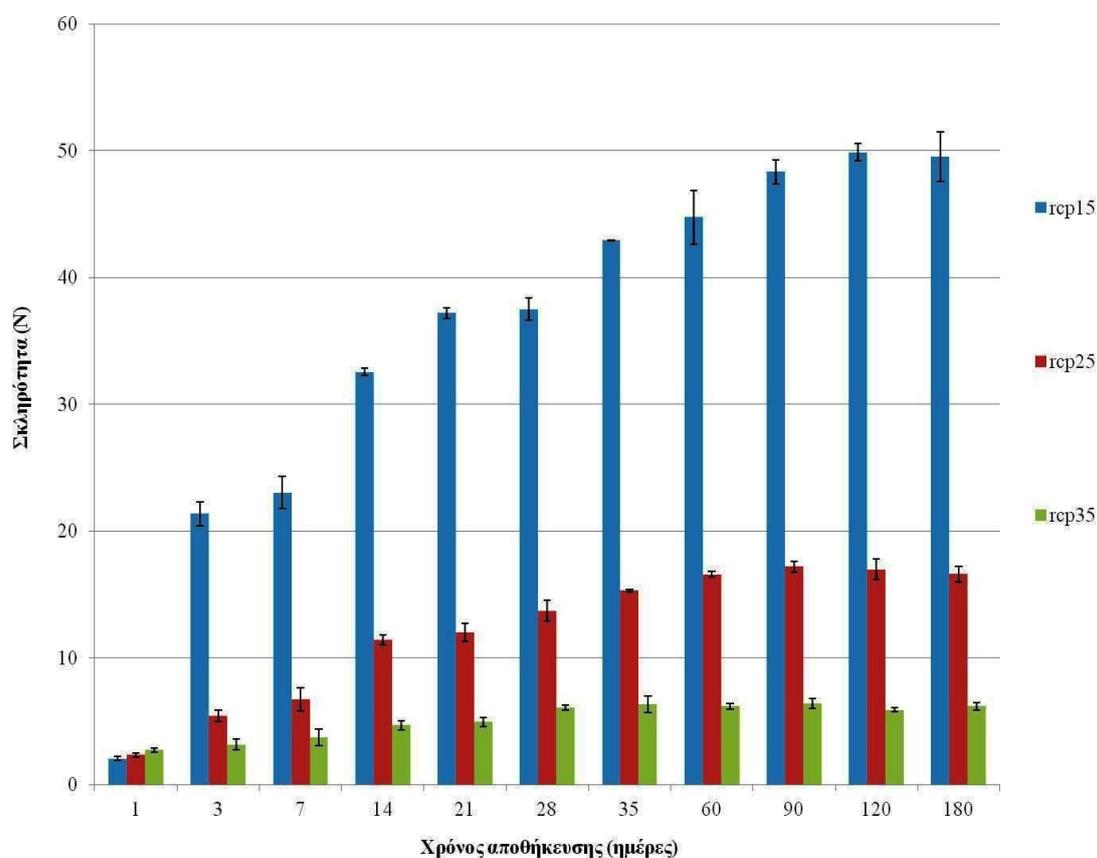
7.4 Διερεύνηση των μεταβολών των μηχανικών ιδιοτήτων

Η μελέτη της μεταβολής των μηχανικών ιδιοτήτων της σταφιδόπαστας, συναρτήσκει των συνθηκών αποθήκευσης (χρόνος & θερμοκρασία) και της προσθήκης πλαστικοποιητή, πραγματοποιήθηκε με αναλυτή υφής (TA-XT2i Texture Analyzer, Stable Micro Systems Ltd) και εφαρμόζοντας την δοκιμή διπλής επαναλαμβανόμενης συμπίεσης (TPA). Οι πειραματικές συνθήκες περιελάμβαναν την διπλή διαδοχική συμπίεση των δειγμάτων με κυλινδρικό δοκίμιο των 6 χιλιοστών (P/6 Cylinder probe) έως το 67% του πάχους τους (~2,3 εκατοστά), με ταχύτητα ίση με 1mm/s. Παρακάτω παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα μέτρησης της σκληρότητας (μέγιστη τιμή της καμπύλης δύναμης χρόνου, κατά την πρώτη συμπίεση) και της συνεκτικότητας (λόγος του εμβαδού της πρώτης καμπύλης παραμόρφωσης προς το εμβαδόν της δεύτερης) (Kim et al., 2012; Ahmed & Ramaswamy, 2006). Επιπρόσθετα, εμφανίζονται τα αποτελέσματα μέτρησης της κολλητικότητας (γινόμενο της συνεκτικότητας επί την σκληρότητα) και της μασητικότητας (γινόμενο της κολλητικότητας επί την ελαστικότητα) (Pons & Fiszman, 1996). Το στατιστικό πρόγραμμα IBM SPSS Statistics 21 χρησιμοποιήθηκε για την στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων.

7.4.1 Μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων των μηχανικών ιδιοτήτων, για χρονική διάρκεια αποθήκευσης 180 ημερών (0, 3, 7, 14, 21, 28, 42, 60, 90, 120 και 180 ημέρες), παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του χρόνου αποθήκευσης συντέλεσε στην σημαντική (Tukey, $p < 0.05$) αύξηση της σκληρότητας, της μασητικότητας και της κολλητικότητας, καθώς και στη μείωση της συνεκτικότητας, σε όλες τις περιπτώσεις των δειγμάτων σταφιδόπαστας. Επιπλέον, σημαντική επίδραση στην μεταβολή των προσδιορισθέντων παραμέτρων επέδειξε τόσο η θερμοκρασία αποθήκευσης όσο και ο τύπος & η ποσότητα του προστιθέμενου πλαστικοποιητή. Στα παρακάτω διαγράμματα (Διάγραμμα 7.7, 7.8, 7.9 & 7.10) εμφανίζεται η μεταβολή της μέσης τιμής (μέτρηση εις τριπλούν) της σκληρότητας, της κολλητικότητας, της

συνεκτικότητας και της μασητικότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας, κατά τη διάρκεια αποθήκευσης των 180 ημερών.

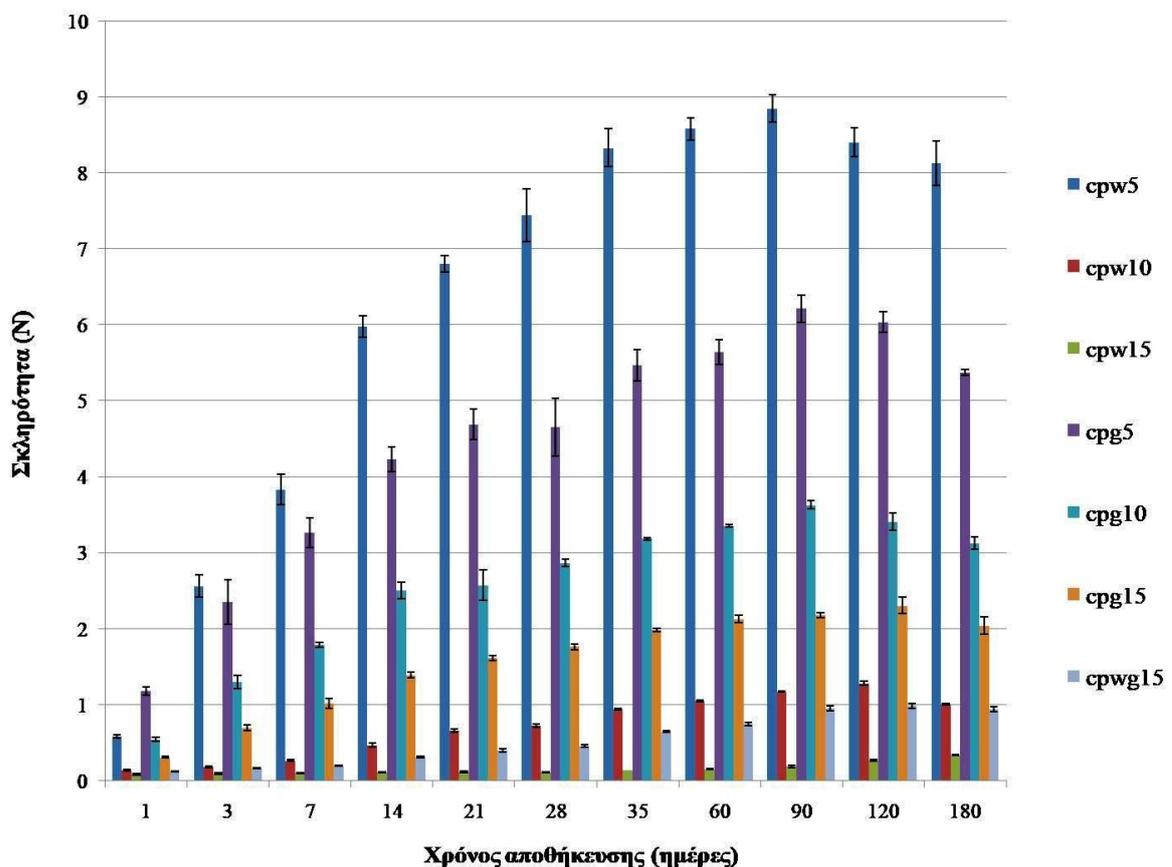


Διάγραμμα 7.7α: Μεταβολή της σκληρότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή, συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης.

Οι ληφθείσες τιμές της αρχικής σκληρότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας βρέθηκαν να είναι μικρότερες από εκείνες που αναφέρονται σε προγενέστερες έρευνες των Sánchez et al. (2009), Razavi & Karazhiyan (2012) και Ansari et al. (2014a) σε δείγματα από γκουάβα, χουρμά και αποξηραμένα σύκα, αντιστοίχως. Όπως προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα που απεικονίζουν την μεταβολή της σκληρότητας συναρτήσει τόσο της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης, όσο και της προσθήκης πλαστικοποιητή, υπήρξε σαφώς μια σημαντική επίδραση όλων των εξεταζόμενων παραγόντων στην συγκεκριμένη μεταβλητή.

Ειδικότερα, αναφορικά με τη θερμοκρασία αποθήκευσης (Διάγραμμα 7.7α) φάνηκε ότι η παράμετρος αυτή επηρέασε σε καθοριστικό βαθμό τη μεταβολή της σκληρότητας σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης. Συγκεκριμένα, η σκληρότητα όλων

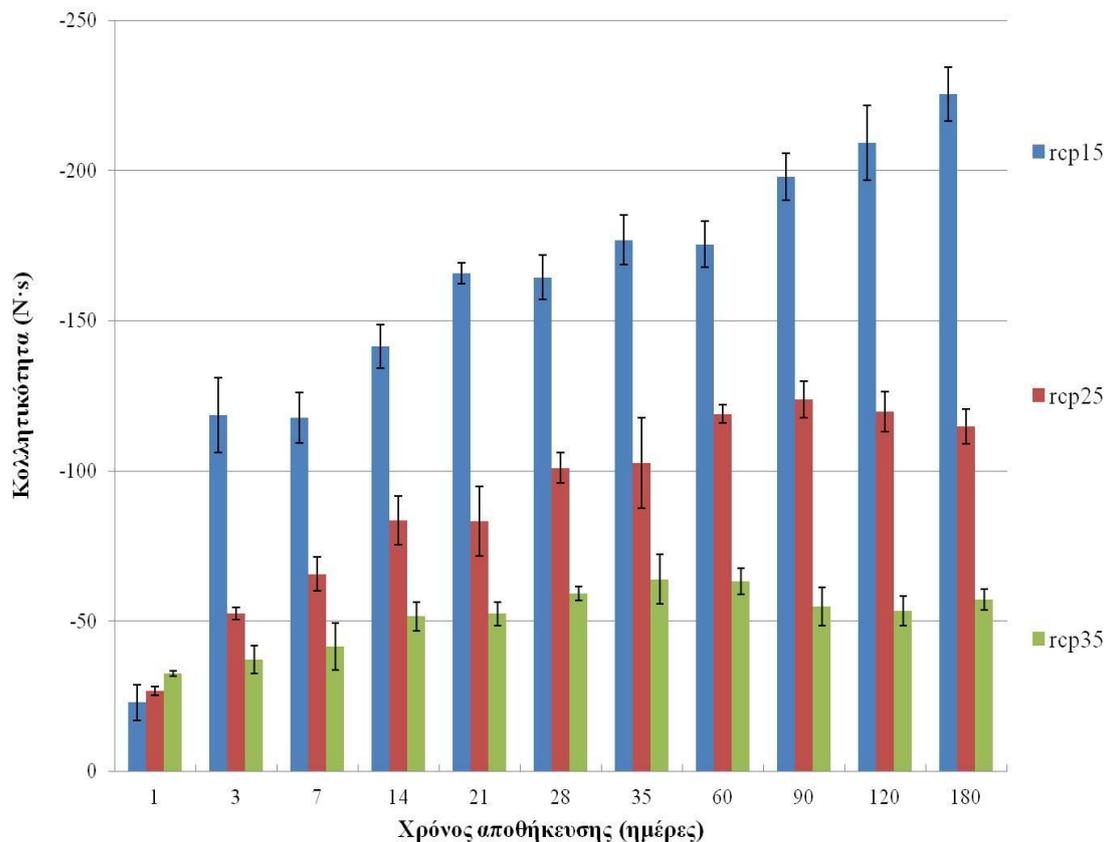
των δειγμάτων φάνηκε να διαφοροποιείται σημαντικά ήδη από την τρίτη ημέρα αποθήκευσης ενώ η περαιτέρω μεταβολή της διέφερε ανάλογα με την θερμοκρασία αποθήκευσης. Η σκληρότητα του δείγματος $crp15$ που διακυμάνθηκε από 2.08 ± 0.19 έως $49.55 \pm 1.97N$, φάνηκε να μεταβάλεται σημαντικά σχεδόν σε κάθε εξεταζόμενο χρόνο αποθήκευσης, αντίστοιχα με το δείγμα $crp25$ (εύρος διακύμανσης: $2.34 \pm 0.18 - 16.61 \pm 0.60N$) του οποίου όμως η σκληρότητα φάνηκε να σταθεροποιείται από τον 2^ο μήνα αποθήκευσης. Αντίθετα, η σκληρότητα του δείγματος $crp35$ παρέμεινε σταθερή έως την πρώτη εβδομάδα αποθήκευσης, μεταβλήθηκε σημαντικά στη 2^η εβδομάδα και έπειτα στη 4^η εβδομάδα αποθήκευσης χωρίς καμία περαιτέρω σημαντική μεταβολή μέχρι το τέλος της αποθήκευσης, λαμβάνοντας τιμές από 2.74 ± 0.17 έως $6.19 \pm 0.29N$.



Διάγραμμα 7.7β: Μεταβολή της σκληρότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας με πλαστικοποιητή, συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης.

Έχει αποδειχθεί σε προγενέστερη έρευνα των Pereira et al. (2011) ότι μεταξύ των παραγόντων που επιδρούν σημαντικά στις παραμέτρους της υφής σε δείγματα

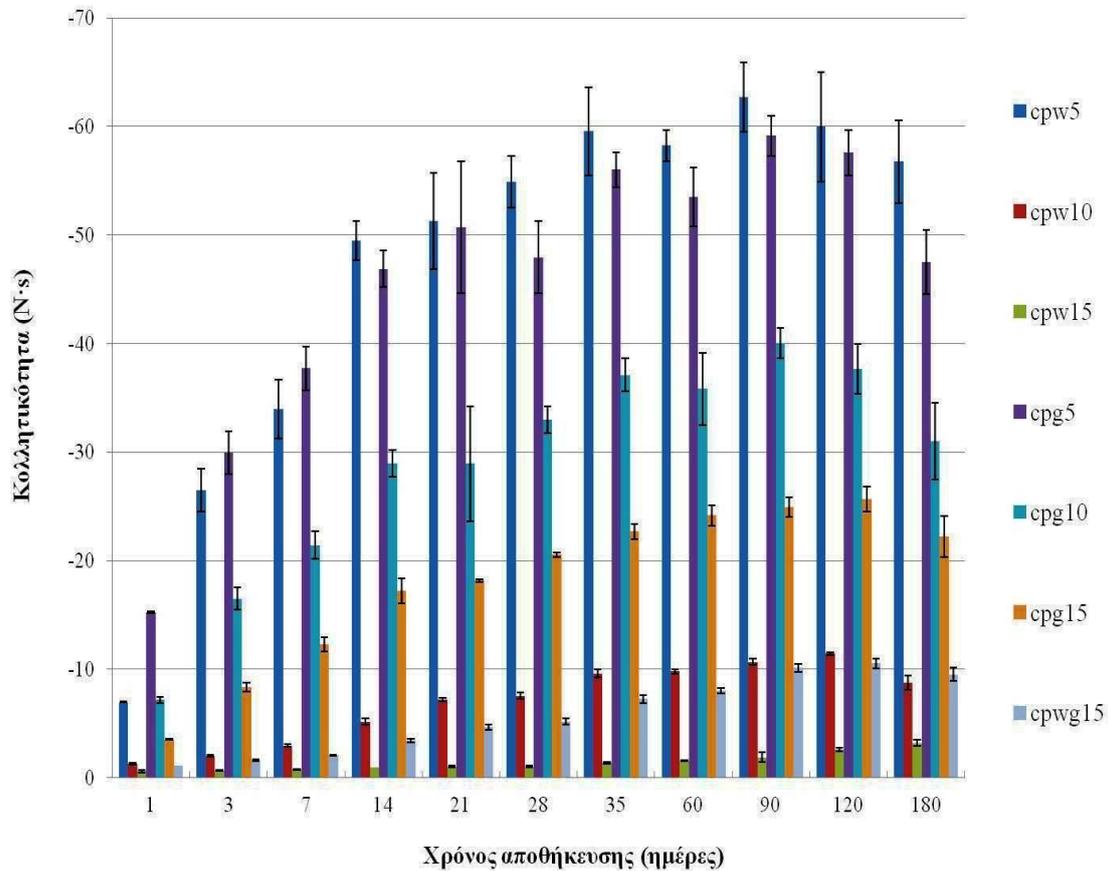
μαρμελάδας από μπανάνα ήταν ο λόγος του πολτού προς τα περιεχόμενα σάκχαρα, όπου παρατηρήθηκε ότι η αύξηση αυτού του λόγου συνετέλεσε στην αύξηση της σκληρότητας. Συνεπώς, όπως ήταν αναμενόμενο, η προσθήκη του πλαστικοποιητή συνετέλεσε στην μείωση της σκληρότητας των δειγμάτων ως αποτέλεσμα της μείωσης της περιεκτικότητας των στερεών, δηλαδή των σακχάρων. Επιπλέον, αυτή η συμπεριφορά μπορεί να σχετίζεται με τη μετάβαση της σταφίδοπαστας από την υαλώδη (μεγάλη αντίσταση στην παραμόρφωση) στην ελαστική κατάσταση (μικρή αντίσταση στην παραμόρφωση). Είναι ευρέως γνωστό ότι τα μικρού μεγέθους μόρια όπως τα σάκχαρα, το νερό και η γλυκερόλη συντελούν στην αξιοσημείωτη μείωση της T_g (επιδρώντας άμεσα στις παραμέτρους υφής) του μίγματος όταν αναμειγνύονται με μεγάλα πολυμερή ενώ επιπλέον η διάλυση των σακχάρων μπορεί να λαμβάνει χώρα με αποτέλεσμα την μετατροπή τους από την κρυσταλλική στην άμορφη μορφή τους (Farahnaky et al., 2010). Αντίστοιχα αποτελέσματα δημοσιεύτηκαν από τους Ansari et al. (2014a), όπου η προσθήκη νερού σε αφυδατωμένα σύκα επέφερε τη δραστική μείωση της σκληρότητας των δειγμάτων ως αποτέλεσμα της υαλώδους μετάπτωσης που έλαβε χώρα. Συγκεκριμένα, τα δείγματα σταφιδόπαστας με προσθήκη 5% πλαστικοποιητή εμφάνισαν τις υψηλότερες τιμές της σκληρότητας, όπου η σκληρότητα του δείγματος crw5 ήταν σημαντικά μεγαλύτερη ($p < 0.05$) από εκείνη του δείγματος crg5, καθ'όλη τη διάρκεια αποθήκευσης ενώ αντιστοίχως, την χαμηλότερη τιμή σκληρότητας παρουσίασε το δείγμα crw15. Ωστόσο, στην περίπτωση της προσθήκης γλυκερόλης σε επίπεδο $\geq 10\%$ δεν επαληθεύτηκε αυτή η τάση δεδομένου ότι τα δείγματα crg10 και crg15 επέδειξαν σημαντικά μεγαλύτερη τιμή της σκληρότητας σε σύγκριση με τα δείγματα crwg15 και crw15. Περαιτέρω διερεύνηση απαιτείται προκειμένου να αποσαφηνιστεί ο ρόλος της φύσης του πλαστικοποιητή σε συνδυασμό με τη συγκέντρωσή του, στην μεταβολή της σκληρότητας κατά την αποθήκευση. Αναφορικά με το χρόνο αποθήκευσης, στο σύνολο τους τα δείγματα με πλαστικοποιητή εμφάνισαν σημαντική αύξηση της σκληρότητας τους, στο χρονικό διάστημα των 180 ημερών. Και στην περίπτωση αυτή, η μεταβολή φάνηκε να επηρεάζεται σημαντικά από το είδος και τη συγκέντρωση του πλαστικοποιητή, ωστόσο στις περισσότερες περιπτώσεις παρουσιάστηκε μια σταθεροποίηση της τιμής της σκληρότητας μετά το πέρας των 4 ή 6 εβδομάδων.



Διάγραμμα 7.8α: Μεταβολή της κολλητικότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή, συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης.

Αντιστοίχως, η κολλητικότητα παρουσίασε σημαντική αύξηση, σε όλες τις περιπτώσεις των δειγμάτων, στο αξιολογούμενο χρονικό διάστημα αποθήκευσης. Είναι γνωστό ότι η απομάκρυνση από την σταθερή υαλώδη κατάσταση προκαλεί μεταξύ άλλων την ενίσχυση της κολλώδους υφής, ως άμεση επίπτωση της κρυστάλλωσης που λαμβάνει χώρα. Η κολλητικότητα της σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή (Διάγραμμα 7.8α) φάνηκε να διαφέρει σημαντικά ($p < 0.05$) μεταξύ των δειγμάτων που αποθηκεύτηκαν στους 15, 25 και 35°C. Επιπλέον, όπως προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα της κολλητικότητας για τα δείγματα με πλαστικοποιητή (Διάγραμμα 7.8β), η αύξηση της περιεκτικότητας σε υγρασία οδήγησε σε σημαντική μείωση της κολλητικότητας, εκτός το δείγμα crw5 το οποίο είχε σημαντικά μεγαλύτερη τιμή της κολλητικότητας από το crg5 καθ' όλη τη διάρκεια της αποθήκευσης. Σύμφωνα με τους Ansari et al. (2014b) το φαινόμενο αυτό μπορεί να σχετίζεται με την κολλώδη φύση των σακχάρων που διατηρούν την

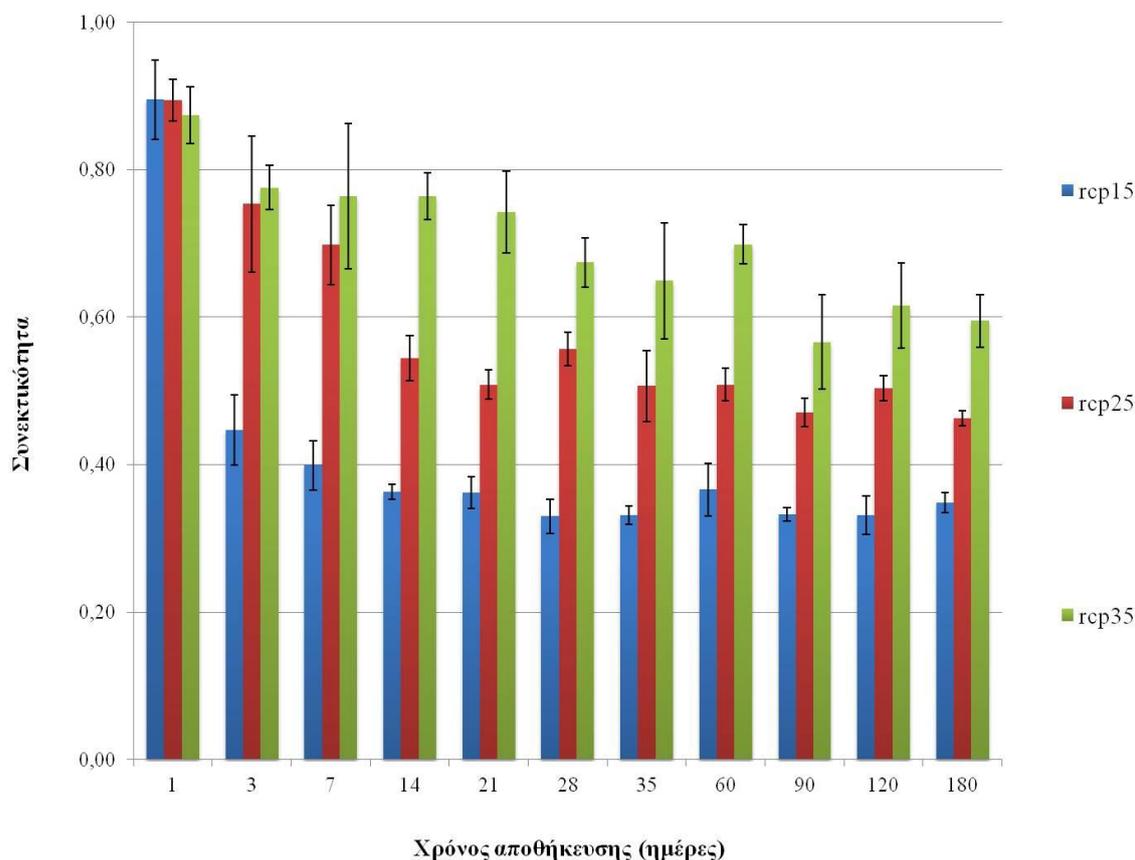
ιδιότητα αυτή μέχρι ενός ορισμένου επιπέδου προσθήκης πλαστικοποιητή και συγκεκριμένα νερού, μετά το οποίο το ιξώδες και περαιτέρω η κολλητικότητα του μίγματος, μειώνεται σημαντικά.



Διάγραμμα 7.8β: Μεταβολή της κολλητικότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας με πλαστικοποιητή, συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης.

Στα παρακάτω διαγράμματα 7.9 και 7.10 παρουσιάζεται τόσο η μεταβολή της συνεκτικότητας, όσο και της μασητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης καθώς και της προσθήκης πλαστικοποιητή. Η συνεκτικότητα των δειγμάτων χωρίς πλαστικοποιητή που αποθηκεύτηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες βρέθηκε να διαφοροποιείται σημαντικά, όπου την μεγαλύτερη τιμή παρουσίασε το δείγμα rcp35 και την μικρότερη το δείγμα rcp15 (Διάγραμμα 7.9α). Κατά την αποθήκευση παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα μείωση της παραμέτρου αυτής, που πιθανότατα οφείλεται σε εσωτερικές δομικές αλλαγές, όπως π.χ. η ανάπτυξη κρυσταλλικών δομών. Συγκεκριμένα, σε όλα τα δείγματα χωρίς

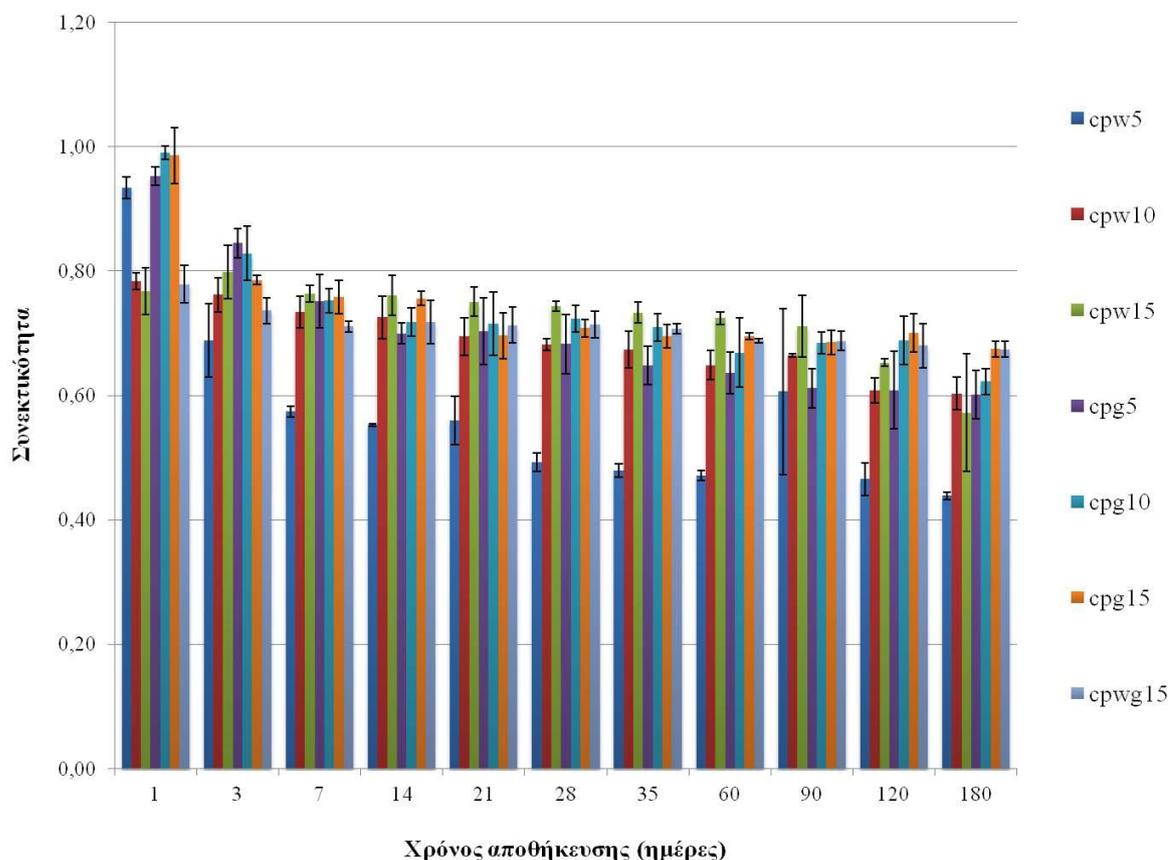
πλαστικοποιητή εμφανίστηκε μια σημαντική μεταβολή της συνεκτικότητας από την πρώτη μέρα μέχρι και την δεύτερη εβδομάδα ενώ στη συνέχεια η τιμή της σταθεροποιήθηκε, εκτός του δείγματος rcp35 του οποίου η τιμή μεταβλήθηκε σημαντικά τόσο τον 4^ο όσο και τον 6^ο μήνα.



Διάγραμμα 7.9α: Μεταβολή της συνεκτικότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή, συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης.

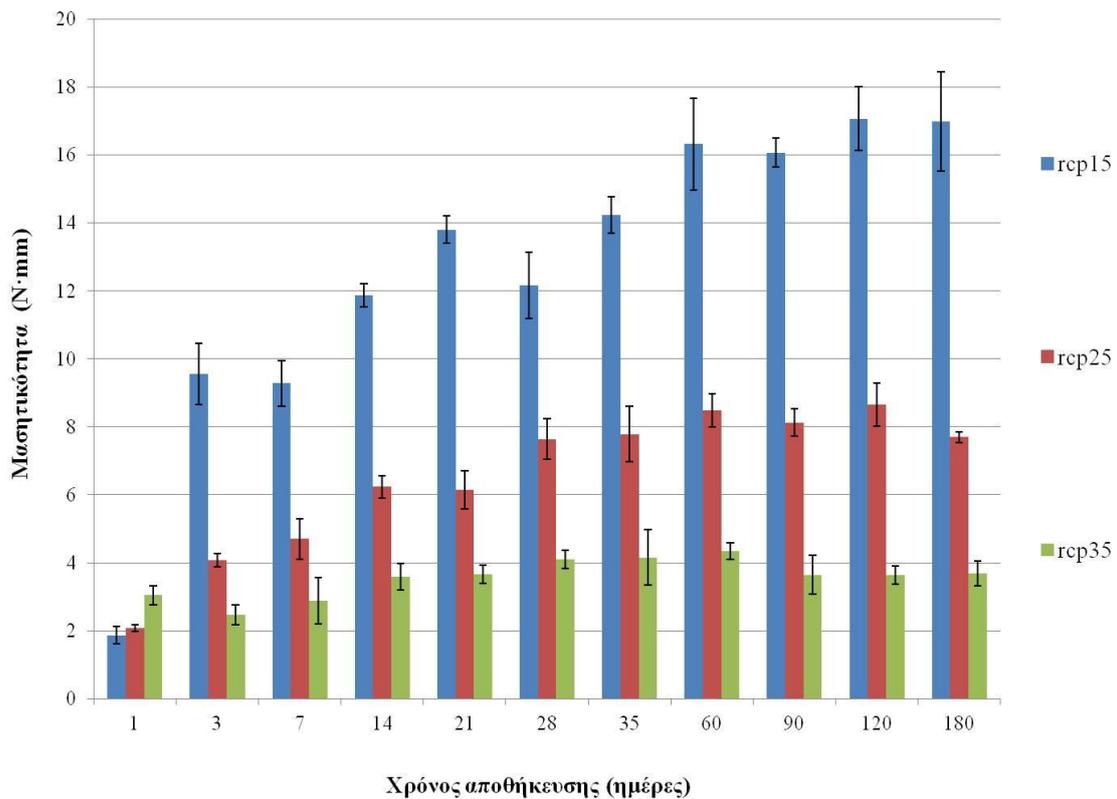
Αναφορικά με τα δείγματα σταφιδόπαστας με πλαστικοποιητή (Διάγραμμα 7.9β), τις υψηλότερες τιμές συνεκτικότητας παρουσίασαν εκείνα τα δείγματα στα οποία προστέθηκε γλυκερόλη κυρίως σε ποσοστό >5%, τις οποίες διατήρησαν παρά την μείωση τους έως και το τέλος της αποθήκευσης. Την σημαντικά μικρότερη τιμή της συνεκτικότητας, καθόλη τη διάρκεια της αποθήκευσης εκτός από την πρώτη ημέρα, εμφάνισε το δείγμα crw5, της οποίας η τιμή φάνηκε να μειώνεται σημαντικά σχεδόν σε κάθε χρόνο μέτρησης, από την αρχή έως το τέλος της αποθήκευσης. Αντίστοιχα μεταβλήθηκε και η συνεκτικότητα του δείγματος crw10 ενώ το δείγμα crw15 φάνηκε να μεταβάλεται σημαντικά ως προς την παραπάνω παράμετρο υφής, την 3^η

εβδομάδα και τον 3^ο μήνα αποθήκευσης. Σχεδόν στο σύνολο των δειγμάτων σταφιδόπαστας με γλυκερόλη, η τιμή της συνεκτικότητας μειώθηκε σημαντικά ήδη από την πρώτη στην τρίτη ημέρα καθώς και στην 2^η εβδομάδα αποθήκευσης, ενώ σημαντική μείωση καταγράφηκε και στον τελευταίο μήνα.



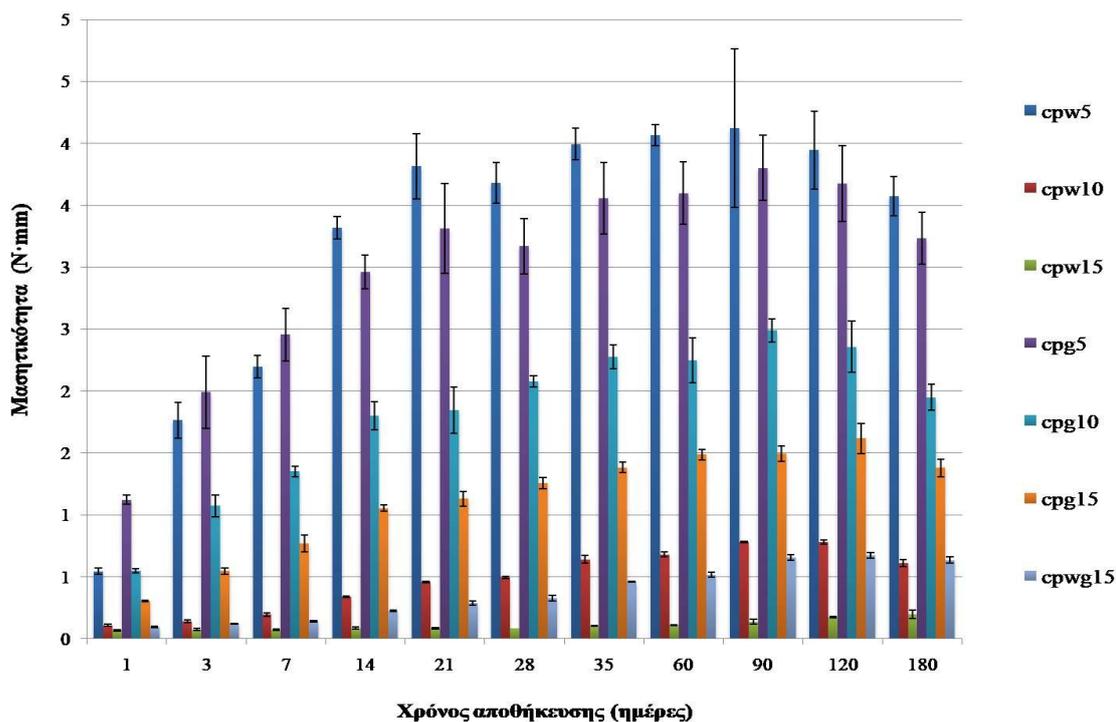
Διάγραμμα 7.9β: Μεταβολή της συνεκτικότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας με πλαστικοποιητή, συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης.

Τα ληφθέντα αποτελέσματα της μασητικότητας (Διάγραμμα 7.10α) έδειξαν σημαντική διαφοροποίηση των μετρούμενων τιμών σε σχέση με τη θερμοκρασία αποθήκευσης. Η τιμή της μασητικότητας του δείγματος rcr15 ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή του δείγματος rcr25 που με τη σειρά της ήταν μεγαλύτερη από εκείνη του δείγματος rcr35, σε όλη τη διάρκεια αποθήκευσης. Η μασητικότητα τόσο στο δείγμα rcr25 όσο και στο δείγμα rcr15 αυξήθηκε σημαντικά από την πρώτη στην τρίτη ημέρα αποθήκευσης, μεταξύ της 2^{ης} και 4^{ης} εβδομάδας καθώς και τον 2^ο μήνα αποθήκευσης. Όσο αφορά το δείγμα rcr35 σημαντική διαφοροποίηση παρατηρήθηκε στη 2^η εβδομάδα και έπειτα εμφανίστηκαν στατιστικά σημαντικές αλλά μικρές μεταβολές μέχρι το τέλος της αποθήκευσης.



Διάγραμμα 7.10α: Μεταβολή της μασητικότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή, συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης.

Αναφορικά με τα δείγματα σταφιδόπαστας με πλαστικοποιητή παρατηρήθηκε στο σύνολο των δειγμάτων αύξηση της μασητικότητας κατά την αποθήκευση, της οποίας το εύρος της μεταβολής ποικίλε ανάλογα με τον τύπο και την συγκέντρωση του προστιθέμενου πλαστικοποιητή. Γενικότερα, την μεγαλύτερη τιμή της μασητικότητας παρουσίασε το δείγμα crw5 μετά τον χρόνο αποθήκευσης των 2 εβδομάδων καθώς το πρότερο διάστημα το δείγμα crg5 είχε μεγαλύτερη μασητικότητα ενώ την μικρότερη τιμή παρουσίασε το δείγμα crw15. Σε ποσοστό προσθήκης $\geq 10\%$, τα δείγματα με γλυκερόλη εμφάνισαν στατιστικά σημαντικά μεγαλύτερες τιμές μασητικότητας ($p < 0.05$) συγκρινόμενα με τα δείγματα σταφιδόπαστας με νερό.



Διάγραμμα 7.10β: Μεταβολή της μασσητικότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας με πλαστικοποιητή, συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης.

Συμπερασματικά, από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι για όλες τις προσδιορισθείσες μηχανικές ιδιότητες υπήρξε στατιστικά σημαντική μεταβολή τους ($p < 0.05$), σε σχέση με τον χρόνο αποθήκευσης. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλες τις περιπτώσεις, η παρατηρούμενη μεταβολή είναι πολύ πιο έντονη στην αρχή της αποθήκευσης ενώ στις περισσότερες των περιπτώσεων σταθεροποιείται τους τελευταίους μήνες. Για παράδειγμα, η σκληρότητα της σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή που αποθηκεύτηκε στους 25°C, αυξήθηκε κατά 12 N τον πρώτο μήνα αποθήκευσης ενώ η επιπλέον αύξηση μέχρι το πέρας της αποθήκευσης (6 μήνες) ήταν μόλις 3 N. Τα ληφθέντα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η εσωτερική διεργασία που λαμβάνει χώρα κατά την αποθήκευση και πιθανολογείται ότι είναι η κρυστάλλωση των σακχάρων, εντείνεται στο χρονικό διάστημα αποθήκευσης των πρώτων 30 ημερών, ενώ εξακολουθεί να πραγματοποιείται σε περιορισμένη όμως έκταση, κατά την περαιτέρω αποθήκευση μέχρι το χρονικό διάστημα των 6 μηνών. Οι υπόλοιπες εξεταζόμενες παράμετροι υφής (κομμώδης υφή (gumminess) και ελαστικότητα (springiness)) παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.15.

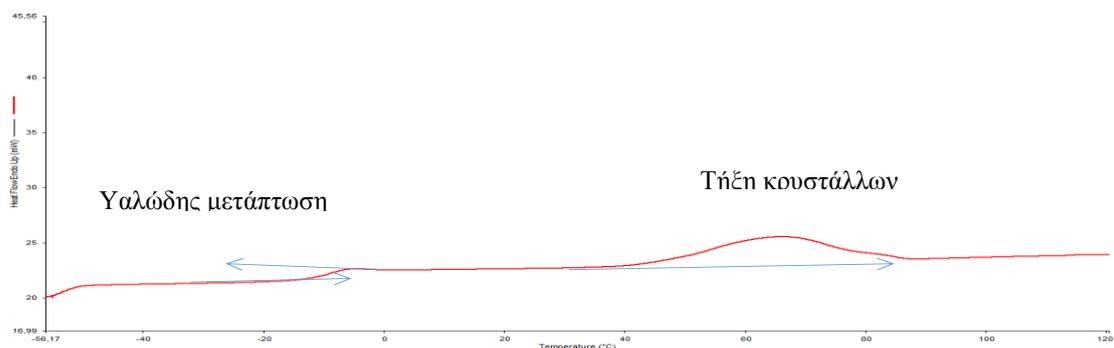
Πίνακας 7.15: Λοιπές παράμετροι υφής

Δείγμα / Χρόνος αποθήκευσης	Κομμώδης υφή (N)										
	1	3	7	14	21	28	42	60	90	120	180
rcp15	1.86±0.25	9.53±0.92	9.18±0.66	11.82±0.36	13.81±0.38	12.19±0.98	14.22±0.54	16.36±1.35	16.08±0.44	16.88±1.15	16.97±1.46
rcp25	2.09±0.11	4.08±0.21	4.69±0.61	6.22±0.32	6.12±0.56	7.65±0.60	7.76±0.80	8.44±0.48	8.11±0.43	8.56±0.64	7.69±0.16
rcp35	2.39±0.16	2.46±0.29	2.88±0.68	3.59±0.39	3.67±0.27	4.10±0.27	4.15±0.82	4.33±0.26	3.79±0.26	3.63±0.27	3.69±0.37
cpw5	0.54±0.03	1.76±0.14	2.20±0.09	3.30±0.08	3.81±0.27	3.67±0.16	3.99±0.13	4.05±0.08	3.64±0.70	3.49±0.46	3.57±0.16
cpw10	0.11±0.01	0.14±0.01	0.20±0.01	0.34±0.00	0.46±0.01	0.49±0.01	0.64±0.03	0.68±0.02	0.78±0.00	0.78±0.01	0.61±0.02
cpw15	0.07±0.01	0.07±0.01	0.07±0.00	0.09±0.01	0.09±0.01	0.08±0.00	0.10±0.00	0.11±0.00	0.14±0.02	0.17±0.01	0.19±0.03
cpg5	1.12±0.04	1.99±0.29	2.46±0.22	2.96±0.13	3.31±0.36	3.17±0.21	3.55±0.29	3.59±0.25	3.81±0.25	3.67±0.30	3.23±0.21
cpg10	0.54±0.02	1.08±0.10	1.35±0.04	1.80±0.11	1.84±0.19	2.07±0.05	2.26±0.08	2.24±0.18	2.49±0.09	2.35±0.21	1.95±0.10
cpg15	0.30±0.01	0.55±0.03	0.77±0.07	1.05±0.03	1.12±0.06	1.25±0.05	1.38±0.05	1.48±0.05	1.49±0.06	1.62±0.12	1.38±0.07
cpwg15	0.10±0.01	0.12±0.00	0.14±0.00	0.23±0.00	0.29±0.02	0.33±0.02	0.46±0.00	0.51±0.02	0.66±0.02	0.67±0.02	0.63±0.03

Δείγμα / Χρόνος αποθήκευσης	Ελαστικότητα (mm)										
	1	3	7	14	21	28	42	60	90	120	180
rcp15	1.00±0.00	1.00±0.01	1.01±0.02	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.01±0.02	1.00±0.00
rcp25	1.00±0.01	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.01	1.00±0.00	1.01±0.01	1.00±0.00
rcp35	1.27±0.05	1.00±0.01	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00
cpw5	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.01	1.00±0.01	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.01±0.01	1.00±0.00
cpw10	1.01±0.03	1.00±0.00	1.00±0.00	0.99±0.01	1.00±0.00	1.00±0.01	1.00±0.01	1.00±0.01	1.00±0.00	1.00±0.01	1.01±0.01
cpw15	0.99±0.01	0.99±0.00	1.00±0.00	1.00±0.01	0.97±0.01	1.00±0.00	1.00±0.00	0.99±0.01	1.01±0.00	1.01±0.01	1.00±0.00
cpg5	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.01	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00
cpg10	1.01±0.00	1.00±0.01	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.01	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00
cpg15	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.01	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.01	1.01±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00
cpwg15	1.00±0.01	1.01±0.00	1.01±0.00	1.00±0.01	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.01	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00	1.00±0.00

7.5 Μελέτη θερμικών ιδιοτήτων των δειγμάτων σταφιδόπαστας και μιγμάτων πρότυπων σακχάρων

Οι θερμιδομετρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα σταφιδόπαστας χρησιμοποιώντας θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης (DSC 6, Perkin Elmer Inc, Waltham, Massachusetts 02451, USA) και το λογισμικό Pyris για Windows. Σε κάθε θερμογράφημα προσδιορίστηκε η θερμοκρασία στην έναρξη (onset), στο μέσο (midpoint), στο καταληκτικό σημείο (endpoint) και η ενθαλπία ΔH_m (J/g) των κορυφών που εμφανίστηκαν και αντιστοιχούν στη θερμοκρασία τήξεως των σχηματισμένων κρυστάλλων, χρησιμοποιώντας το λογισμικό Pyris. Τα τελικά αποτελέσματα αποτελούν το μέσο όρο τριών επαναλήψεων. Στο παρακάτω θερμογράφημα (Εικόνα 7.2) παρουσιάζεται ένα τυπικό θερμογράφημα δείγματος σταφιδόπαστας, η οποία περιέχει νερό ως πλαστικοποιητή, στο οποίο διακρίνεται η υαλώδης μετάπτωση καθώς και μία κορυφή στο θερμοκρασιακό εύρος 35 έως 85°C. Η παρουσία αυτής της κορυφής σχετίζεται με την τήξη των περιεχόμενων κρυσταλλικών σακχάρων. Αντίστοιχες θερμοκρασίες τήξης των σακχάρων έχουν δημοσιευτεί σε προγενέστερες έρευνες των Badii et al. (2014) και Rahman (2007) που μελέτησαν τις θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων αποξηραμένων σύκων και χουρμά, αντίστοιχως. Ωστόσο, σε αρκετές περιπτώσεις εμφανίστηκαν δύο κορυφές, πιθανότατα ως αποτέλεσμα της συνύπαρξης διαφορετικών κρυσταλλικών δομών, στα εξεταζόμενα δείγματα σταφιδόπαστας. Επιπρόσθετα, για τα λυοφιλιωμένα δείγματα σταφιδόπαστας προσδιορίστηκε η θερμοκρασία (T_g) και η ειδική θερμότητα (ΔC_p) (J/g) της υαλώδους μετάπτωσης (βλ.εικ.7.2).

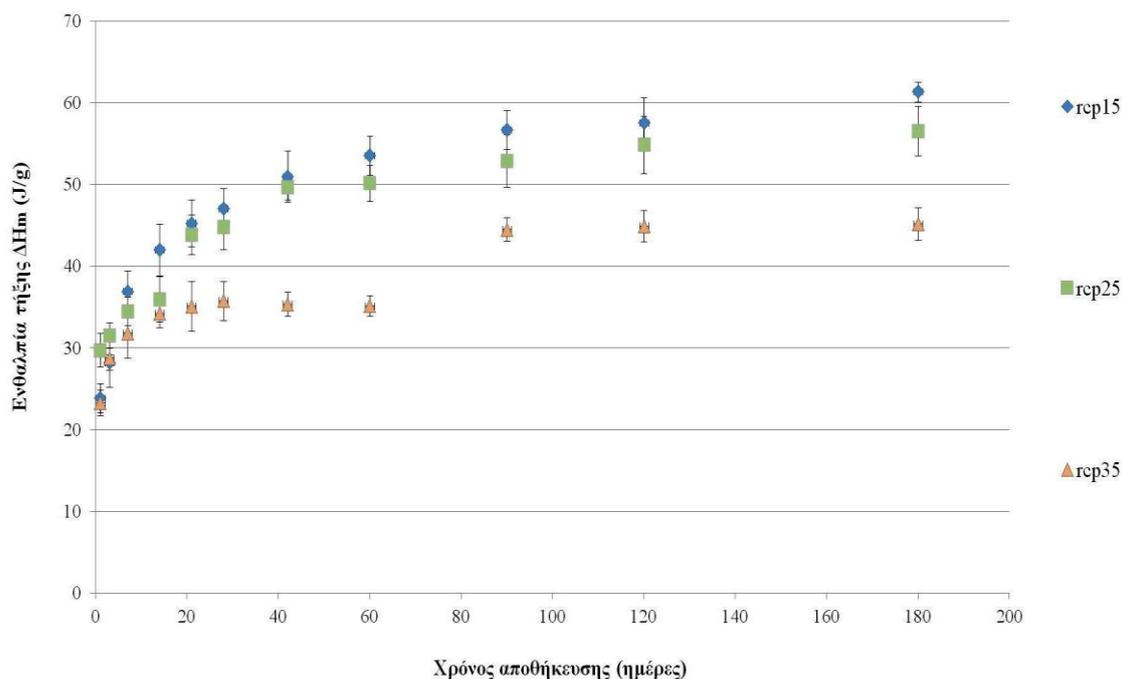


Εικόνα 7.2: Τυπικό θερμογράφημα DSC δειγμάτων σταφιδόπαστας.

7.5.1 Μελέτη της θερμοκρασίας και ενθαλπία τήξης (T_m και ΔH_m) και της θερμοκρασίας και ειδικής θερμότητας της υαλώδους μεταπτώσεως (T_g και ΔC_p) των λυοφιλιωμένων δειγμάτων σταφιδόπαστας

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) χρησιμοποιήθηκε επιπλέον για τη διερεύνηση των θερμικών μεταπτώσεων των λυοφιλιωμένων δειγμάτων σταφιδόπαστας, συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης και της προσθήκης πλαστικοποιητή. Η λυοφιλίωση των δειγμάτων κρίθηκε επιβεβλημένη προκειμένου να είναι πρακτικά δυνατή η μελέτη της υαλώδους μετάπτωσης τους. Το Διάγραμμα 7.11, παρουσιάζει την μεταβολή της ενθαλπίας τήξης (ΔH_m) των κρυστάλλων στα λυοφιλιωμένα δείγματα σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή, σε σχέση με τον χρόνο και την θερμοκρασία αποθήκευσης.

Η ενθαλπία τήξης (J/g) κυμάνθηκε από 23.87 ± 1.77 έως 61.35 ± 1.22 , 29.73 ± 2.04 έως 56.55 ± 3.02 και 23.28 ± 1.58 έως 45.20 ± 2.01 , για τα δείγματα rcp15, rcp25 και rcp35 αντιστοίχως. Σύμφωνα με τα ληφθέντα αποτελέσματα, η κρυστάλλωση των σακχάρων είναι εμφανής ήδη από την πρώτη ημέρα αποθήκευσης και για τις τρεις εξεταζόμενες περιπτώσεις δειγμάτων. Από τη στατιστική ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων προέκυψε ότι η ενθαλπία τήξης του δείγματος rcp15 μεταβάλλεται σημαντικά σχεδόν σε όλο το διάστημα της αποθήκευσης. Ωστόσο η αύξηση της, σε μεγάλη κλίμακα, λαμβάνει χώρα από τη πρώτη ημέρα έως και τις 6 εβδομάδες αποθήκευσης ενώ έπειτα παρατηρείται περαιτέρω σημαντική αύξηση αλλά μικρότερου βαθμού.



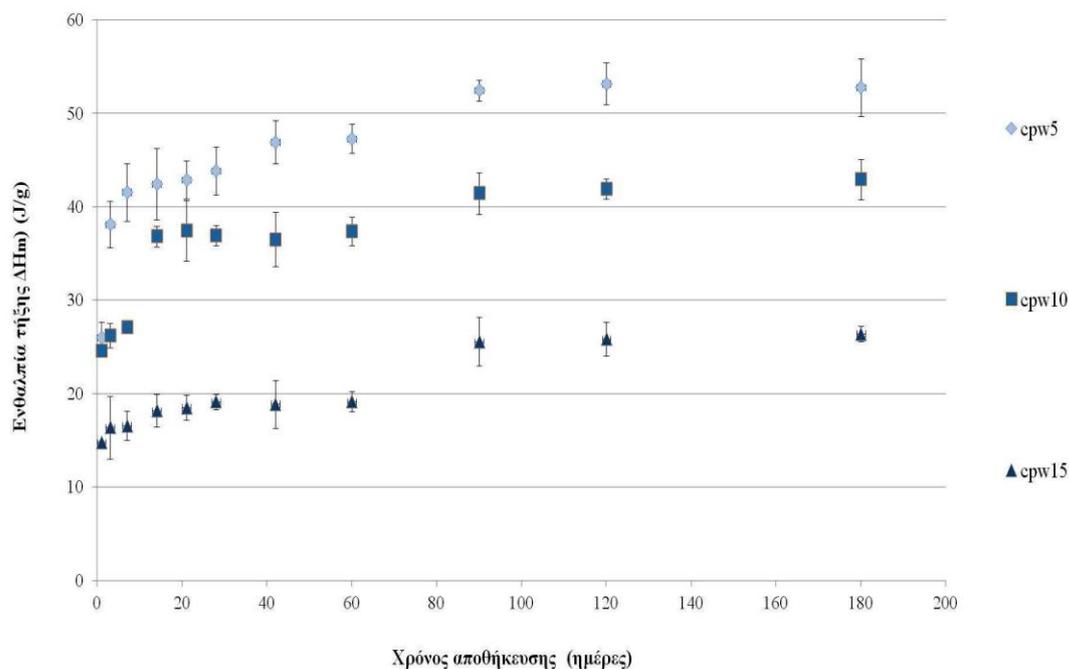
Διάγραμμα 7.11: Μεταβολή της ενθαλπίας τήξης (ΔH_m) των λυοφιλιωμένων δειγμάτων σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή, συναρτήσεως της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης.

Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν για το δείγμα rcp25, ενώ η ενθαλπία τήξης του δείγματος rcp35 φαίνεται να σταθεροποιείται στους 3 μήνες αποθήκευσης. Γενικότερα, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η κρυστάλλωση πραγματοποιείται με εντατικό ρυθμό τις πρώτες 6 εβδομάδες αποθήκευσης, ενώ στη συνέχεια το φαινόμενο ομαλοποιείται και εξακολουθεί να λαμβάνει χώρα σε μικρότερη κλίμακα. Εξετάζοντας την επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης στα δείγματα σταφιδόπαστας προκύπτει ότι αυξανόμενης της τιμής της, παρατηρείται μια σημαντική μείωση της ενθαλπίας τήξης.

Δηλαδή οι τιμές της ενθαλπίας τήξης του δείγματος rcp15 είναι σημαντικά μεγαλύτερες από εκείνες του δείγματος rcp25, το οποίο αντίστοιχα διαφοροποιείται σημαντικά από το δείγμα rcp35, εξάγοντας το συμπέρασμα ότι η κρυστάλλωση των σακχάρων στη σταφιδόπαστα είναι πιο έντονη στις χαμηλότερες θερμοκρασίες αποθήκευσης. Η κρυστάλλωση των άμορφων βιοπολυμερών, όπως έχει προαναφερθεί στο θεωρητικό μέρος, ελέγχεται κινητικά από την υαλώδη μετάπτωση και συγκεκριμένα επηρεάζεται άμεσα από τη διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας αποθήκευσης και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ($T-T_g$) (Roos & Karel,

1991b; Slade & Levine, 1991). Ειδικότερα στην συγκεκριμένη περίπτωση, η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης από τους 15 στους 35°C προκαλεί περαιτέρω την αύξηση του εύρους της θερμοκρασιακής διαφοράς. Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη την παραπάνω θεωρητική προσέγγιση, θα αναμενόταν αύξηση της κρυστάλλωσης με την αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης, γεγονός που δεν επαληθεύεται από τα ληφθέντα πειραματικά αποτελέσματα. Ωστόσο η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης συνεπάγεται την μείωση του ιξώδους και την αύξηση της κινητικής ενέργειας των μορίων των σακχάρων, παράγοντες που πιθανότατα ευνοούν την επαναδιάλυση των κρυστάλλων εις βάρος της κρυσταλλικής ανάπτυξης.

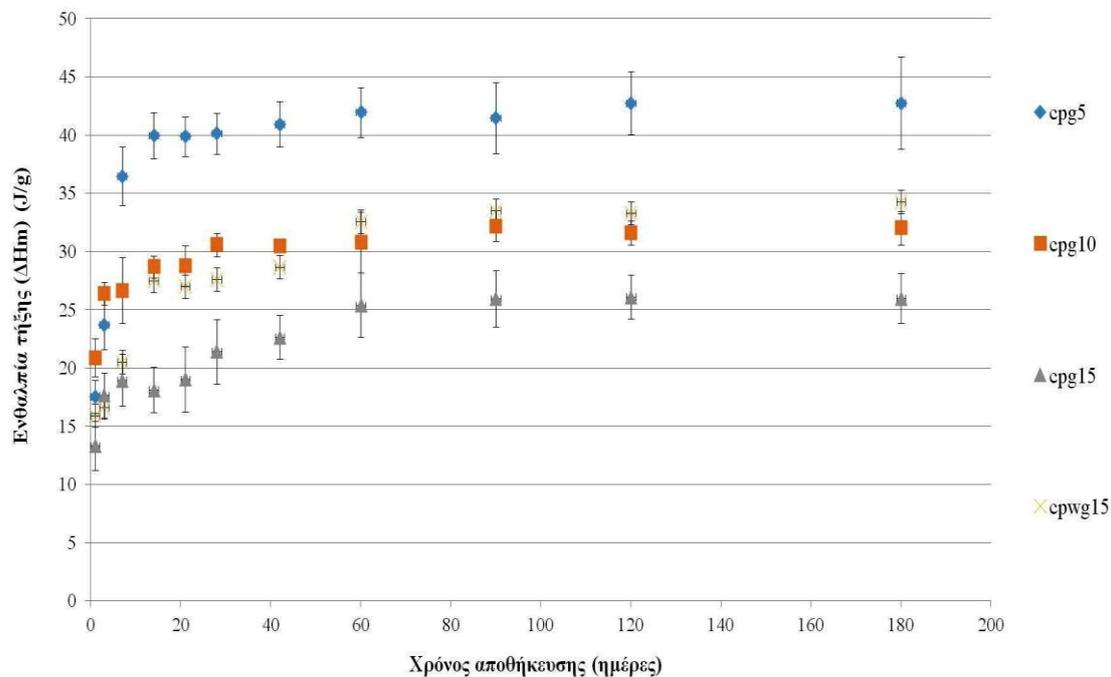
Το Διάγραμμα 7.12 παρουσιάζει τις μεταβολές της ΔH_m των κρυσταλλικών σακχάρων συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης και της συγκέντρωσης του προστιθέμενου νερού (5, 10 & 15% κ.β.). Η ενθαλπία τήξης (J/g) των δειγμάτων crw5, crw10 και crw15, την πρώτη ημέρα αποθήκευσης βρέθηκε να ισούται αντίστοιχα με 26.01 ± 1.69 , 24.58 ± 0.64 και 14.78 ± 0.16 . Μετά την παρατεταμένη αποθήκευση των δειγμάτων σταφιδόπαστας για 6 μήνες, οι τιμές αυτές διαμορφώθηκαν αντίστοιχα σε 52.77 ± 3.10 , 42.94 ± 2.19 και 26.41 ± 0.79 J/g. Το δείγμα crw5 εμφανίζει στατιστικά σημαντική διαφορά της ενθαλπίας τήξης από την πρώτη στη τρίτη ημέρα αποθήκευσης και έπειτα στις 6 εβδομάδες και 3 και 6 μήνες. Ωστόσο, η σημαντικά μεγάλη αύξηση εντοπίζεται στο αρχικό χρονικό διάστημα αποθήκευσης (έως και 6 εβδομάδες) δεδομένου ότι μετά από αυτό το διάστημα η εξεταζόμενη μεταβλητή παρουσιάζει σημαντικές αλλά μικρές διαφορές. Παρόμοια συμπεριφορά επέδειξαν και τα δύο άλλα δείγματα σταφιδόπαστας με 10 και 15% προσθήκη νερού (crw10 και crw15). Επιπρόσθετα, προκύπτει από το Διάγραμμα 7.13 ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του νερού συνετέλεσε στην παρεμπόδιση του φαινομένου της κρυστάλλωσης στα δείγματα σταφιδόπαστας, γεγονός που αποτυπώνεται στις μειωμένες τιμές της ΔH_m . Η σημαντική αυτή μεταβολή της ΔH_m καθ' όλη τη διάρκεια αποθήκευσης υποδεικνύει, ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του πλαστικοποιητή και συγκεκριμένα του νερού, παρεμποδίζει και περιορίζει την έκταση του φαινομένου της κρυστάλλωσης, κατά την παρατεταμένη αποθήκευση των δειγμάτων σταφιδόπαστας.



Διάγραμμα 7.12: Μεταβολή της ενθαλπίας τήξης (ΔH_m) των δειγμάτων σταφιδόπαστας με προσθήκη νερού, συναρτήσει της συγκέντρωσης και του χρόνου αποθήκευσης.

Στο Διάγραμμα 7.13 παρίσταται η μεταβολή της ΔH_m των δειγμάτων σταφιδόπαστας συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης και της προσθήκης γλυκερόλης σε ποσοστό 5, 10 & 15% κ.β. Οι αρχικές τιμές της ΔH_m (J/g) ήταν ίσες με 17.54 ± 1.41 , 20.90 ± 1.62 και 13.34 ± 2.11 ενώ αυξήθηκαν σε 42.77 ± 3.96 , 32.04 ± 1.46 και 26.00 ± 2.16 , στο χρονικό διάστημα αποθήκευσης των 6 μηνών, όσο αφορά τα δείγματα $crp5$, $crp10$ και $crp15$, αντιστοίχως. Για το δείγμα $crp15$, η τιμή της ενθαλπίας κυμάνθηκε από 15.93 ± 1.82 έως 34.29 ± 1.41 στο ίδιο χρονικό διάστημα αποθήκευσης. Σε όλες τις περιπτώσεις σημειώθηκε σημαντική αύξηση της μεταβλητής από την πρώτη στη τρίτη ημέρα αποθήκευσης ενώ περαιτέρω εξακολούθησε να αυξάνεται σημαντικά μέχρι το πέρας της αποθήκευσης αλλά σε μικρότερο βαθμό. Όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων σταφιδόπαστας με νερό, η αύξηση της προσθήκης γλυκερόλης επέδρασε σημαντικά στη τιμή της ΔH_m καθώς εμφανίστηκε σημαντικά μεγαλύτερη στο δείγμα $crp5$ σε σύγκριση με το δείγμα $crp10$ ενώ την χαμηλότερη τιμή παρουσίασε το δείγμα $crp15$. Παρά το γεγονός ότι η αύξηση του ιξώδους των δειγμάτων σταφιδόπαστας, λόγω της αυξημένης ποσότητας γλυκερόλης, συντελεί στην αύξηση του ρυθμού διάχυσης των σακχάρων από το άμορφο μίγμα προς τις κρυσταλλικές περιοχές, είναι πιθανόν ότι πραγματοποιούνται διεργασίες επαναδιάλυσης,

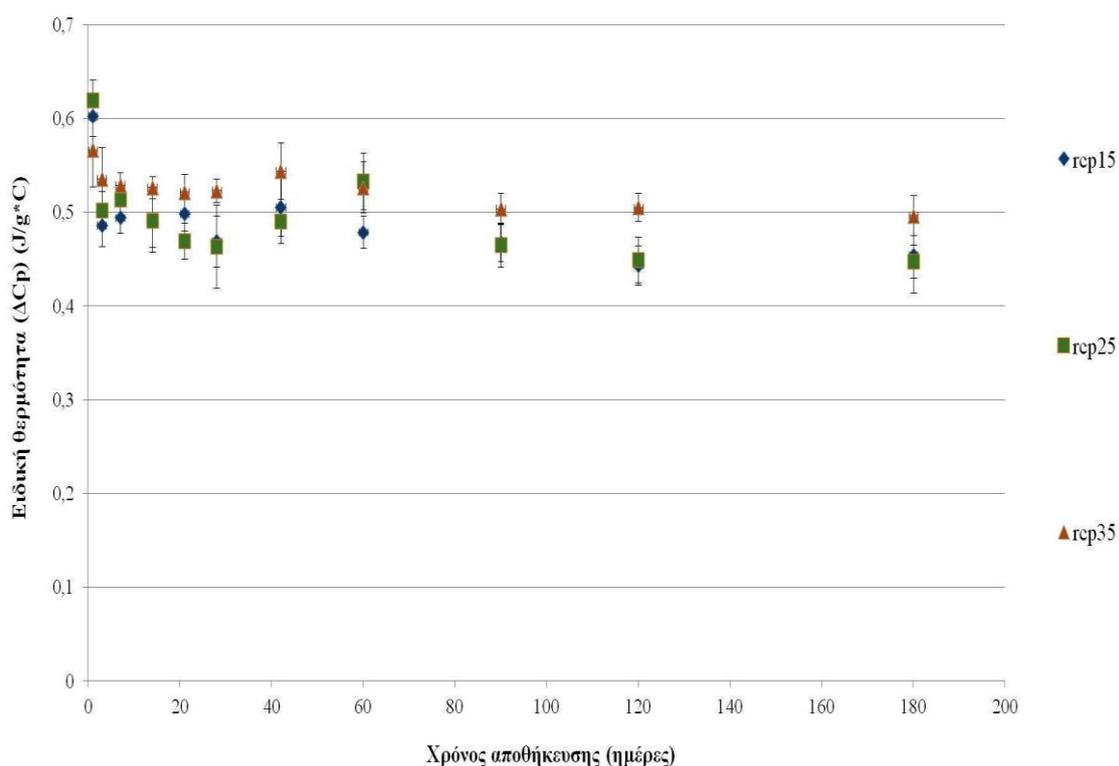
ειδικότερα στις μεγάλες συγκεντρώσεις πλαστικοποιητή ($\geq 10\%$), που επιφέρουν τελικά την παρατηρούμενη μείωση της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Επιπρόσθετα, είναι πιθανό τα μόρια της γλυκερόλης, δρώντας ανταγωνιστικά ως προς τα σάκχαρα, να επικάθονται στο κρυσταλλικό πλέγμα και να μην επιτρέπουν στα μόρια των σακχάρων να πλησιάσουν και να ενσωματωθούν στην συγκεκριμένη θέση, παρεμποδίζοντας την κρυσταλλική ανάπτυξη (Hartel, 2011). Συμπερασματικά, η προσθήκη γλυκερόλης φαίνεται ότι αναστέλλει την κρυστάλλωση που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης της σταφιδόπαστας, αποτελώντας έναν αποτελεσματικό, φυσικό και οικονομικό μέσο για την αντιμετώπιση της ποιοτικής υποβάθμισης της Κορινθιακής Σταφίδας κατά την αποθήκευση.



Διάγραμμα 7.13: Μεταβολή της ενθαλπίας τήξης (ΔH_m) των δειγμάτων σταφιδόπαστας με προσθήκη γλυκερόλης και νερού/γλυκερόλης, συναρτήσει της συγκέντρωσης και του χρόνου αποθήκευσης.

Στα παρακάτω Διάγραμματα 7.14, 7.15 και 7.16 παρουσιάζεται η μεταβολή της ειδικής θερμότητας ΔC_p ($J/g \cdot C$) της υαλώδους μεταπτώσεως των δειγμάτων σταφιδόπαστας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και το χρόνο αποθήκευσης αλλά και την προσθήκη πλαστικοποιητή. Ειδικότερα όσο αφορά τα δείγματα χωρίς πλαστικοποιητή, όπως προκύπτει από το Διάγραμμα 7.14, παρατηρείται αύξηση των τιμών της ειδικής θερμότητας αυξανόμενης της θερμοκρασίας αποθήκευσης. Η τιμή

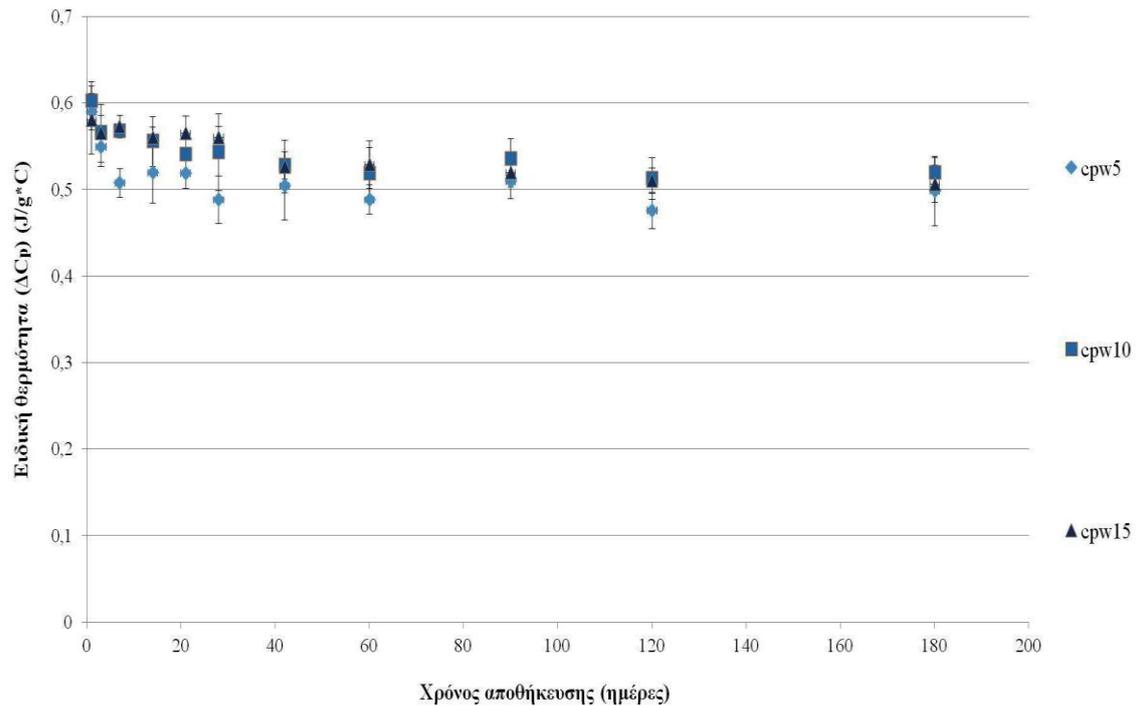
της ΔC_p μεταβλήθηκε από 0.60 ± 0.02 , 0.62 ± 0.02 και 0.57 ± 0.04 σε 0.45 ± 0.04 , 0.45 ± 0.02 και 0.50 ± 0.02 για τα δείγματα rcp15, rcp25 και rcp35 αντίστοιχα, μέχρι το πέρας των έξι μηνών αποθήκευσης. Δεδομένου ότι η μείωση των τιμών της ΔC_p στα δείγματα σταφιδόπαστας, συνδέεται με τη μείωση των περιοχών που επικρατεί η άμορφη κατάσταση και συνεπακόλουθα με την αύξηση των κρυσταλλικών περιοχών, τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τα προηγούμενα υποδεικνύοντας την αύξηση της κρυσταλλικής ανάπτυξης, με τη μείωση της θερμοκρασίας αποθήκευσης. Αναφορικά με το δείγμα rcp25 εμφανίστηκε μια σημαντική μείωση της τιμής της ΔC_p από την πρώτη στη τρίτη ημέρα αποθήκευσης ενώ περαιτέρω σημειώθηκε επιπλέον μείωση, η οποία όμως δεν ήταν στατιστικά σημαντική. Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν για τα άλλα δύο δείγματα rcp15 και rcp35, των οποίων όμως η ΔC_p φάνηκε ότι διαφοροποιήθηκε σημαντικά στους τρεις ή έξι τελευταίους μήνες της αποθήκευσης.



Διάγραμμα 7.14: Μεταβολή της ειδικής θερμότητας (ΔC_p) των δειγμάτων σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή, συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης.

Στο Διάγραμμα 7.15 παρουσιάζεται η μεταβολή της ΔC_p συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης και της συγκέντρωσης νερού στα εξεταζόμενα δείγματα

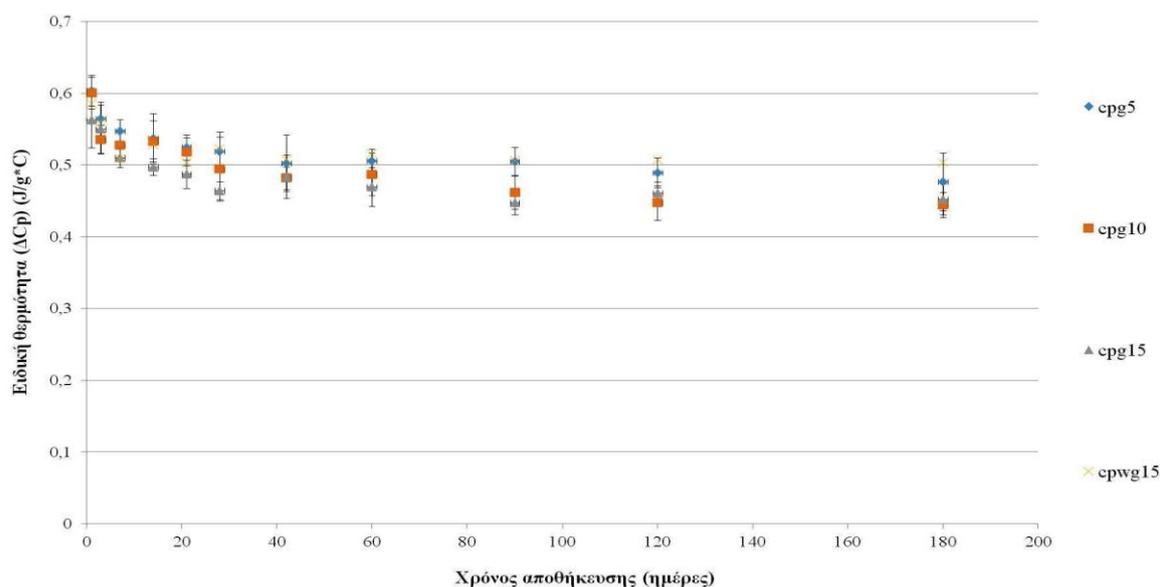
σταφιδόπαστας. Σε όλα τα δείγματα, ανεξαρτήτως συγκέντρωσης νερού, παρατηρείται μια τάση μείωσης της ΔC_p σε σημαντικό επίπεδο με την αύξηση του χρόνου αποθήκευσης, ιδιαίτερα στο αρχικό διάστημα της αποθήκευσης. Συγκεκριμένα, οι τιμές της ΔC_p , στο συνολικό χρονικό διάστημα της αποθήκευσης, κυμάνθηκαν από 0.59 ± 0.02 , 0.60 ± 0.02 και 0.58 ± 0.02 σε 0.50 ± 0.03 , 0.52 ± 0.02 και 0.51 ± 0.02 για τα δείγματα $crw5$, $crw10$ και $crw15$ αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7.15: Μεταβολή της ειδικής θερμότητας (ΔC_p) των δειγμάτων σταφιδόπαστας με προσθήκη νερού, συναρτήσει της συγκέντρωσης και του χρόνου αποθήκευσης.

Αντίστοιχη τάση μείωσης της ΔC_p επέδειξαν και τα δείγματα σταφιδόπαστας με γλυκερόλη σε ποσοστό προσθήκης 5, 10 και 15% κ.β. (Διάγραμμα 7.16). Οι αρχικές τιμές της ΔC_p των δειγμάτων $crg5$, $crg10$ και $crg15$ βρέθηκαν ίσες με 0.60 ± 0.03 , 0.60 ± 0.02 και 0.56 ± 0.02 αντίστοιχα ενώ το δείγμα $crwg15$ είχε τιμή 0.59 ± 0.05 . Στο τέλος της αποθήκευσης οι παραπάνω τιμές μεταβλήθηκαν αντίστοιχα σε 0.48 ± 0.05 , 0.44 ± 0.02 , 0.45 ± 0.02 και 0.50 ± 0.04 . Σχεδόν σε όλα τα εξεταζόμενα χρονικά διαστήματα αποθήκευσης, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της τιμής της ΔC_p , σε όλα τα δείγματα σταφιδόπαστας με γλυκερόλη. Εφόσον η μεταβολή της ειδικής θερμότητας, εξαρτάται από το κλάσμα της άμορφης φάσης (Aguilera et al, 1997), μπορεί να αποτελέσει ένα δείκτη για την εκτίμηση της κρυσταλλικότητας σε

ημικρυσταλλικά υποστρώματα, όπως η σταφιδόπαστα, δεδομένου ότι η ειδική θερμότητα ενός άμορφου υλικού είναι πάντα υψηλότερη από την αντίστοιχη ειδική θερμότητα ενός υλικού στην κρυσταλλική κατάσταση (Hancock & Zografis, 1996). Συνεπώς, η μείωση της τιμής της ΔC_p , αυξανόμενης της συγκέντρωσης της γλυκερόλης και του χρόνου αποθήκευσης, μπορεί να αποδοθεί στη μείωση των περιεχόμενων σακχάρων σε άμορφη κατάσταση και στην αύξηση της κρυσταλλικότητάς τους. Αναφορικά με το μέγεθος της μεταβολής, προκύπτει ότι για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα, αυτό είναι αξιοσημείωτα μεγαλύτερο τις πρώτες ημέρες αποθήκευσης ενώ έπειτα εξακολουθεί να μεταβάλεται σημαντικά, εξαρτώμενο από την συγκέντρωση γλυκερόλης, αλλά σε μικρότερο βαθμό.



Διάγραμμα 7.16: Μεταβολή της ειδικής θερμότητας (ΔC_p) των δειγμάτων σταφιδόπαστας με προσθήκη γλυκερόλης και νερού/γλυκερόλης, συναρτήσει της συγκέντρωσης και του χρόνου αποθήκευσης.

Συνοψίζοντας, ο χρόνος και η θερμοκρασία αποθήκευσης καθώς και η προσθήκη πλαστικοποιητή επιδρούν σημαντικά σε όλες τις εξεταζόμενες παραμέτρους. Η ΔH_m των δειγμάτων σταφιδόπαστας αυξήθηκε ενώ η ΔC_p μειώθηκε με το χρόνο αποθήκευσης, εξαρτώμενη τόσο από τη θερμοκρασία αποθήκευσης όσο και από την συγκέντρωση του προστιθέμενου πλαστικοποιητή. Σε όλες τις περιπτώσεις των δειγμάτων, παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη μεταβολή τις πρώτες ημέρες ή εβδομάδες αποθήκευσης ενώ περαιτέρω εξακολούθησε να υφίσταται σημαντική αλλά μικρότερης κλίμακας μεταβολή. Η μεταβολή αυτή αποδόθηκε στην κρυστάλλωση των

σακχάρων και τα ληφθέντα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του πλαστικοποιητή ή της θερμοκρασίας αποθήκευσης, παρεμποδίζει και περιορίζει την έκταση του φαινομένου της κρυστάλλωσης, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των δειγμάτων σταφιδόπαστας.

7.5.2 Διερεύνηση της επίδρασης της σύστασης των σακχάρων και της προσθήκης φυτικών ινών στην κρυστάλλωση και στην υαλώδη μετάπτωση

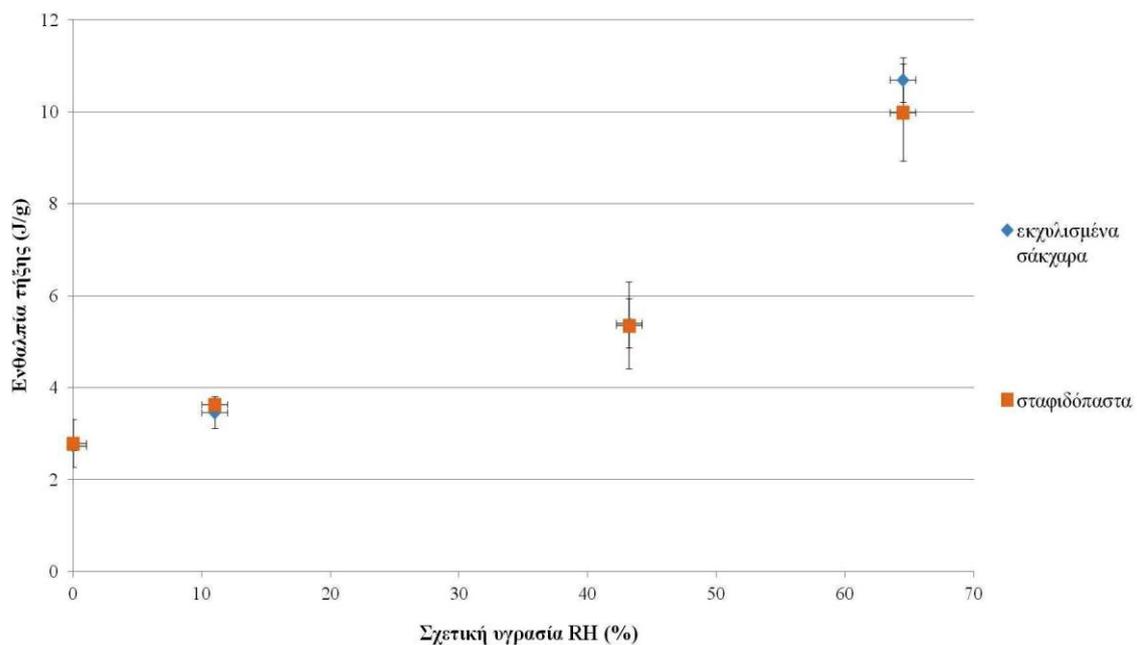
Στο πειραματικό αυτό στάδιο εξετάσθηκε η επίδραση της αναλογίας των δύο δομικών σακχάρων της σταφίδας (φρουκτόζη και γλυκόζη) και της ποσότητας και της φύσης των φυτικών ινών στην ενθαλπία τήξης (ΔH_m) και στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) των πρότυπων μιγμάτων. Επιπλέον, μελετήθηκαν οι θερμικές ιδιότητες του λυοφιλιωμένου εκχυλίσματος σακχάρων της μαύρης Κορινθιακής σταφίδας σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς που αποτέλεσε η σταφιδόπαστα. Δεδομένου ότι η αναλογία των δομικών σακχάρων βρέθηκε ίση με 1:1, παρασκευάσθηκαν πρότυπα υδατικά διαλύματα φρουκτόζης και γλυκόζης με αναλογίες 1:1, 1:1.2, 1:1.5, 1.2:1 και 1.5:1. Η επιλογή των αναλογιών αυτών έγινε με σκοπό την προσομοίωση των διαφόρων αναλογιών γλυκόζης και φρουκτόζης που δύνανται να ενυπάρχουν φυσικά στη σταφίδα. Επιπλέον, η περιεκτικότητα των φυτικών ινών στη σταφίδα ανέρχεται περίπου στο 7% με την πηκτίνη (διαλυτή) και την κυτταρίνη (αδιάλυτη) να αποτελούν τις κύριες φυτικές ίνες της σταφίδας. Συνεπώς, η παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων των πρότυπων σακχάρων με προσθήκη φυτικών ινών βασίστηκε στην 1:1 αναλογία των σακχάρων και στη προσθήκη 7% πηκτίνης και 5, 7, 10% κυτταρίνης. Όλα τα παρασκευασθέντα πρότυπα μίγματα, αφού λυοφιλιώθηκαν, εκτέθηκαν σε περιβάλλον κορεσμένων διαλυμάτων αλάτων συγκεκριμένης ενεργότητας (μικρής, μεσαίας και μεγάλης) για ικανό χρονικό διάστημα έως ότου αποκτήσουν την επιθυμητή ενεργότητα, προκειμένου να αναλυθούν. Στον πίνακα 7.16 παρουσιάζονται οι τιμές της υγρασίας και της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάπτωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η αύξηση της υγρασίας και της ενεργότητας νερού των δειγμάτων προκαλεί σημαντική μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης γεγονός που αποδίδεται στη πλαστικοποιητική δράση του νερού.

Πίνακας 7.16: Επίδραση της ενεργότητας νερού (a_w) στην υγρασία και στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g).

Δείγμα/Σχετική Υγρασία RH%		0	11	43.2	64.5
Σταφιδόπαστα	Υγρασία %	6.6±0.4	13.6±0.8	16.4±1.2	29.1±0.3
	T_g (°C)	1.9±0.5	4.8±0.4	-25.6±0.9	-49.8±1
Εκχύλισμα σακχάρων	Υγρασία %	6.5±0.2	14±0.5	16.7±0.8	27.4±0.2
	T_g (°C)	2.2±0.7	2.5±0.5	-27.5±0.4	-53.9±0.9
1:1 αναλογία γλυκόζης	Υγρασία %	4.9±0.4	6.4±0.5	8.1±0.7	23.4±0.4
	T_g (°C)	-4.5 ± 0.5	-8.3±0.4	-31.5±0.2	-53.9±0.4
1:1.2 αναλογία γλυκόζης	Υγρασία %	4.2±0.8	5.6±0.2	6.1±0.7	19.1±0.4
	T_g (°C)	-0.1±1	-0.7±0.5	-29.9±0.3	-38.6±0.5
1:1.5 αναλογία γλυκόζης	Υγρασία %	0±0.5	6.9±0.0	13.9±0.3	13.9±0.4
	T_g (°C)	1.3±0.6	-0.5±0.1.1	-29.7±0.2	-39.2±1.2
1:1 αναλογία φρουκτόζης	Υγρασία %	4.9±0.4	6.4±0.5	8.1±0.7	23.4±0.4
	T_g (°C)	-4.5 ± 0.5	-8.3±0.4	-31.5±0.2	-53.9±0.4
1:1.2 αναλογία φρουκτόζης	Υγρασία %	4.3±0.9	5.6±0.8	11.7±0.6	26.3±1
	T_g (°C)	1.3±0.8	-2.2±0.9	-22.6±1	-35.4±1.1
1:1.5 αναλογία φρουκτόζης	Υγρασία %	4.4±0.3	6±0.5	10.3±1.3	24.9±0.7
	T_g (°C)	2.6±1.1	-0.2±0.8	-26.9±0.4	-33.0±0.5
1:1 + 7% πηκτίνη	Υγρασία %	8.5±0.7	11±0.3	15.3±0.4	25.5±1.2
	T_g (°C)	1.1±0.9	-1.1±1.6	-24.0±0.5	-43.3±1.2
1:1 + 5% κυτταρίνη	Υγρασία %	0.8±1.4	6.8±0.5	19.7±0.8	20.1±0.9
	T_g (°C)	-2.0±0.6	-4.8±1.2	-32.1±0.8	-43.7±0.3
1:1 + 7% κυτταρίνη	Υγρασία %	5.8±0.3	6.7±0.8	9.6±0.4	20±1.1
	T_g (°C)	-5.6±0.4	-6.3±1.6	-29.9±0.9	-50.2±1.2
1:1 + 10% κυτταρίνη	Υγρασία %	3.6±0.2	8.1±0.3	9.5±0.2	17.9±0.1
	T_g (°C)	-5.9±0.3	-8.1±0.2	-29.5±0.9	-48.1±0.8

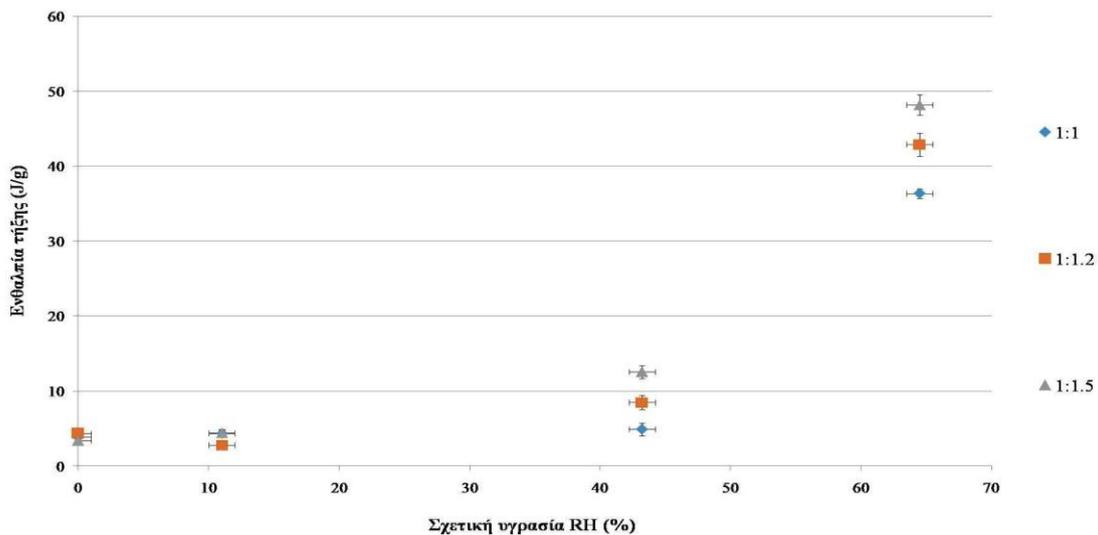
Στο διάγραμμα 7.17 παριστάνεται η μεταβολή της ενθαλπίας τήξης ΔH_m ως προς την ενεργότητα νερού (a_w) των λυοφιλιωμένων δειγμάτων εκχυλίσματος σακχάρων και σταφιδόπαστας. Όπως προκύπτει, στις χαμηλές ενεργότητες νερού η κρυστάλλωση φαίνεται ότι πραγματοποιείται σε μικρή κλίμακα, γεγονός που αντικατοπτρίζεται από τις χαμηλές τιμές της ενθαλπίας τήξης (ΔH_m). Ωστόσο, όσο μεταβαίνουμε στις μεσαίες και υψηλές ενεργότητες νερού παρατηρείται μια αύξηση της κρυσταλλικότητας τόσο στο δείγμα εκχυλισμένων σακχάρων όσο και στο δείγμα της σταφιδόπαστας. Οι τιμές της ενθαλπίας τήξης κυμάνθηκαν από 2.73 ± 0.11 έως 10.70 ± 0.48 και 2.79 ± 0.52 έως 9.99 ± 1.06 J/g για τα δείγματα των εκχυλισμένων σακχάρων και της σταφιδόπαστας, αντιστοίχως. Έχει ήδη αναφερθεί ότι, σε συνθήκες υψηλής υγρασίας, τα άμορφα σάκχαρα λόγω της υψηλής υγροσκοπικότητας τους τείνουν να απορροφήσουν νερό

έως κάποια οριακή τιμή, η οποία όταν ξεπεραστεί, σηματοδοτεί την έναρξη της κρυστάλλωσης, δεδομένου ότι τα μόρια έχουν την απαραίτητη κινητικότητα να κινηθούν και να ενσωματωθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα (Das & Langrish, 2013). Επιπρόσθετα, δεν παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές της ενθαλπίας τήξης (Tukey, $p < 0.05$), μεταξύ των δειγμάτων της σταφιδόπαστας και των εκχυλισμένων σακχάρων, γεγονός που υποδεικνύει ότι η κρυστάλλωση της σταφιδόπαστας οφείλεται κατά κύριο λόγο στην κρυστάλλωση των δομικών της σακχάρων, δηλαδή της γλυκόζης και της φρουκτόζης.



Διάγραμμα 7.17: Επίδραση της ενεργότητας νερού (a_w) στην ενθαλπία τήξης (ΔH_m) του εκχυλίσματος σακχάρων και της σταφιδόπαστας.

Στο Διάγραμμα 7.18 εμφανίζονται οι τιμές της ενθαλπίας τήξης συναρτήσει της ενεργότητας, των πρότυπων μιγμάτων γλυκόζης-φρουκτόζης με διαφορετικές αναλογίες γλυκόζης. Σύμφωνα με τα ληφθέντα αποτελέσματα, οι τιμές της ΔH_m δεν μεταβλήθηκαν σημαντικά μεταξύ των μιγμάτων με διαφορετική αναλογία γλυκόζης προς φρουκτόζη, στις δύο χαμηλότερες ενεργότητες νερού. Ωστόσο, οι τιμές της ενθαλπίας τήξης των δειγμάτων με αναλογία 1:1, 1:1.2 και 1:1.5 μεταβλήθηκαν αντιστοίχως από 4.92 ± 0.85 , 8.50 ± 0.95 και 12.57 ± 0.87 σε 36.36 ± 0.64 , 42.90 ± 1.55 και 48.18 ± 1.38 J/g στις δύο μεγαλύτερες ενεργότητες νερού, εμφανίζοντας στατιστικά σημαντικές διαφορές.

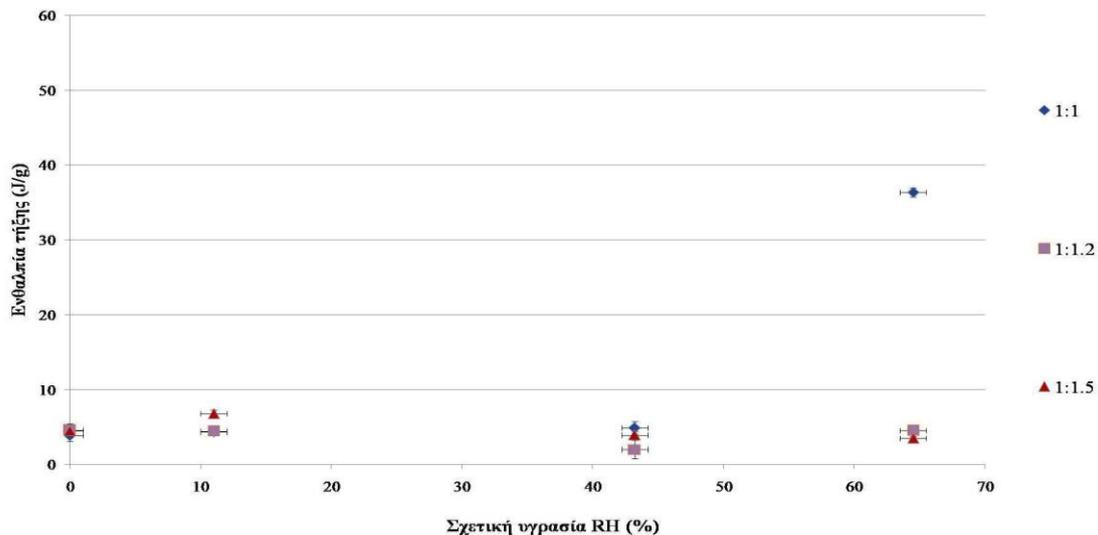


Διάγραμμα 7.18: Επίδραση της ενεργότητας νερού (a_w) στην ενθαλπία τήξης (ΔH_m) των πρότυπων μιγμάτων γλυκόζης και φρουκτόζης, συναρτήσει της περιεκτικότητας σε γλυκόζη.

Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν δημοσιευτεί σε μία προγενέστερη μελέτη των Badii et al. (2012), που διαπιστώθηκε ότι ο βαθμός κρυστάλλωσης αποξηραμένων σύκων, παρουσίασε σημαντική αύξηση σε μεσαίες σχετικά τιμές υγρασίας (RH) από 22-65%. Επιπρόσθετα, προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα ότι η αύξηση στην συγκέντρωση της γλυκόζης έναντι της φρουκτόζης στα πρότυπα μίγματα σακχάρων συντελεί στην σημαντική αύξηση της ΔH_m στην περίπτωση των δύο υψηλότερων ενεργοτήτων νερού, υποδεικνύοντας την αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης. Σε τρόφιμο παρόμοιας σύστασης, όπως το μέλι, έχει αντίστοιχα παρατηρηθεί ότι η υψηλή αναλογία σε γλυκόζη έναντι της φρουκτόζης συνέβαλε στην αύξηση της κρυστάλλωσης τους (Bogdanov, 1993; Gleiter et al, 2006).

Στο Διάγραμμα 7.19, παρατηρούμε τα αντίστοιχα αποτελέσματα της ενθαλπίας τήξης των πρότυπων μιγμάτων σακχάρων στα οποία ποικίλλει η αναλογία της φρουκτόζης. Αντίθετα με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα, η αύξηση της συγκέντρωσης της φρουκτόζης έναντι της γλυκόζης συνετέλεσε στην μείωση της ΔH_m δηλαδή στην παρεμπόδιση της κρυστάλλωσης των αντίστοιχων δειγμάτων, ειδικότερα στην υψηλότερη ενεργότητα νερού. Οι τιμές της ενθαλπίας τήξης (36.36 ± 0.64 J/g) του μίγματος με αναλογία 1:1, στην περίπτωση αυτή, βρέθηκαν να είναι σημαντικά μεγαλύτερες από εκείνες των δύο άλλων μιγμάτων με αναλογίες 1:1.2 και 1:1.5 που βρέθηκαν αντίστοιχα ίσες με 4.53 ± 0.59 και 3.51 ± 0.25 J/g. Πιθανότατα η μειωμένη

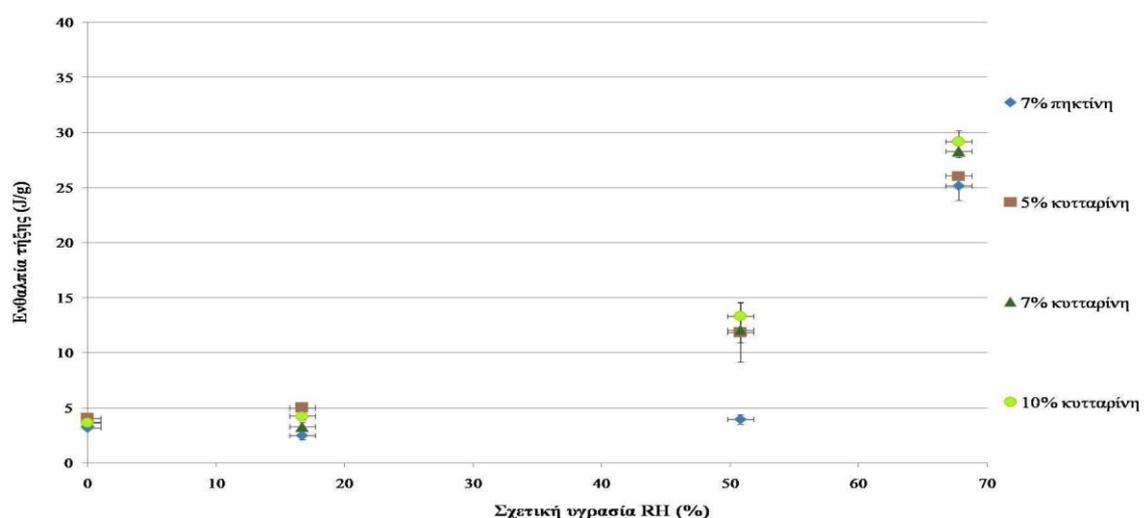
διαλυτότητα της γλυκόζης συνδέεται άμεσα με την διαμόρφωση συγκεκριμένων συνθηκών που ευνοούν την κρυσταλλική ανάπτυξη και σχετίζονται με το ιξώδες και την κινητική ενέργεια που απαιτείται για τη διάχυση των σακχάρων από την υδατική φάση προς την κρυσταλλική επιφάνεια. Σύμφωνα με τους Boussaid et al. (2015) δείγματα μελιού με υψηλή αναλογία φρουκτόζης προς γλυκόζη φάνηκε ότι κρυσταλλώνουν σημαντικά αργότερα από εκείνα που είχαν αναλογία περίπου ίση με 1:1.



Διάγραμμα 7.19: Επίδραση της ενεργότητας νερού (a_w) στην ενθαλπία τήξης (ΔH_m) των πρότυπων μιγμάτων γλυκόζης και φρουκτόζης, συναρτήσει της περιεκτικότητας σε φρουκτόζη.

Το Διάγραμμα 7.20 απεικονίζει την επίδραση της προσθήκης φυτικών ινών (πηκτίνη και κυτταρίνη), στα πρότυπα μίγματα σακχάρων με αναλογία 1:1, στην ενθαλπία τήξης σε σχέση με την ενεργότητα νερού των δειγμάτων. Όπως προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα, σε όλα τα δείγματα, οι χαμηλές τιμές της ενεργότητας νερού δεν επηρέασαν σημαντικά την κρυστάλλωση, σε αντίθεση με τη μεσαία και υψηλή ενεργότητα νερού όπου το φαινόμενο φαίνεται ότι ευνοείται. Επιπρόσθετα, το δείγμα πρότυπων σακχάρων με 7% πηκτίνη, παρουσίασε σημαντικά χαμηλότερες τιμές ενθαλπίας τήξης ($2.48 \pm 0.37 - 25.15 \pm 1.31$ J/g) σε σύγκριση με τα δείγματα που προστέθηκε κυτταρίνη ($3.29 \pm 0.40 - 29.16 \pm 1.00$ J/g), σε οποιαδήποτε συγκέντρωση, για κάθε ενεργότητα νερού. Σύμφωνα με τους Heiss και Schachinger (1955), η προσθήκη πηκτίνης σε μίγματα σακχάρων συνετέλεσε στη μείωση του βαθμού της κρυστάλλωσής, χωρίς να επιδείξει καμία επίδραση στην προσρόφηση νερού.

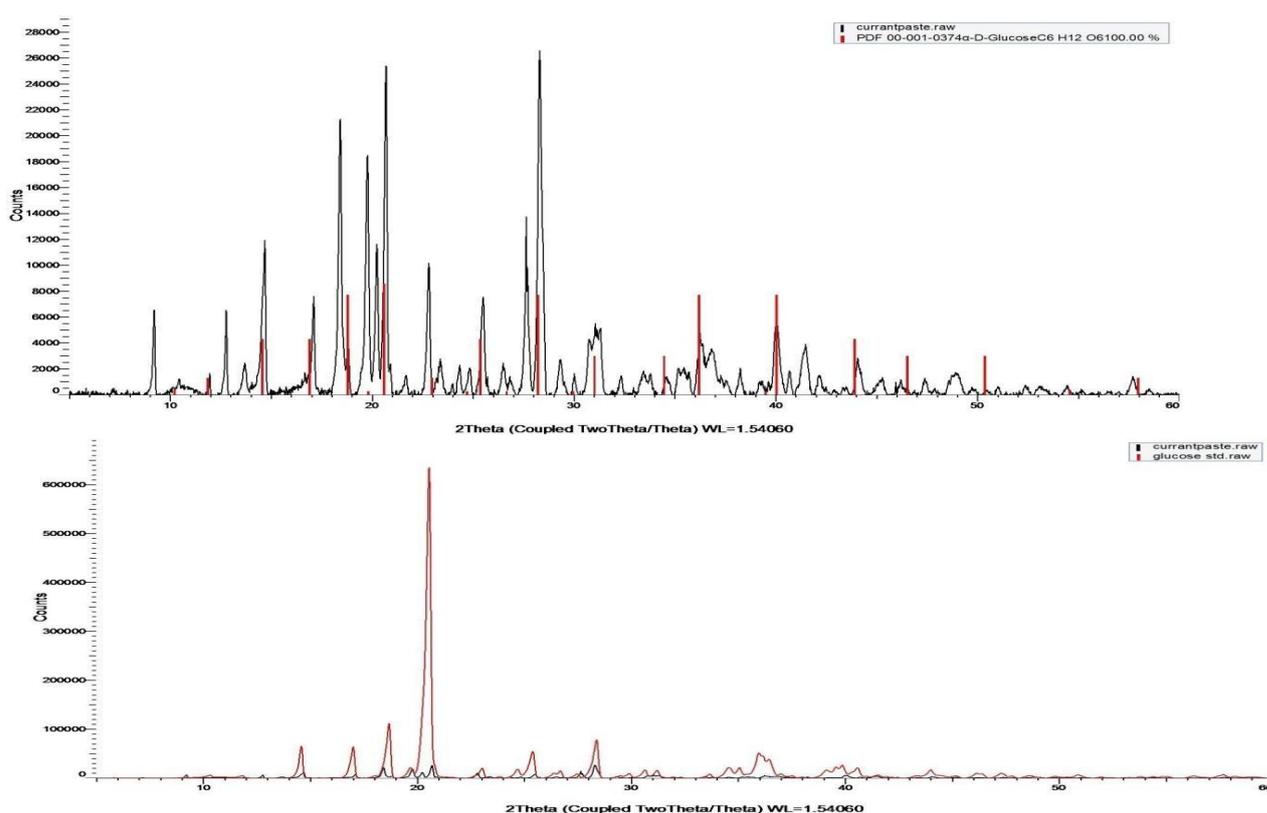
Επιπλέον, όπως προκύπτει από τα ληφθέντα αποτελέσματα, οι τιμές της ενθαλπίας τήξης αυξάνονται σημαντικά, αυξανόμενης της συγκέντρωσης της κυτταρίνης στα πρότυπα μίγματα σακχάρων. Ωστόσο, δεδομένου ότι η κυτταρίνη είναι αδιάλυτη στο νερό δεν μπορεί να αποσαφηνιστεί η ακριβής επίδραση της στην διεργασία της κρυστάλλωσης. Πιθανότατα η κυτταρίνη δρά ως εκκινητής (πυρήνας) κρυστάλλωσης, γύρω από την οποία διαμορφώνεται και αναπτύσσεται ένας κρύσταλλος λόγω της επικάθισης των μορίων των σακχάρων. Συνοψίζοντας, η παρουσία μακρομορίων όπως είναι οι φυτικές ίνες, είναι αρκετά συχνή στις πολύπλοκες δομές των τροφίμων και λόγω του μεγάλου μεγέθους τους, ασκούν σημαντική επίδραση στην κρυστάλλωση, καθορίζοντας τη μεταφορά μάζας των μορίων των σακχάρων. Είναι γνωστό ότι δύναται να προκαλέσουν την παρεμπόδιση της κρυστάλλωσης, καθώς μπορεί να προσροφηθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα, δρώντας ανταγωνιστικά με τα μόρια σακχάρων (Hartel και Shastry, 1991) και στερώντας τους την αντίστοιχη θέση. Ωστόσο, έχει αναφερθεί ότι τα μεγαλομόρια αυτά μπορούν να διαδραματίσουν και επιταχυντικό ρόλο στην κρυστάλλωση με αποτέλεσμα ο ακριβής μηχανισμός να χρήζει περαιτέρω διερεύνησης. Προγενέστερα πειραματικά αποτελέσματα, σχετικά με την κρυστάλλωση της σακχαρόζης στη παρουσία αρκετών μακρομορίων όπως η δεξτρίνη, η πηκτίνη και η δεξτράνη έδειξαν ότι η δεξτρίνη και η δεξτράνη φάνηκαν να μειώνουν το ρυθμό της κρυσταλλικής ανάπτυξης της σακχαρόζης κατά ένα σημαντικό ποσοστό (Hartel και Shastry, 1991).



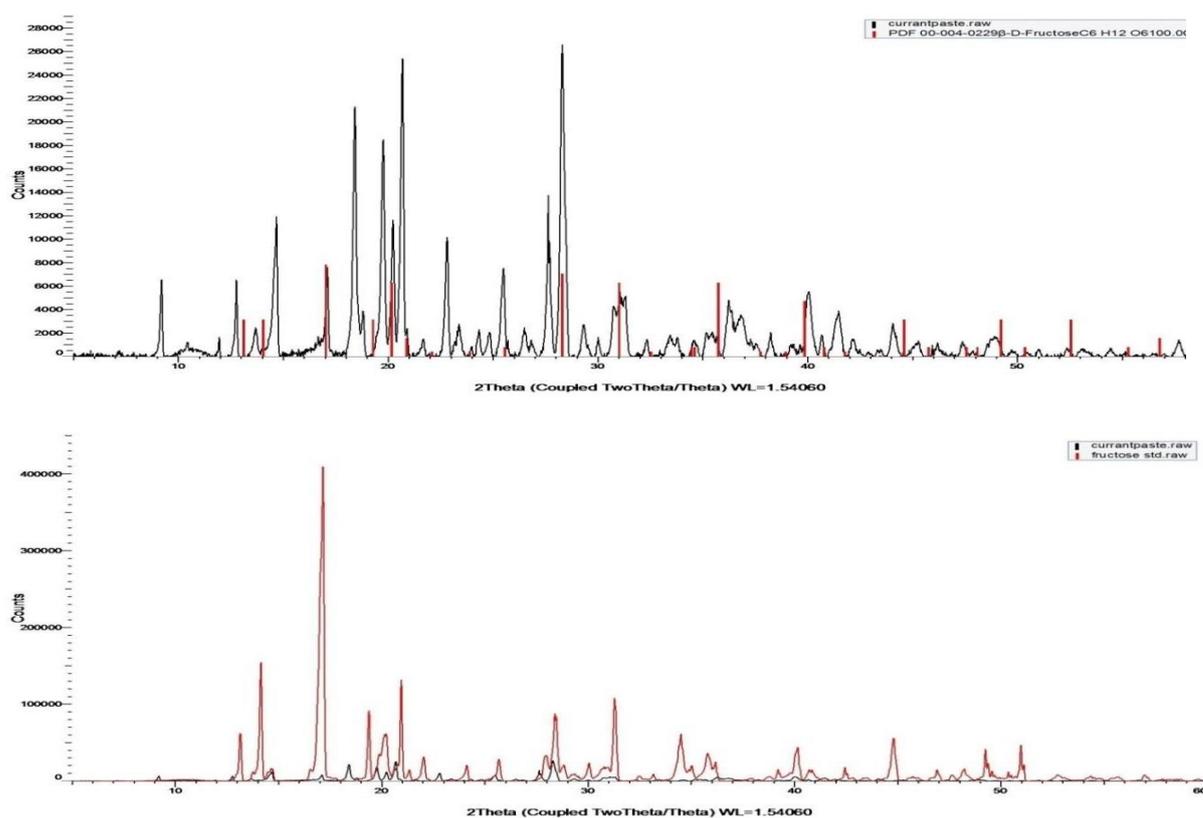
Διάγραμμα 7.20: Επίδραση της ενεργότητας νερού (a_w) στην ενθαλπία τήξης (ΔH_m) των πρότυπων μιγμάτων γλυκόζης και φρουκτόζης σε αναλογία 1:1, συναρτήσει της προσθήκης φυτικών ινών.

7.6 Διερεύνηση της Κρυστάλλωσης με Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD)

Προκειμένου να εκτιμηθεί ποιοτικά η κρυστάλλωση που υφίσταται η σταφιδόπαστα κατά την αποθήκευση, τα λυοφιλωμένα δείγματα σταφιδόπαστας αναλύθηκαν με Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD). Επιπλέον, πρότυπα σάκχαρα γλυκόζης, φρουκτόζης, σακχαρόζης και μαλτόζης, αναλύθηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο δομικός χαρακτηρισμός των σχηματιζόμενων κρυστάλλων της μήτρας (σταφιδόπαστα). Στις παρακάτω εικόνες (Εικόνες 7.3 και 7.4) παρουσιάζονται τα φάσματα τα οποία προέκυψαν από την ανάλυση της σταφιδόπαστας (μαύρη γραμμή) σε σύγκριση με τα φάσματα της γλυκόζης και φρουκτόζης, αντιστοίχως (κόκκινη γραμμή), προερχόμενα είτε από την ανάλυση των πρότυπων σακχάρων (α) είτε από τη βάση δεδομένων (β). Όπως παρουσιάζεται στις Εικόνες 7.3 και 7.4 στο δείγμα της σταφιδόπαστας εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές σε συγκεκριμένες γωνίες 2θ που ταυτίζονται με εκείνες των πρότυπων σακχάρων.



Εικόνα 7.3 α, β : Φάσματα περίθλασης για τη σταφιδόπαστα και το πρότυπο διάλυμα γλυκόζης (α) και για τη σταφιδόπαστα και τη σύστασή της σε D-γλυκόζη (β).

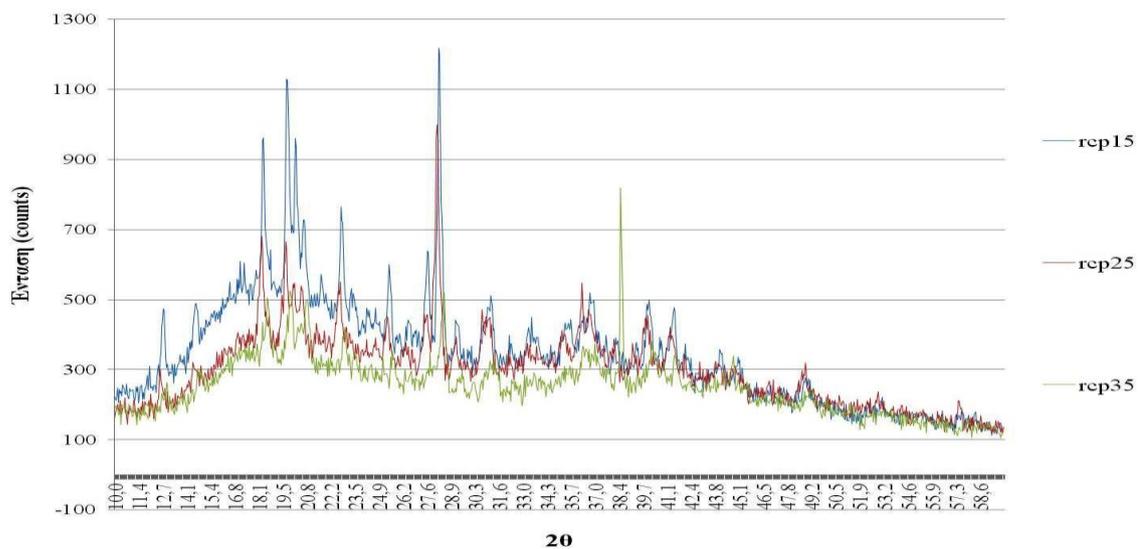


Εικόνα 7.4 α & β : Φάσματα περίθλασης για τη σταφιδόπαστα και το πρότυπο διάλυμα φρουκτόζης (α) και για τη σταφιδόπαστα και τη σύστασή της σε D-φρουκτόζη (β).

Τα αντίστοιχα φάσματα της μαλτόζης και της σακχαρόζης (βλ. Παράρτημα, εικ. Π1, Π2) παρουσίασαν πολύ μικρό αριθμό αντίστοιχων κορυφών, αρκετά χαμηλής έντασης, με εκείνες που εμφανίζονται στη σταφιδόπαστα υποδεικνύοντας τη μειωμένη συνδρομή των σακχάρων αυτών στο φαινόμενο της κρυστάλλωσης, λόγω της μικρής περιεκτικότητάς τους στη μαύρη Κορινθιακή σταφίδα. Συνεπώς, κυρίαρχο ρόλο στη κρυστάλλωση έχουν τα κύρια δομικά σάκχαρα της σταφίδας, η γλυκόζη και η φρουκτόζη, όπου η πρώτη εμφανίζει χαρακτηριστικές κορυφές στις περίπου 2θ γωνίες των 18.8, 21.6, 28.2, 36.2 και 40°, ενώ η δεύτερη στις 2θ γωνίες των 17, 20.1, 28.2, 31 και 35.8°. Ακόμη, από τα ληφθέντα ακτινογραφήματα, προκύπτει ότι πιθανότατα η γλυκόζη διαδραματίζει τον κύριο ρόλο στη κρυστάλλωση της σταφιδόπαστας, δεδομένου ότι εμφανίζει μεγαλύτερες σε ένταση κορυφές.

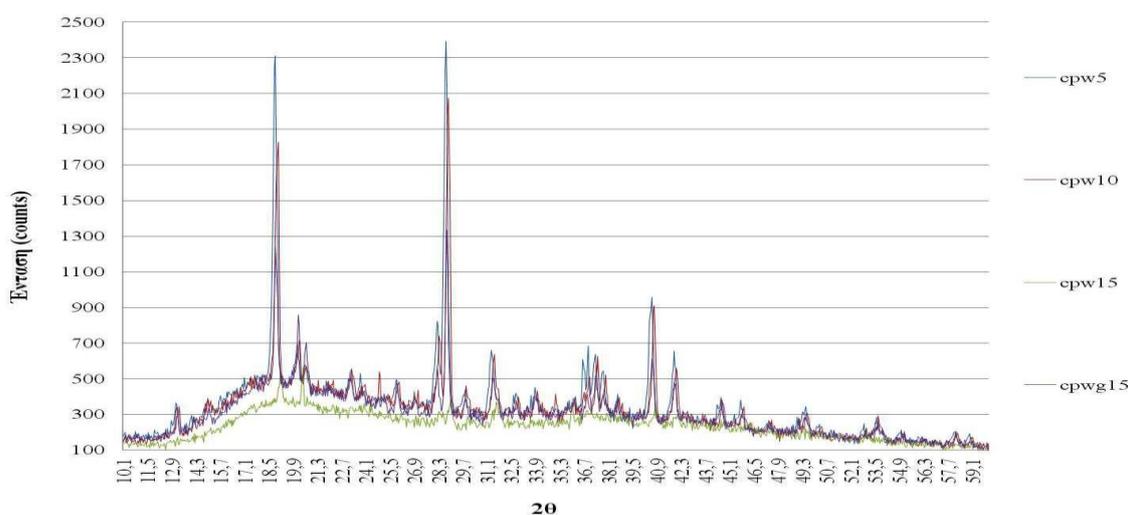
Με βάση τα ακτινογραφήματα των λυοφιλιωμένων δειγμάτων σταφιδόπαστας, παρατηρήθηκε ότι σε όλα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική γλυκόζη και φρουκτόζη, ποικίλλοντας στην έντασή τους, σε σχέση με τον χρόνο και θερμοκρασία αποθήκευσης, καθώς και την

προσθήκη πλαστικοποιητή. Σε όλα τα εξεταζόμενα δείγματα παρατηρήθηκε στα αντίστοιχα φάσματα τους αύξηση της έντασης των κορυφών που υποδηλώνει την αύξηση της κρυσταλλικότητας των δειγμάτων, εξαρτώμενη από τις εξεταζόμενες παραμέτρους και σε πλήρη συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη Διαφορική Θερμοδομετρία Σάρωσης (DSC). Λόγω του μεγάλου αριθμού δειγμάτων που αναλύθηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ, στην παρούσα διατριβή δεν παρουσιάζονται όλα τα ληφθέντα ακτινογραφήματα αλλά ένα ενδεικτικό μέρος αυτών, που περιγράφει ικανοποιητικά την εξέλιξη του φαινομένου της κρυστάλλωσης. Από τα φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ των δειγμάτων rcr15, rcr25 και rcr35 (Εικόνα 7.5) κατά την τρίτη ημέρα αποθήκευσης και από την σύγκριση μεταξύ τους μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι παρουσιάζουν σχεδόν όμοια φάσματα, των οποίων όμως οι κορυφές διαφέρουν ως προς την έντασή τους, ανάλογα με την θερμοκρασία αποθήκευσης. Συγκεκριμένα, το δείγμα rcr15 εμφάνισε υψηλότερης έντασης κορυφές σε σύγκριση με το δείγμα rcr25 ενώ το δείγμα rcr35 εμφάνισε τις χαμηλότερες κορυφές από όλα, υποδεικνύοντας ότι την τρίτη ημέρα αποθήκευσης η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων ακολούθησε την εξής σειρά: $rcr15 > rcr25 > rcr35$. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε πλήρη συμφωνία με αυτό που προέκυψε από την ανάλυση DSC και δείχνει την σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης στην κρυστάλλωση των σακχάρων των δειγμάτων.



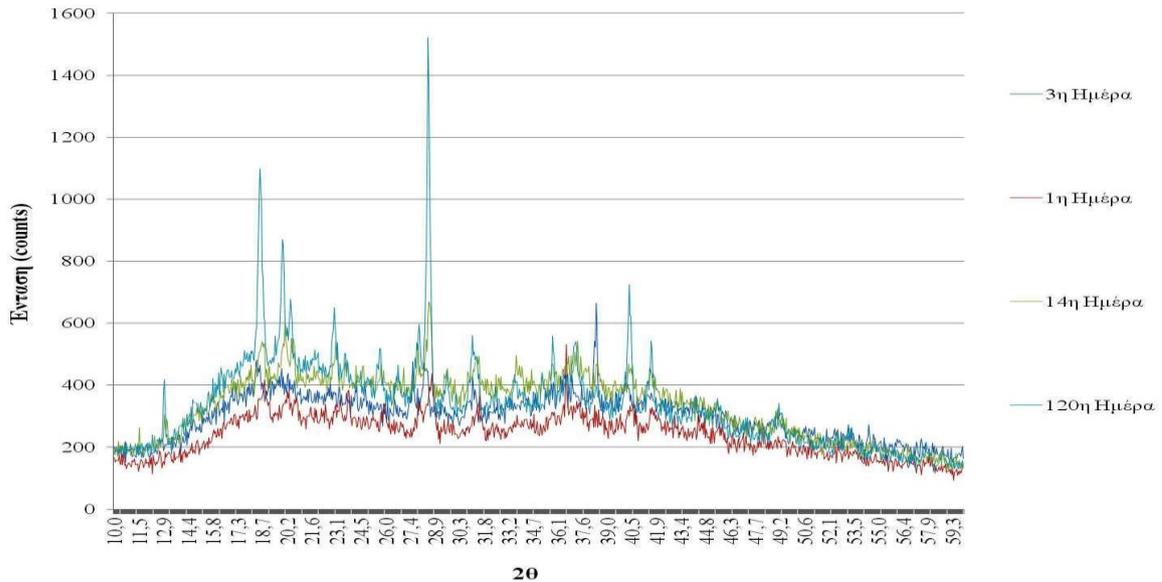
Εικόνα 7.5: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ της σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή, μετά από αποθήκευση 3 ημερών σε 15, 25 και 35°C.

Αναφορικά με τα δείγματα της σταφιδόπαστας με νερό η ανάλυση XRD έδειξε επίσης ότι η αύξηση της προσθήκης νερού συνετέλεσε στην μείωση του βαθμού κρυστάλλωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων, δεδομένου ότι στα αντίστοιχα φάσματα (Εικόνα 7.6) των δειγμάτων σταφιδόπαστας που αποθηκεύθηκαν για το χρονικό διάστημα των 2 μηνών, η ένταση των κορυφών φάνηκε ότι μειώνεται αυξανομένης της περιεκτικότητας σε νερό. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν ληφθεί και για τους άλλους χρόνους αποθήκευσης για τα συγκεκριμένα δείγματα και για το λόγο αυτό τα υπόλοιπα φάσματα περίθλασης δεν παρουσιάζονται στη παρούσα διατριβή.



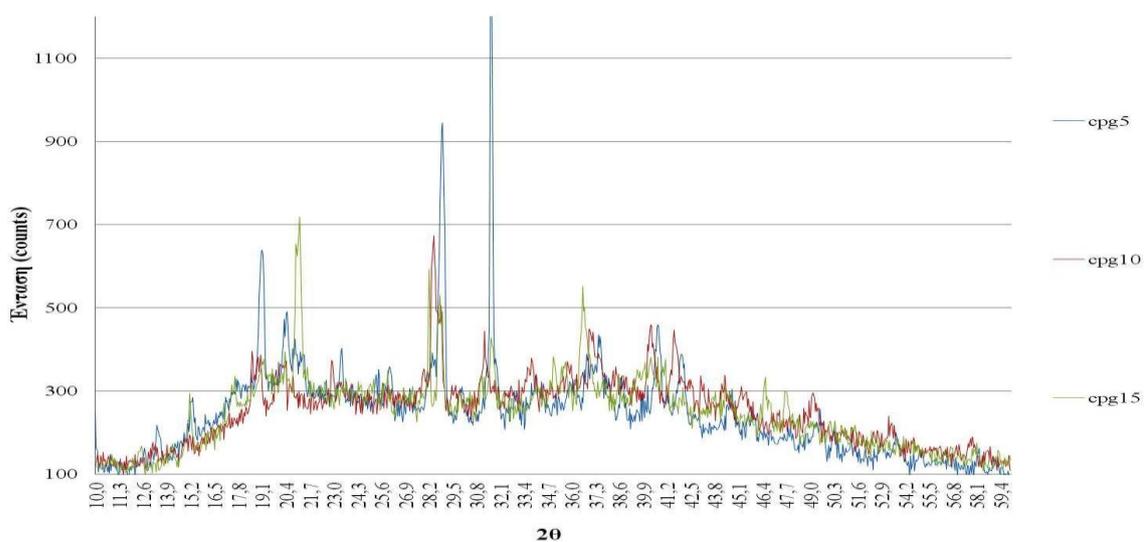
Εικόνα 7.6: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σταφιδόπαστας με νερό, μετά από αποθήκευση 2 μηνών.

Η αύξηση του χρόνου αποθήκευσης οδήγησε στην αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης, σε όλες τις περιπτώσεις δειγμάτων σταφιδόπαστας με νερό, αντίστοιχα με τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης. Στην παρακάτω εικόνα 7.7 παρουσιάζονται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X του δείγματος cpw15 για τους χρόνους αποθήκευσης 1, 3, 14 και 120 ημερών. Στα ληφθέντα ακτινογραφήματα παρατηρείται σημαντική αύξηση της έντασης των κορυφών ήδη από την πρώτη στη τρίτη ημέρα αποθήκευσης ενώ η αύξηση αυτή εξακολουθεί να υφίσταται και κατά την περαιτέρω αποθήκευση.



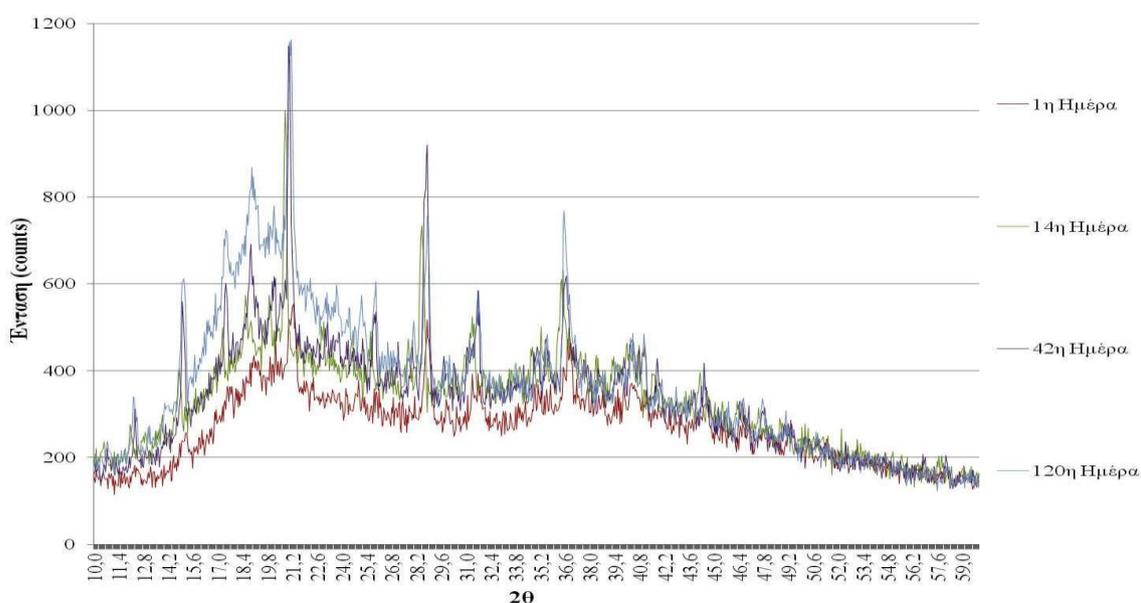
Εικόνα 7.7: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ του δείγματος crw15, κατά την αποθήκευση 1, 3, 14 και 120 ημερών.

Αντίστοιχα αποτελέσματα με εκείνα των δειγμάτων της σταφιδόπαστας με νερό, ελήφθησαν και στην περίπτωση των δειγμάτων με προσθήκη γλυκερόλης. Σε κάθε εξεταζόμενο χρονικό διάστημα αποθήκευσης φάνηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του πλαστικοποιητή είχε ανασταλτική δράση στο φαινόμενο της κρυστάλλωσης. Ενδεικτικά παρουσιάζονται τα φάσματα των δειγμάτων cpg5, cpg10 και cpg15 στο χρόνο αποθήκευσης των 2 μηνών (Εικόνα 7.8) όπου είναι σαφής η αύξηση του μεγέθους των κορυφών, με τη μείωση της συγκέντρωσης γλυκερόλης.



Εικόνα 7.8: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ σταφιδόπαστας με προσθήκη γλυκερόλης, μετά από αποθήκευση 2 μηνών.

Όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων σταφιδόπαστας με προσθήκη νερού, παρατηρήθηκε επίσης η σημαντική επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στη διεργασία της κρυστάλλωσης, δεδομένου ότι καταγράφηκε αξιοσημείωτη αύξηση της έντασης των κορυφών του ακτινογραφήματος του δείγματος crg10 κατά την αποθήκευση των 1, 14, 42 και 120 ημερών (Εικόνα 7.9).

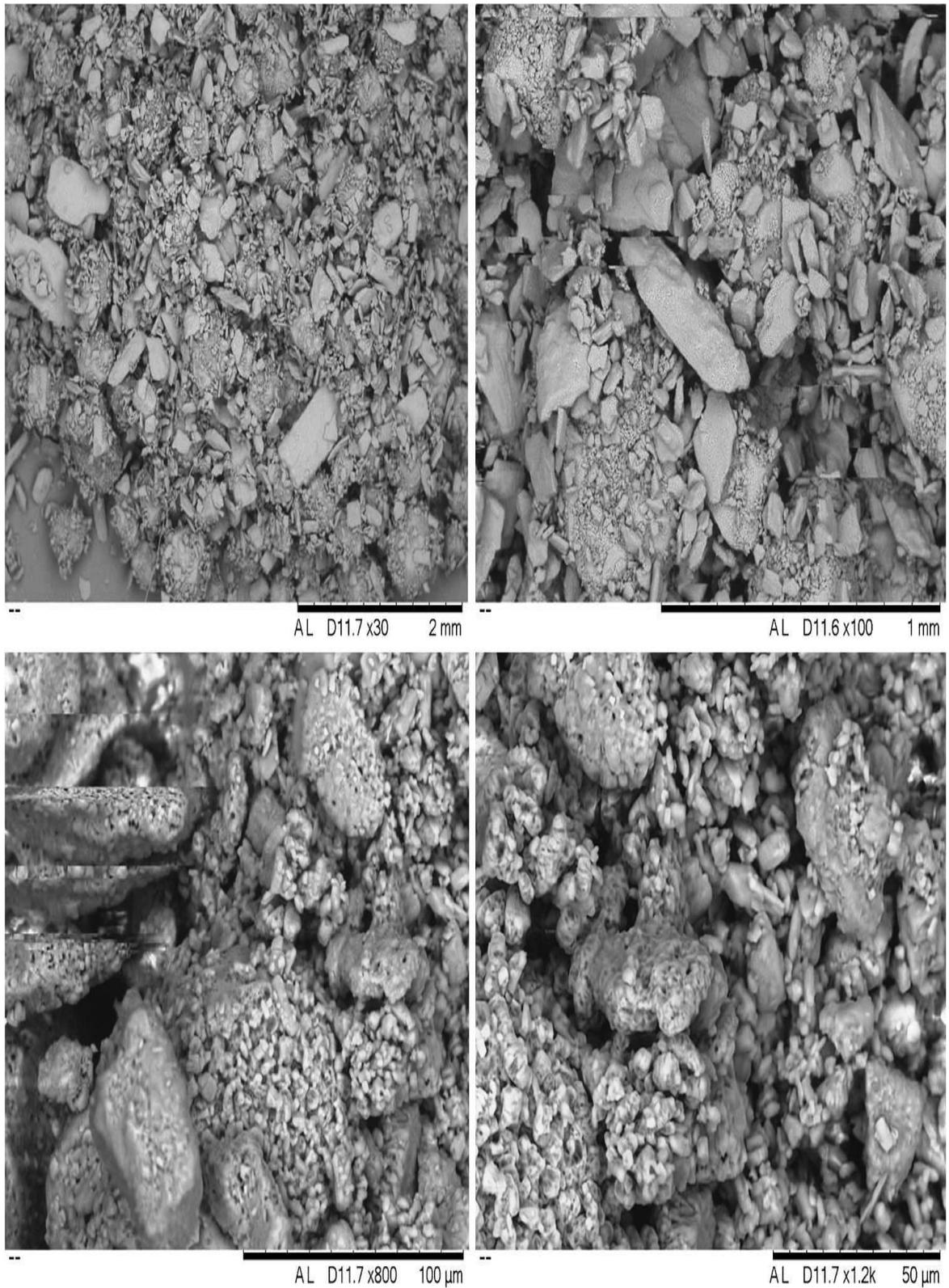


Εικόνα 7.9: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ του δείγματος crg10, κατά την αποθήκευση 1, 14, 42 και 120 ημερών.

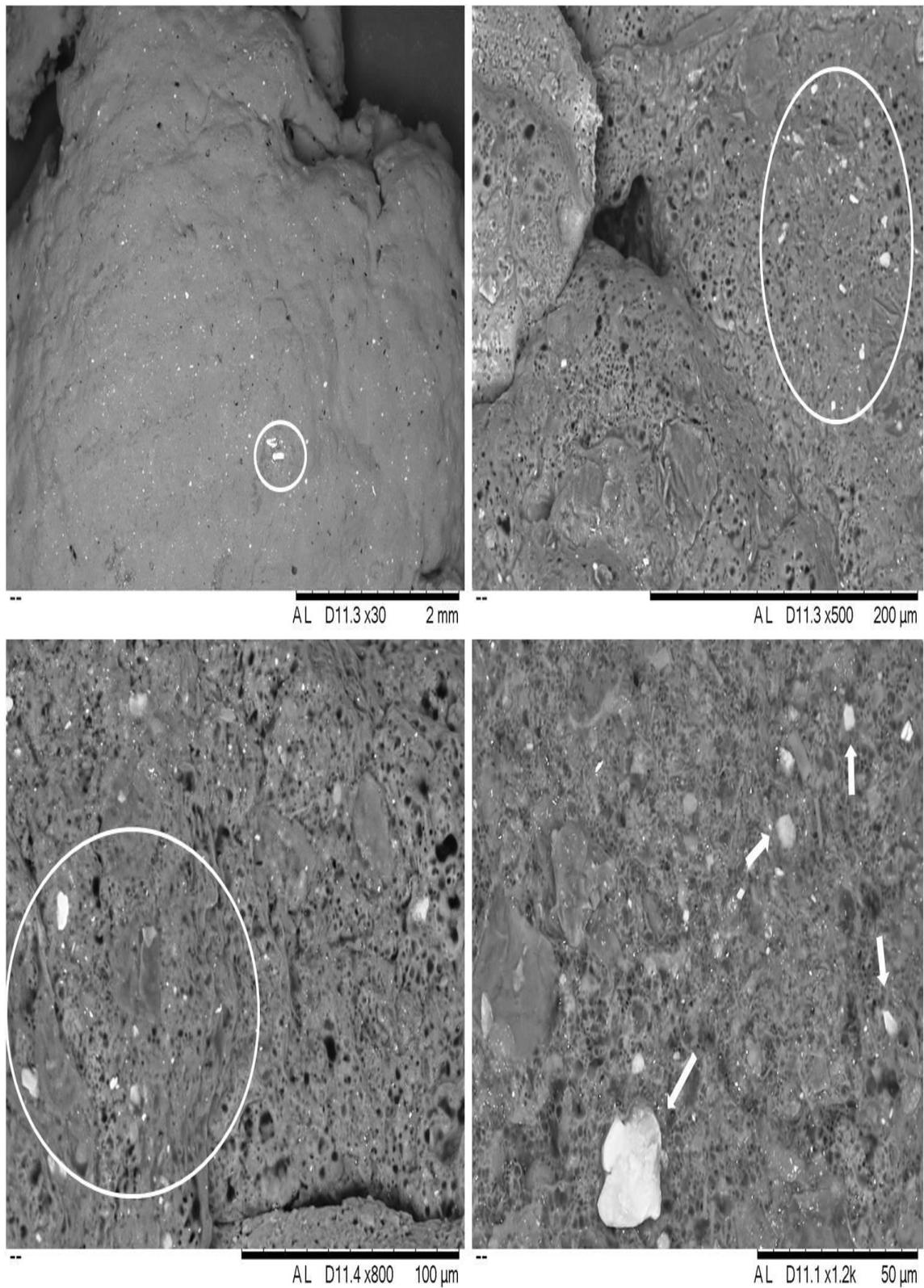
Συνοψίζοντας, από την εξέταση των διαγραμμάτων XRD παρατηρήθηκε ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές που εμφανίζονται στα δείγματα σταφιδόπαστας ταυτίζονται με τις κορυφές των δομικών σακχάρων της σταφίδας σε κρυσταλλική μορφή, δηλαδή της γλυκόζης και της φρουκτόζης, αποδεικνύοντας ότι αποτελούν τα συστατικά εκείνα τα οποία κατά κύριο λόγο ευθύνονται για την πρόκληση του φαινομένου της κρυστάλλωσης, με τη γλυκόζη να κατέχει τον κυρίαρχο ρόλο. Επιπρόσθετα, η ποιοτική αξιολόγηση της διεργασίας της κρυστάλλωσης με την ανάλυση XRD ανέδειξε την επίδραση τόσο της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης, όσο και της προσθήκης πλαστικοποιητή, στην κρυστάλλωση των δειγμάτων σταφιδόπαστας, με τα ληφθέντα αποτελέσματα να είναι σε πλήρη συμφωνία με τα αντίστοιχα της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC). Περαιτέρω μελέτη απαιτείται προκειμένου να επιτευχθεί η ποσοτικοποίηση του φαινομένου της κρυστάλλωσης με την ανάλυση της περίθλασης ακτίνων Χ.

7.7 Οπτική παρατήρηση των κρυστάλλων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) με χρήση του μικροσκοπίου τύπου JEOL-JSM-6510LV χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των κρυσταλλικών δομών που εμφανίζονται στη σταφιδόπαστα. Η μελέτη αυτή αφορούσε κυρίως την οπτική επιβεβαίωση της ύπαρξης κρυστάλλων στα εξεταζόμενα δείγματα και για το σκοπό αυτό αναλύθηκε ενδεικτικά το δείγμα σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή, κατά την πρώτη ημέρα αποθήκευσης. Επιπρόσθετα αναλύθηκε μίγμα πρότυπων σακχάρων, όμοιας σύστασης με αυτή της σταφίδας, προκειμένου να υπάρξει ένα μέτρο σύγκρισης. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε ένα πρότυπο μίγμα που περιείχε 49.2% w/w γλυκόζη, 49.2% w/w φρουκτόζη, 0.6% w/w σακχαρόζη και 1.0% w/w μαλτόζη. Στην Εικόνα 7.10 παρουσιάζονται οι μικροφωτογραφίες του μίγματος των πρότυπων σακχάρων σε μεγεθύνσεις 30×, 100×, 800× και 1200×. Στις μικροφωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου παρατηρείται τόσο στις μικρότερες όσο και στις μεγαλύτερες μεγεθύνσεις η εμφανής παρουσία αποκλειστικά κρυσταλλικών δομών των πρότυπων κρυσταλλικών σακχάρων. Στις μικροφωτογραφίες SEM που εμφανίζονται στην Εικόνα 7.11, σε μεγεθύνσεις 30×, 200×, 800× και 1200×, απεικονίζεται η μορφολογία του δείγματος σταφιδόπαστας. Είναι εμφανής η άμορφη στερεά επιφάνεια των λυοφιλιωμένων δειγμάτων μέσα στην οποία έχουν αναπτυχθεί κρυσταλλικές δομές (λευκού χρώματος). Η στοιχειακή ανάλυση των κρυστάλλων που έλαβε χώρα, με τη χρήση του λογισμικού του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, υπέδειξε την παρουσία ασβεστίου εκτός των λοιπών αναμενόμενων στοιχείων, όπως ο άνθρακας, με αποτέλεσμα να πιθανολογείται ότι το ασβέστιο μπορεί να δρά ως εκκινητής της κρυστάλλωσης των δομικών σακχάρων της σταφίδας. Περαιτέρω έρευνα απαιτείται προκειμένου να μελετηθεί η χρονική εξέλιξη του φαινομένου της κρυστάλλωσης, μέσω της οπτικής παρατήρησης με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, τόσο του μεγέθους, όσο και του πλήθους των σχηματιζόμενων κρυστάλλων, στα δείγματα σταφιδόπαστας που έχουν αποθηκευτεί σε διαφορετικούς χρόνους.



Εικόνα 7.10: Αντιπροσωπευτική μικροφωτογραφία SEM του μίγματος πρότυπων σακχάρων (γλυκόζη 49.2% κ.β., φρουκτόζη 49.2% κ.β., σακχαρόζη 0.7% κ.β. και μαλτόζη 1.0% κ.β.).



Εικόνα 7.11: Αντιπροσωπευτική μικροφωτογραφία SEM του δείγματος σταφιδόπαστας.

7.8 Μελέτη της ποιοτικής υποβάθμισης των δειγμάτων σταφιδόπαστας κατά την αποθήκευση

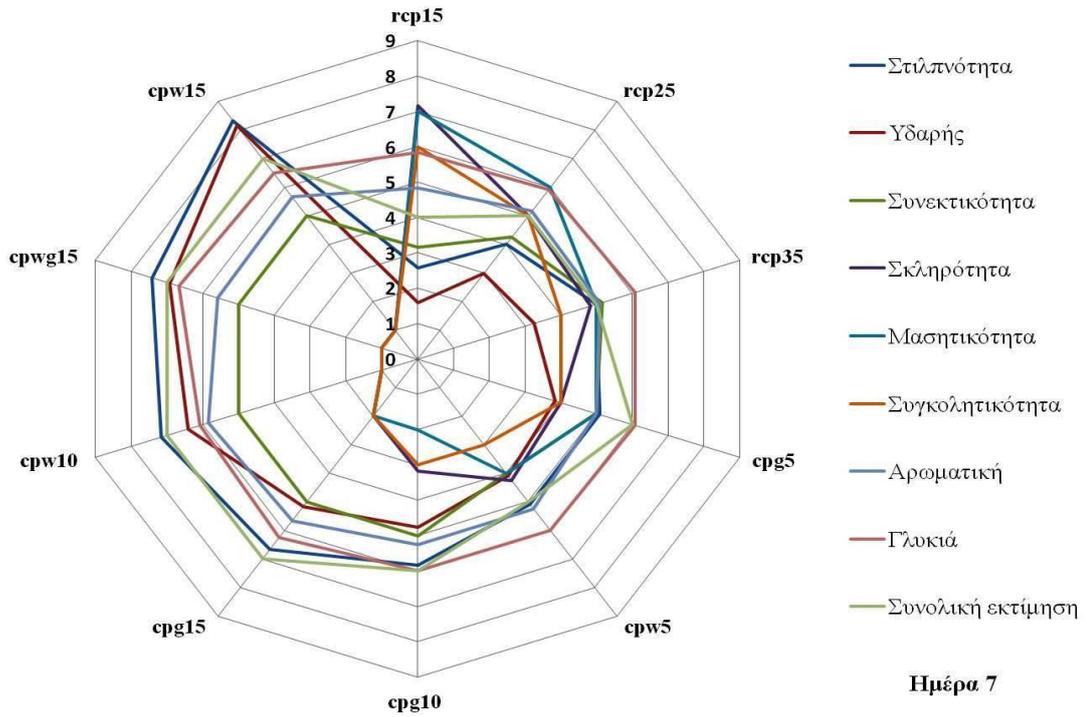
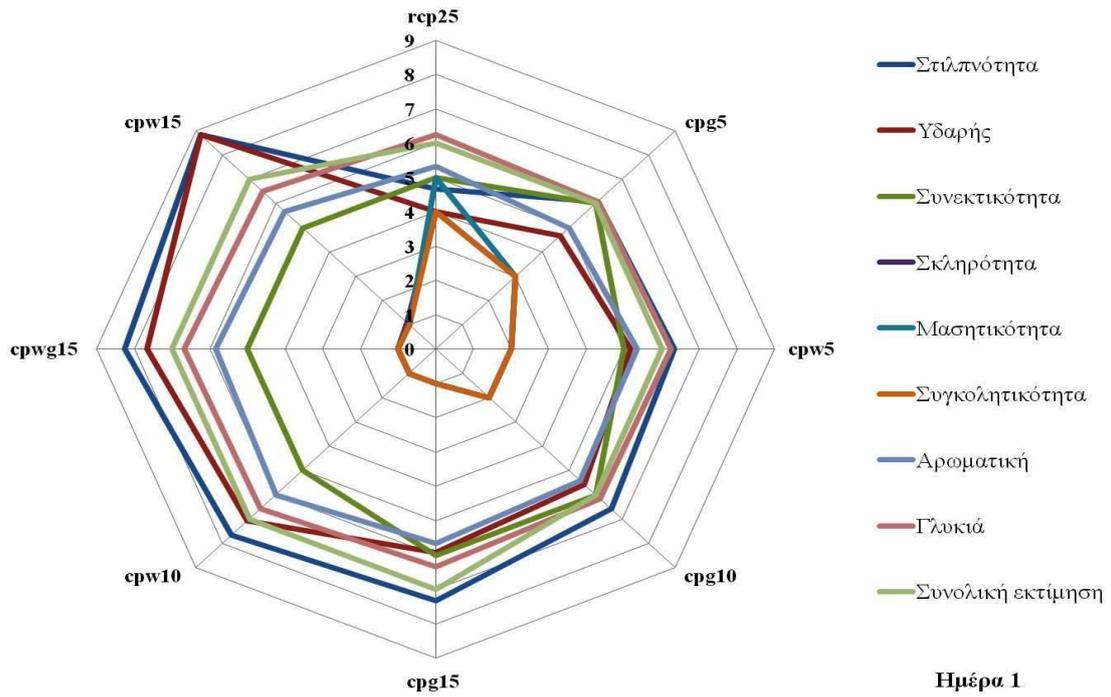
Σκοπός του παρόντος τμήματος της διδακτορικής μελέτης ήταν η διερεύνηση της υποβάθμισης της ποιότητας της σταφιδόπαστας και η εκτίμηση της διάρκειας ζωής της. Προκειμένου να συνεκτιμηθούν όλοι οι πιθανοί παράγοντες που καθορίζουν την ποιοτική υποβάθμιση της σταφιδόπαστας στα αποθηκευμένα, υπό διαφορετικές συνθήκες, δείγματα σταφιδόπαστας με ή χωρίς προσθήκη πλαστικοποιητή πραγματοποιήθηκε οργανοληπτικός έλεγχος, ενώ ταυτόχρονα έλαβε χώρα ο προσδιορισμός του μικροβιακού φορτίου (ΟΜΧ και Ζύμες-Μύκητες), καθώς και η εκτίμηση του αντιοξειδωτικού περιεχομένου τους, σε σχέση με το χρόνο και την θερμοκρασία αποθήκευσης, αλλά και την προσθήκη πλαστικοποιητή.

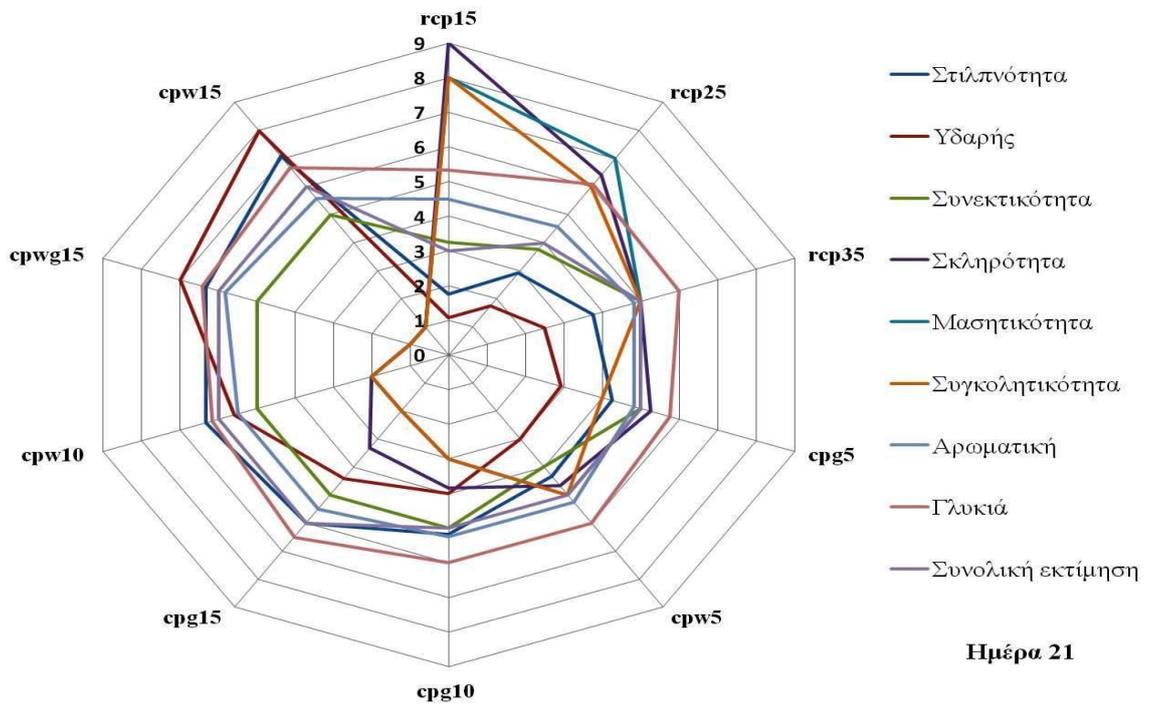
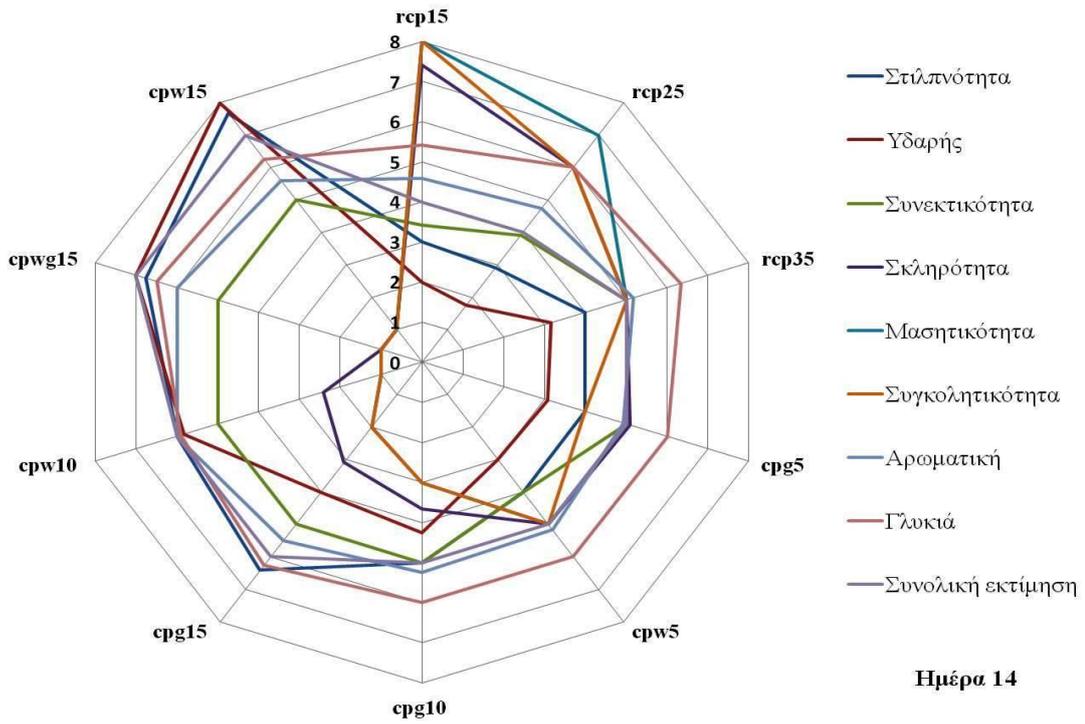
7.8.1 Οργανοληπτική αξιολόγηση

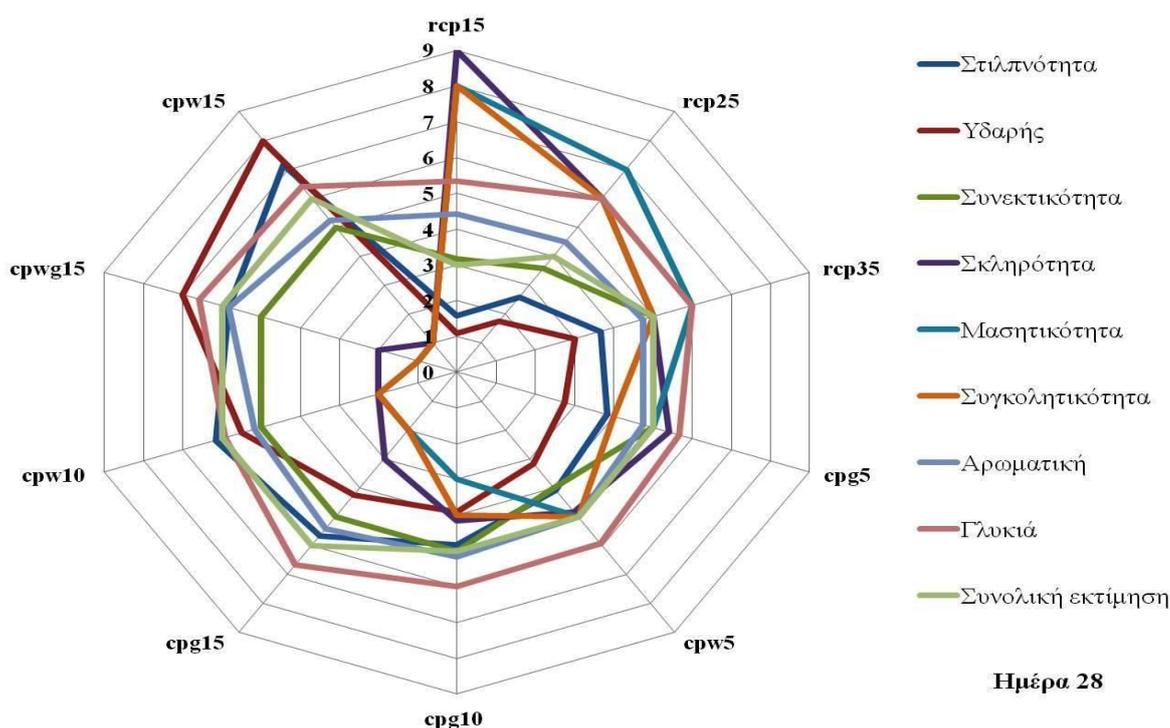
Η αξιολόγηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων σταφιδόπαστας, διεξήχθη προκειμένου να εκτιμηθεί από τους δοκιμαστές/καταναλωτές η ποιοτική υποβάθμιση που υφίσταται η σταφιδόπαστα κατά την διάρκεια της αποθήκευσής της. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο οργανοληπτικός έλεγχος πραγματοποιήθηκε για χρονικό διάστημα ενός μηνός (0, 7, 14, 21 και 28 ημέρες), προκειμένου να εξασφαλισθεί ένα υψηλό επίπεδο ασφάλειας για τους δοκιμαστές λόγω ενδεχόμενων μικροβιολογικών αλλοιώσεων του εξεταζόμενου τροφίμου, οι οποίες ήταν πρακτικά αδύνατο να ανιχνευθούν στον ίδιο χρόνο. Στο παράρτημα παρατίθενται το ερωτηματολόγιο και το βοηθητικό έντυπο του οργανοληπτικού ελέγχου της σταφιδόπαστας.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του οργανοληπτικού ελέγχου, τα δείγματα σταφιδόπαστας χωρίς προσθήκη πλαστικοποιητή έλαβαν τις χαμηλότερες βαθμολογίες αναφορικά με την γενική αποδοχή του προϊόντος. Ειδικότερα τα δείγματα rcr15 και rcr25, κρίθηκαν από τους δοκιμαστές ως μη αποδεκτά, από την 1^η και 2^η εβδομάδα αποθήκευσης αντιστοίχως, ενώ το δείγμα rcr35 απορρίφθηκε στις 21 ημέρες. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα αξιολογηθέντα δείγματα σταφιδόπαστας κρίθηκαν ως αποδεκτά από τους δοκιμαστές, όταν η βαθμολογία της γενικής αποδοχής ήταν υψηλότερη ή ίση του 5. Αντίστοιχα, τα δείγματα crw5 και crg5 με

crg10 δεν ήταν αποδεκτά από την τρίτη και τέταρτη εβδομάδα αποθήκευσης ενώ τα υπόλοιπα δείγματα crw10, crw15, crg15 και crwg15 παρέμειναν αποδεκτά έως το τέλος της αποθήκευσης (28 ημέρες). Επιπλέον, η αύξηση της ποσότητας του προστιθέμενου πλαστικοποιητή, βρέθηκε ότι συσχετίζεται θετικά με την γενική αποδοχή των δειγμάτων σταφιδόπαστας. Η αύξηση της σκληρότητας, κολλητικότητας και μασητικότητας και αντίστοιχα η μείωση της συνεκτικότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας κατά την αποθήκευση, έγινε πλήρως αντιληπτή από τους δοκιμαστές, όπως φάνηκε από τα αποτελέσματα της δοκιμής βαθμολόγησης. Ειδικότερα, η βαθμολογία της σκληρότητας αυξήθηκε μετά το πέρας της αποθήκευσης κατά 2.0, 1.4 και 1.2 φορές για τα δείγματα rcr15, rcr25 και rcr 35 αντίστοιχα. Για τα δείγματα με πλαστικοποιητή η αύξηση κυμάνθηκε από 1.2 έως 2.4 φορές και αφορούσε αντίστοιχα την σκληρότητα των δειγμάτων crw15 και crg15. Τα αποτελέσματα της οργανοληπτικής αξιολόγησης αναφορικά με τις προαναφερόμενες μηχανικές ιδιότητες φάνηκε να συμφωνούν με τα αντίστοιχα πειραματικά που ελήφθησαν από την ανάλυση υφής. Η σκληρότητα ήταν η παράμετρος της υφής που αποτέλεσε την κρίσιμη παράμετρο για την γενική αποδοχή των δειγμάτων σταφιδόπαστας, καθώς βρέθηκε ότι υπάρχει αρνητική συσχέτιση μεταξύ τους. Επιπρόσθετα, βρέθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης και η προσθήκη πλαστικοποιητή, συνέβαλε στην αύξηση της σκληρότητας, κολλητικότητας και μασητικότητας και στη μείωση της συνεκτικότητας, βελτιώνοντας σημαντικά την οργανοληπτική αποδοχή των αντίστοιχων δειγμάτων. Αναφορικά με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου πλαστικοποιητή, παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα με γλυκερόλη έλαβαν υψηλότερη βαθμολογία ως προς την σκληρότητα, σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα που περιείχαν νερό. Παρακάτω παρίστανται σε αραχνοειδή γραφήματα (Διάγραμμα 7.21), τα αποτελέσματα των δοκιμών χαρακτηριστικών και αρεσκείας, συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης (1, 7, 14, 21 και 28 ημέρες).







Διάγραμμα 7.21: Μεταβολή των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων σταφιδόπαστας, συναρτήσει των συνθηκών αποθήκευσης (χρόνος & θερμοκρασία) και της προσθήκης πλαστικοποιητή.

Η οργανοληπτική αξιολόγηση αποτελεί μια χρήσιμη μέθοδο, η οποία είτε μόνη της είτε σε συνδυασμό με ενόργανες αναλυτικές τεχνικές, χρησιμοποιείται προκειμένου να χαρακτηρίσει την ποιοτική κατάσταση ενός τροφίμου (Gordon, 2006). Η αποδοχή ή η απόρριψη ενός προϊόντος δεν είναι το μόνο ζητούμενο μιας οργανοληπτικής ανάλυσης, καθώς επιπρόσθετα μπορεί να ελεγχθεί η καταναλωτική αντίληψη (Mongi et al., 2013), να καθοριστεί η επίδραση της αποθήκευσης (Selvamuthukumaran & Khanum, 2015; Sehnoifa et al., 2015), της χρήσης προσθέτων (Masamba et al., 2013), της επεξεργασίας και της συσκευασίας (Sharma et al., 2000; Konopacka et al., 2009; Fasogbon et al., 2013; Haug et al., 2013; Tadesse et al., 2015), ενώ συγχρόνως μπορεί να συσχετιστεί η οργανοληπτική αξιολόγηση με την ενόργανη ανάλυση (Marzec et al., 2010; Phisut et al., 2013). Σύμφωνα με τα ευρήματα του οργανοληπτικού ελέγχου, οι δοκιμαστές αντιλήφθηκαν τις μεταβολές στην υφή των δειγμάτων σταφιδόπαστας, κατά την αποθήκευση ενός μήνα και την επίδραση των εξεταζόμενων παραμέτρων. Συνοψίζοντας, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η προσθήκη του πλαστικοποιητή σε

μεγάλο ποσοστό κρίνεται απαραίτητη ώστε να διατηρήσει η σταφιδόπαστα κατά την αποθήκευσή της για χρονικό διάστημα ενός μήνα, εκείνα τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που εξασφαλίζουν την αποδοχή των δοκιμαστών.

7.8.2 Μικροβιολογικός έλεγχος

Η αλλοίωση των τροφίμων από μικροοργανισμούς, επηρεάζεται άμεσα από εγγενείς και εξωγενείς περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως η φύση του τροφίμου, η μικροβιακή χλωρίδα, η θερμοκρασία, το pH, η ενεργότητα νερού (a_w), οι συνθήκες επεξεργασίας και αποθήκευσης, κ.ά. (Jay et al., 2005). Ειδικότερα για τη σταφίδα, η αποίκηση από διάφορους μικροοργανισμούς μπορεί να πραγματοποιηθεί κατά τη συγκομιδή του σταφυλιού, την επεξεργασία που υφίσταται (π.χ. ξήρανση, μεταποίηση), τη διανομή και την αποθήκευση (Fadhel et al., 2005).

Η μελέτη της μεταβολής της μικροβιακής χλωρίδας της σταφιδόπαστας κατά την αποθήκευσή της, παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη διάρκεια ζωής του προϊόντος. Για τον σκοπό αυτό, προσδιορίστηκε το μικροβιακό φορτίο (Ολική Μικροβιακή Χλωρίδα - ΟΜΧ και Ζύμες/Μυκήτες) των δειγμάτων σταφιδόπαστας για συνολικό χρονικό διάστημα αποθήκευσης 3 μηνών (0, 15, 30, 60 & 90 ημέρες). Για τον προσδιορισμό της Ολικής Μεσόφιλης Χλωρίδας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος καταμέτρησης των αποικιών σε τρυβλία με την τεχνική της ενσωμάτωσης (pour plate count) και το αποτέλεσμα εκφράσθηκε ως ο λογάριθμος του αριθμού των σχηματιζόμενων αποικιών ανά μονάδα μάζας (\log (cfu/g)). Στην περίπτωση της αρίθμησης των ζυμών και μυκήτων ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία, με τη διαφορά ότι η τεχνική ενοφθαλμισμού βασίστηκε στη μέθοδο της επιφανειακής εξάπλωσης (spread plate count). Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7.17) παρουσιάζεται η μεταβολή του αριθμού αποικιών της ΟΜΧ και των ζυμών-μυκήτων, συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, ο αρχικός μικροβιακός πληθυσμός (ημέρα 0) ήταν ίσος με $\log 3.58 \pm 0.11$ cfu/g και $\log 3.33 \pm 0.12$ cfu/g όπως προέκυψε από τον προσδιορισμό των ΟΜΧ και ζυμών-μυκήτων αντιστοίχως. Οι τιμές αυτές είναι ανάλογες με εκείνες συναφών μελετών (Sharma et al., 2008; Farahbakhsh et al., 2015; Thalij et al., 2015), για δείγματα σταφίδας

διαφορετικών ποικιλιών, και μικρότερες από τις τιμές που ανέφεραν οι AlAskari et al. (2012) και McCoy et al. (2015).

Πίνακας 7.17: Μικροβιακή χλωρίδα (ΟΜΧ και αποικίες ζυμών/μυκήτων) των δειγμάτων σταφιδόπαστας κατά την διάρκεια αποθήκευσης των 3 μηνών.

Δείγμα / Μικροβιακό φορτίο log(cfu/g)		Χρόνος αποθήκευσης (ημέρες)				
		1	15	30	60	90
<i>rcp15</i>	ΟΜΧ	3.66	4.01	3.56	3.85	3.43
	Ζύμες /Μύκητες	3.32	3.90	3.18	3.62	3.58
<i>rcp25</i>	ΟΜΧ	3.65	3.70	3.55	3.46	3.28
	Ζύμες /Μύκητες	3.31	3.47	3.41	3.51	3.12
<i>rcp35</i>	ΟΜΧ	3.69	3.08	2.99	3.04	2.81
	Ζύμες /Μύκητες	3.17	3.10	3.41	2.85	2.30
<i>cpw5</i>	ΟΜΧ	3.49	3.03	3.25	3.12	2.96
	Ζύμες /Μύκητες	3.25	3.31	2.65	2.74	2.30
<i>cpw10</i>	ΟΜΧ	3.59	2.99	2.78	2.90	2.65
	Ζύμες /Μύκητες	3.40	1.41	2.65	2.88	2.00
<i>cpw15</i>	ΟΜΧ	3.59	3.25	3.00	3.19	2.99
	Ζύμες /Μύκητες	3.16	1.48	3.22	2.78	3.13
<i>cpq5</i>	ΟΜΧ	3.59	3.60	3.52	3.36	3.18
	Ζύμες /Μύκητες	3.39	3.34	3.18	3.61	3.16
<i>cpq10</i>	ΟΜΧ	3.66	3.54	3.22	3.23	3.03
	Ζύμες /Μύκητες	3.55	3.34	3.28	3.18	2.91
<i>cpq15</i>	ΟΜΧ	3.30	3.20	3.07	3.24	2.80
	Ζύμες /Μύκητες	3.40	3.45	3.19	2.93	2.30
<i>cpwq15</i>	ΟΜΧ	3.60	3.37	2.91	3.15	3.12
	Ζύμες /Μύκητες	3.35	2.81	3.00	2.40	2.00

Η προσθήκη πλαστικοποιητή καθώς και η θερμοκρασία αποθήκευσης δεν φαίνεται να επιδρούν σημαντικά στην μεταβολή της μικροβιακής χλωρίδας της σταφιδόπαστας, σε αντίθεση με τον χρόνο αποθήκευσης. Ο χρόνος αποθήκευσης φαίνεται ότι συντελεί στην μείωση της μικροβιακής χλωρίδας της σταφιδόπαστας, ιδίως στην περίπτωση των ζυμών-μυκήτων. Αντίστοιχο συμπέρασμα έχει εξαχθεί από την μελέτη των Abekhti et al. (2013), οι οποίοι παρατήρησαν ότι η μεταποιημένη πάστα από χουρμά (date paste) παρουσίασε μείωση του πληθυσμού των ζυμών-μυκήτων, αυξανόμενου του χρόνου αποθήκευσης. Επιπρόσθετα, οι τιμές της ΟΜΧ αλλά και των ζυμών-μυκήτων ήταν σαφώς μικρότερες από τις τιμές του αρχικού προϊόντος πριν την μεταποίηση, όπως συνέβη και με την περίπτωση της σταφιδόπαστας, στην οποία η ΟΜΧ της μη επεξεργασμένης σταφίδας βρέθηκε να

είναι της τάξης του 10^5 cfu/g. Διάφοροι ενδογενείς παράγοντες μπορεί να συνεισφέρουν στην αντιμικροβιακή δράση που πιθανόν παρουσιάζει η σταφιδόπαστα. Μεταξύ άλλων, το όξινο pH, η ενεργότητα νερού και η παρουσία διάφορων αντιοξειδωτικών φυσικών ενώσεων (πολυφαινόλες, ανθοκυανίνες κ.ά.) (Chiou et al., 2014), μπορούν αθροιστικά να δημιουργήσουν ένα περιβάλλον που δρα ανασταλτικά στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Θεωρώντας ότι για τα έτοιμα προς κατανάλωση τρόφιμα, οι τιμές του μικροβιακού πληθυσμού, που είναι μικρότερες από 10^6 cfu/g βρίσκονται εντός των επιτρεπτών ορίων (Sharma et al., 2008), συμπεραίνεται ότι η μικροβιακή αλλοίωση δεν αποτελεί κρίσιμο παράγοντα που καθορίζει τη διάρκεια ζωής της σταφιδόπαστας.

7.8.3 Μελέτη της υποβάθμισης της αντιοξειδωτικής ικανότητας

Η μελέτη της υποβάθμισης της αντιοξειδωτικής ικανότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας κατά την αποθήκευση χρονικού διαστήματος έως 90 ημερών πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή δύο μεθόδων, της ικανότητας δέσμευσης της 1,1-διφαινύλο-2-πικρυλο-υδράζυλο ελεύθερης ρίζας (DPPH•) φασματοφωτομετρικά, με έκφραση των αποτελεσμάτων ως «ισοδύναμα Trolox» (TE) και της ικανότητας αναγωγής του Fe^{+3} σε Fe^{+2} (FRAP). Όλα τα δείγματα σταφιδόπαστας βρέθηκαν ικανά να ανάγουν τον Fe^{+3} και οι τιμές κυμάνθηκαν από 3.96 ± 0.29 έως 9.42 ± 0.83 mg ασκορβικού οξέος ανά 100 g δειγμάτων σταφιδόπαστας καθ' όλη τη διάρκεια αποθήκευσης (Πίνακας 7.18). Οι Chiou et al. (2014) μελέτησαν επίσης την αναγωγική ικανότητα των δειγμάτων μαύρης Κορινθιακής σταφίδας, η οποία συλλέχθηκε επί δύο διαδοχικά έτη συγκομιδής (2011 και 2012), μέσω της μεθόδου FRAP. Τα αποτελέσματα κυμάνθηκαν μεταξύ των τιμών 12.3 ± 1.0 - 30.3 ± 0.8 και 4.3 ± 1.1 - 42.4 ± 4.8 mg ασκορβικού οξέος ανά 100 g σταφίδας για τα έτη συγκομιδής 2011 και 2012, αντιστοίχως. Οι τιμές που προέκυψαν από τα εξεταζόμενα δείγματα σταφιδόπαστας είναι μικρότερες από τις προαναφερόμενες αλλά βρίσκονται εντός αυτού του εύρους τιμών. Δεδομένου ότι τα δείγματα σταφιδόπαστας παρασκευάστηκαν με την προσθήκη πλαστικοποιητή και επιπλέον αποθηκεύτηκαν για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα, η παρατηρούμενη απόκλιση ήταν αναμενόμενη. Κατά την αποθήκευση, όλων των δειγμάτων, παρουσιάστηκε στατιστικά σημαντική μείωση της αναγωγικής ικανότητας των δειγμάτων

σταφιδόπαστας ($p < 0.05$), η οποία ποίκιλλε ανάλογα με το εξεταζόμενο δείγμα της σταφιδόπαστας. Ωστόσο σε όλες τις περιπτώσεις, εμφανίστηκε σημαντική μείωση της αντιοξειδωτικής ικανότητας των δειγμάτων από την πρώτη μέχρι την τρίτη ημέρα αποθήκευσης.

Πίνακας 7.18: Μέσος όρος ασκορβικού οξέος (mg) ανά 100 g των δειγμάτων σταφιδόπαστας κατά την διάρκεια αποθήκευσης των 3 μηνών.

Ημέρες / Δείγμα	1	3	7	14	21	30	42	60	90
<i>rcp15</i>	8.95±0.83	7.77±0.35	7.33±0.04	6.88±0.13	6.06±0.03	6.01±0.25	6.06±0.26	6.19±0.24	5.85±0.18
<i>rcp25</i>	9.36±1.16	7.51±0.24	7.51±0.05	6.79±0.21	6.24±0.19	6.25±0.26	6.29±0.14	6.30±0.15	6.20±0.32
<i>rcp35</i>	9.42±0.83	7.63±0.33	7.41±0.08	7.11±0.12	7.06±0.39	7.12±0.18	6.99±0.22	6.47±0.35	6.58±0.38
<i>cpw5</i>	8.23±0.62	7.39±0.07	7.16±0.66	6.86±0.08	6.93±0.40	6.98±0.23	6.74±0.16	6.43±0.35	6.76±0.66
<i>cpw10</i>	7.64±0.08	7.07±0.36	6.88±0.11	6.90±0.16	6.86±0.22	6.91±0.56	6.84±0.17	6.85±0.15	6.26±0.39
<i>cpw15</i>	7.45±0.10	6.69±0.23	6.58±0.30	6.53±0.27	6.49±0.45	6.41±0.26	6.30±1.36	6.64±0.03	6.51±0.10
<i>cpg5</i>	8.75±1.46	5.90±0.07	6.32±0.41	5.10±0.20	5.42±1.18	4.78±0.30	4.88±0.39	5.00±0.43	4.81±0.17
<i>cpg10</i>	7.71±0.23	5.50±0.05	5.61±0.19	5.11±0.25	5.17±0.28	4.99±0.29	4.76±0.23	4.88±0.27	4.91±0.06
<i>cpg15</i>	7.48±0.11	5.77±0.61	5.73±0.50	4.16±0.28	4.16±0.21	4.19±0.38	4.02±0.68	4.00±0.12	3.96±0.29
<i>cpwg15</i>	7.51±0.10	5.67±0.17	5.64±0.46	5.68±0.23	5.67±0.37	5.18±0.35	5.10±0.31	5.08±0.09	5.04±0.53

Για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης με τη μέθοδο DPPH χρησιμοποιήθηκαν τα καταλλήλως αραιωμένα μεθανολικά εκχυλίσματα των δειγμάτων σταφιδόπαστας, αποθηκευμένα έως και 60 ημέρες. Σε όλη τη διάρκεια της αποθήκευσης όλα τα δείγματα ήταν ικανά να δεσμεύουν την εν λόγω ελεύθερη ρίζα. Οι μέσες τιμές της αντιοξειδωτικής δράσης κυμάνθηκαν από 248.41±1.57 έως 359.19±3.42 μmol ισοδυνάμων Trolox (TE) ανά 100 g δείγματος σταφιδόπαστας (Πίνακας 7.19) για το συνολικό χρονικό διάστημα της αποθήκευσης. Στην αντίστοιχη μελέτη των Chiou et al. (2014), σε δείγματα μαύρης Κορινθιακής σταφίδας, η αντιοξειδωτική δράση ήταν στην περιοχή 142±29-193±21 και 116±11-203±7 μmol ισοδύναμα Trolox ανά 100 g σταφιδόπαστας για το έτος συγκομιδής 2011 και 2012 αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της εκτίμησης της αντιοξειδωτικής δράσης μέσω της ικανότητας δέσμευσης της ελεύθερης ρίζας εμφάνισαν παρόμοια τάση με αυτά που προέκυψαν από την αναγωγική ικανότητα καθώς έδειξαν μία αξιοσημείωτη μείωση των τιμών των ισοδυνάμων Trolox (TE), κατά τη διάρκεια αποθήκευσης. Και σε αυτή την περίπτωση, η μείωση ήταν αισθητά μεγαλύτερη από την πρώτη ημέρα έως την τρίτη ημέρα

αποθήκευσης. Συνοψίζοντας, από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι κατά την αποθήκευση της σταφιδόπαστας λαμβάνει χώρα η οξείδωση του προϊόντος, η οποία όμως πραγματοποιείται κυρίως στο αρχικό χρονικό διάστημα αποθήκευσης.

Πίνακας 7.19: Μέσος όρος των τιμών της αντιοξειδωτικής δράσης σε μmol ισοδυνάμων Trolox (TE) /100 g των δειγμάτων σταφιδόπαστας κατά την διάρκεια αποθήκευσης των 2 μηνών.

Ημέρες / Δείγμα	1	3	7	14	21	30	42	60
<i>rcp15</i>	305.57±3.79	275.46±5.33	260.79±5.04	298.74±3.70	288.59±3.42	262.26±2.05	255.21±6.66	268.05±4.18
<i>rcp25</i>	332.63±3.42	272.43±5.80	268.37±4.97	281.23±3.75	270.62±4.19	260.46±5.05	253.44±4.10	272.69±4.24
<i>rcp35</i>	359.19±3.42	277.99±4.18	268.18±3.83	271.41±2.81	297.80±3.47	283.56±5.48	268.84±4.18	257.25±7.06
<i>cpw5</i>	328.33±3.79	289.88±5.38	294.96±5.22	286.08±3.42	277.18±1.88	263.83±1.93	274.92±4.15	246.92±4.14
<i>cpw10</i>	348.82±3.79	273.95±6.63	270.96±4.96	297.73±6.18	293.72±3.46	279.01±9.48	287.87±4.19	285.08±4.53
<i>cpw15</i>	328.59±5.80	287.10±2.32	278.05±5.74	287.91±3.07	295.53±3.08	278.27±2.70	279.53±4.21	283.58±4.53
<i>cpg5</i>	317.20±5.05	263.07±3.79	253.15±3.81	270.93±3.38	277.49±3.81	269.38±2.78	252.96±4.22	263.29±4.15
<i>cpg10</i>	313.91±9.92	260.79±4.98	278.49±5.35	275.96±3.78	291.86±2.77	254.95±8.14	276.44±4.17	267.81±4.18
<i>cpg15</i>	317.46±13.37	264.84±5.05	272.12±5.30	253.71±5.93	248.41±1.57	299.46±4.48	267.87±4.13	287.75±4.20
<i>cpwg15</i>	303.80±9.61	287.61±15.60	291.85±5.73	297.48±4.59	303.24±3.79	298.21±6.57	263.84±6.56	289.35±4.99

7.9 Ανάπτυξη και σχεδιασμός αρτοσκευασμάτων με βάση τη σταφιδόπαστα

Στην συγκεκριμένη ενότητα περιλαμβάνονται η ανάπτυξη & ο σχεδιασμός μπισκότων με βάση τη σταφιδόπαστα καθώς και η ποιοτική αξιολόγηση αυτών, κατά τη διάρκεια αποθήκευσης 3 μηνών. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν 3 είδη μπισκότων, ένα χωρίς υποκατάσταση ζάχαρης από σταφιδόπαστα (control) και δύο είδη με υποκατάστασή της σε ποσοστό 50 και 100%, αντιστοίχως. Τα μπισκότα αφού συσκευάστηκαν σε 2 διαφορετικές συσκευασίες (πολυστρωματική (lamine) και πολυπροπυλενίου (polypropylene)) αποθηκεύτηκαν σε κατάλληλους θαλάμους ελεγχόμενης θερμοκρασίας στους 25, 35 και 45°C. Κατά τη διάρκεια αποθήκευσης των μπισκότων, 0, 15, 30, 60 και 90 ημέρες, μελετήθηκαν οι εξής ιδιότητες: φυσικές (πορώδες, δείκτης διασποράς, πυκνότητα), φυσικοχημικές (ενεργότητα νερού (a_w), υγρασία (X(%)), χρώμα (L^* , a^* , b^*), αριθμός υπεροξειδίων (PV)), μηχανικές (φορτίο θραύσης-breaking strength), θερμικές (ισόθερμες ρόφησης) και οργανοληπτικές. Στο παράρτημα παρατίθενται χαρακτηριστικές εικόνες (Εικόνα Π.5 και Π.6) από τη διαδικασία παραγωγής και αποθήκευσης των ανωτέρω αρτοσκευασμάτων.

7.9.1 Προσδιορισμός των δομικών ιδιοτήτων των μπισκότων

Τα πειραματικά αποτελέσματα του προσδιορισμού των δομικών ιδιοτήτων των μπισκότων με ή χωρίς προσθήκη σταφιδόπαστας παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7.20).

Πίνακας 7.20: Δομικές ιδιότητες των μπισκότων.

	SF	Πραγματική πυκνότητα, ρ_t (g/cm^3)	Φαινόμενη πυκνότητα, ρ_a (g/cm^3)	Πορώδες, ϵ
0% υποκατάσταση	71.54±4.48 ^a	1.405±0.005	0.661±0.025 ^a	0.528±0.016 ^b
50% υποκατάσταση	74.73±0.86 ^a	1.404±0.007	0.718±0.034 ^b	0.493±0.022 ^{ab}
100% υποκατάσταση	81.37±5.88 ^b	1.392±0.003	0.758±0.028 ^{bc}	0.456±0.023 ^a

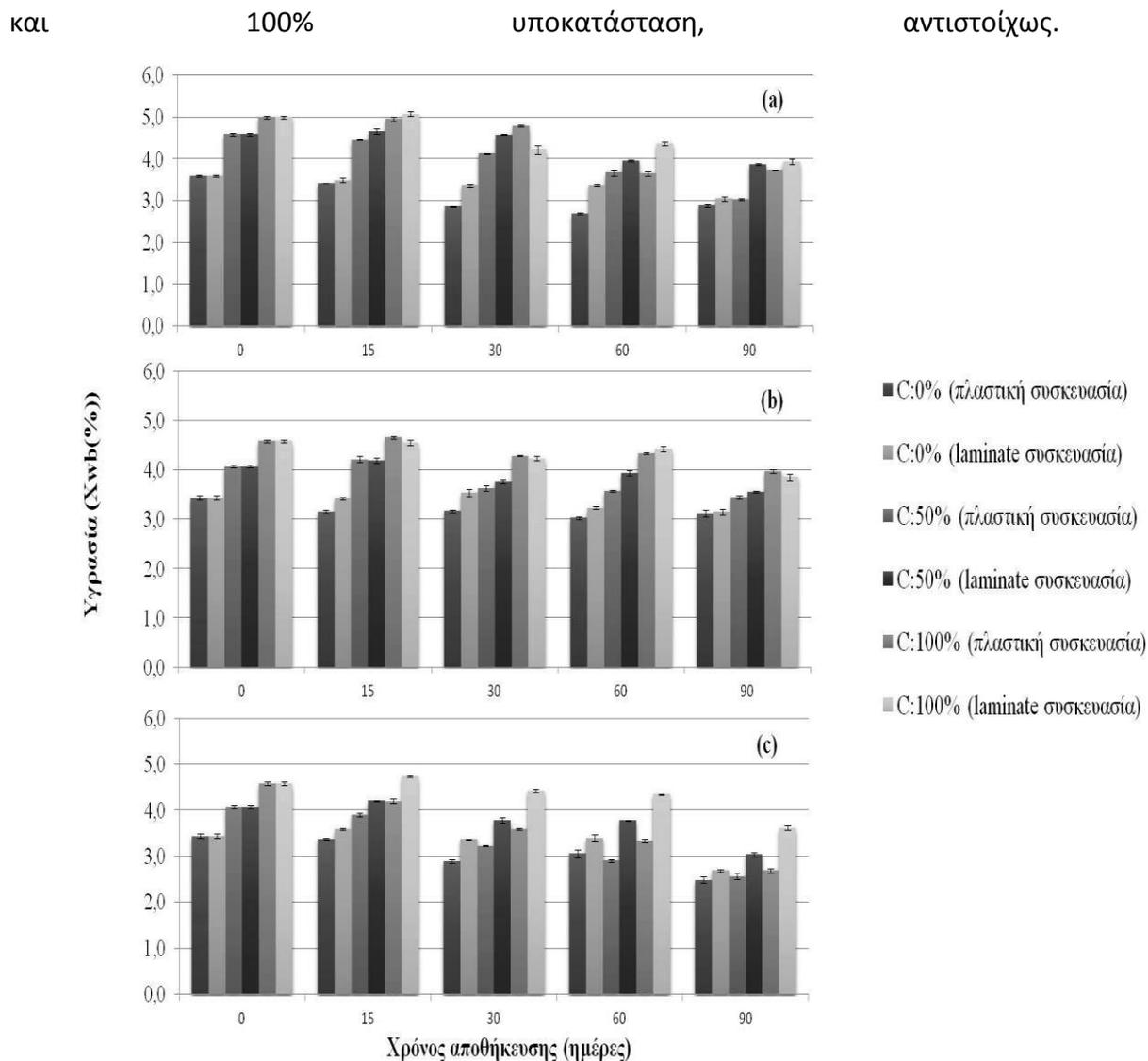
Τιμές στην ίδια στήλη με διαφορετικά μικρά πεζά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, παρατηρήθηκε ότι η πραγματική πυκνότητα των μπισκότων που περιέχουν σταφιδόπαστα, ανεξαρτήτως του βαθμού υποκατάστασης, είναι σταθερή και ίση με εκείνη των μπισκότων χωρίς προσθήκη σταφιδόπαστας (control), αφού τα προϊόντα είχαν σχεδόν την ίδια περιεχόμενη υγρασία. Αντιθέτως, η φαινόμενη πυκνότητα των μπισκότων παρουσίασε σημαντική αύξηση (Tukey, $p < 0.05$), αυξανόμενη της ποσότητας της προστιθέμενης σταφιδόπαστας. Το γεγονός αυτό είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό προϊόντων με μικρότερο πορώδες. Δηλαδή η υποκατάσταση της ζάχαρης από σταφιδόπαστα είχε σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία μπισκότων με πιο πυκνή δομή. Αντίστοιχη τάση με την φαινόμενη πυκνότητα εμφάνισε και ο συντελεστής εξάπλωσης (spread factor (SF)), καθώς αυξήθηκε στατιστικά σημαντικά με την αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης της ζάχαρης από τη σταφιδόπαστα.

7.9.2 Μελέτη της μεταβολής της υγρασίας, της ενεργότητας νερού, του χρώματος και του αριθμού υπεροξειδίων, κατά την αποθήκευση των μπισκότων

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των συνθηκών αποθήκευσης (θερμοκρασία και χρόνος) συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης της ζάχαρης από τη σταφιδόπαστα, καταγράφηκε η μεταβολή στην υγρασία ($X(\%)$ σε υγρή βάση), την ενεργότητα νερού (a_w), το χρώμα (χρωματικές παράμετροι L^* , a^* , b^*) και τον αριθμό υπεροξειδίων (PV) των μπισκότων σε χρόνους αποθήκευσης 0, 15, 30, 60 & 90 ημερών.

Αναφορικά με τα πειραματικά αποτελέσματα του προσδιορισμού της υγρασίας, παρατηρήθηκε ότι κατά την αποθήκευση των μπισκότων για χρονικό διάστημα 90 ημερών, σημειώθηκε μικρή αλλά στατιστικώς σημαντική μείωση στην περιεχόμενη υγρασία τους (Tukey, $p < 0.05$). Ενδεικτικά, η υγρασία των δειγμάτων που αποθηκεύτηκαν στους 25°C μεταβλήθηκε από $3.59 \pm 0.01\%$ σε $2.88 \pm 0.33\%$ (πλαστική συσκευασία) και $3.05 \pm 0.05\%$ (laminar συσκευασία), $4.59 \pm 0.04\%$ σε $3.03 \pm 0.03\%$ και $3.87 \pm 0.02\%$ και $5.00 \pm 0.03\%$ σε $3.74 \pm 0.01\%$ και $3.94 \pm 0.06\%$ για τα δείγματα με 0, 50



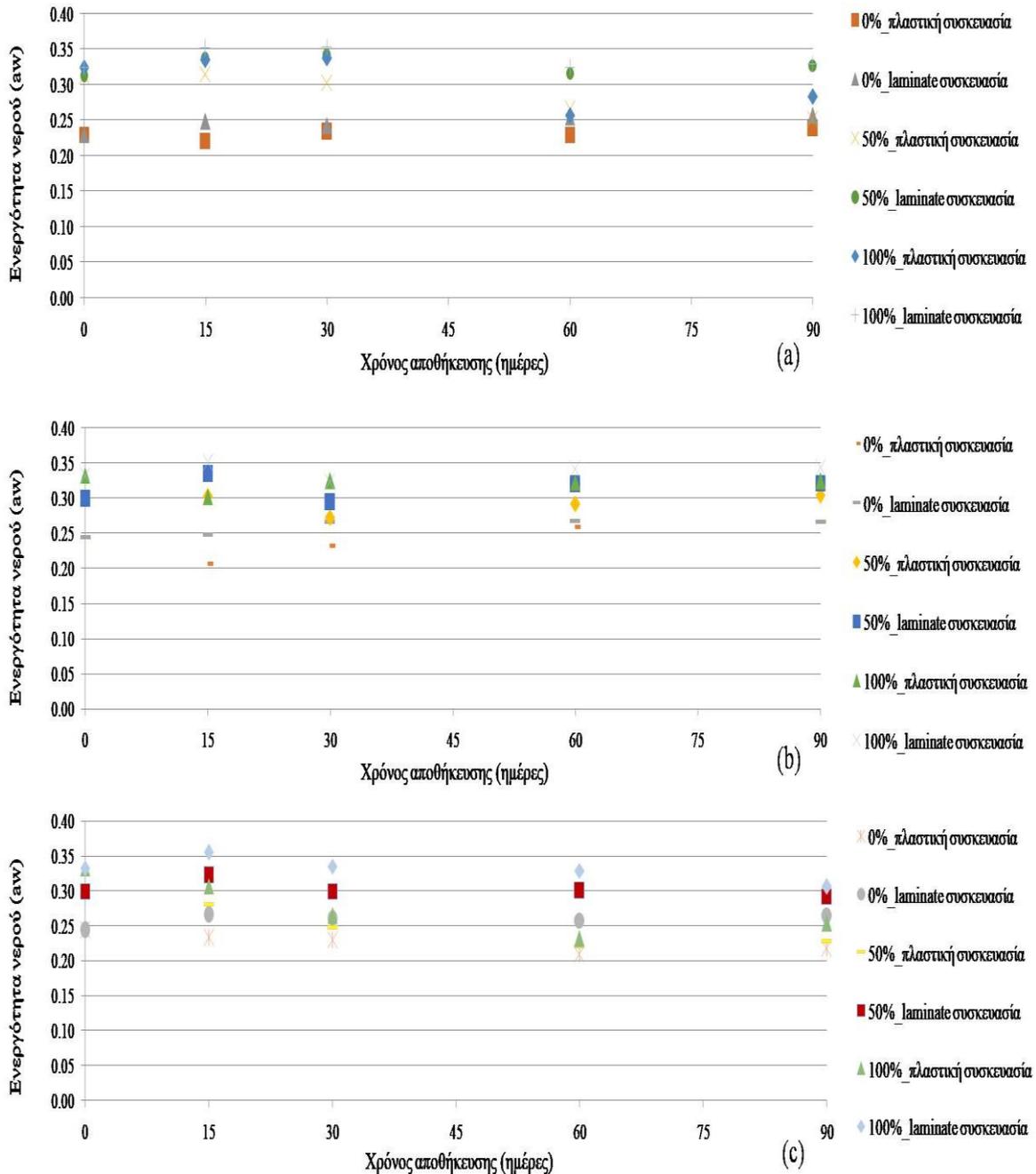
Διάγραμμα 7.22: Μέση τιμή της υγρασίας των μπισκότων, συναρτήσει του ποσοστού υποκατάστασης, του χρόνου, της θερμοκρασίας αποθήκευσης και της συσκευασίας (όπου a,b,c: θερμοκρασία αποθήκευσης 25, 35 και 45°C αντιστοίχως και C%: ποσοστό υποκατάστασης).

Η θερμοκρασία αποθήκευσης επηρέασε σε σημαντικό βαθμό την μεταβολή αυτή, δεδομένου ότι η μείωση της υγρασίας ήταν πιο μεγάλη στην περίπτωση των μπισκότων που αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία 45°C. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των μπισκότων με 100% υποκατάσταση ζάχαρης η υγρασία μειώθηκε από $4.58 \pm 0.03\%$ σε $3.98 \pm 0.04\%$ και $3.86 \pm 0.06\%$ και $4.58 \pm 0.03\%$ σε $2.69 \pm 0.05\%$ και $3.62 \pm 0.05\%$ για την πλαστική και laminate συσκευασία, στους 35°C και 45°C αντιστοίχως. Αντιθέτως, ο τύπος συσκευασίας που χρησιμοποιήθηκε δεν φαίνεται να επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη μείωση της περιεχόμενης υγρασίας των

μπισκότων. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Sobhan et al. (2014) και Piga et al. (2005) και σε αντίθεση με αυτά άλλων μελετών (Waheed et al., 2010; Nagi et al., 2012; Handa et al., 2012). Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί, ότι στις αντίστοιχες μελέτες με τις οποίες δεν υπάρχει συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα, η αρχική υγρασία των υπό μελέτη μπισκότων ήταν σημαντικά μικρότερη από αυτή που είχαν τα μπισκότα της συγκεκριμένης έρευνας. Η μέση τιμή της υγρασίας συναρτήσε του βαθμού υποκατάστασης και της θερμοκρασίας αποθήκευσης εμφανίζεται στα παρακάτω διαγράμματα (Διάγραμμα 7.22) για χρόνο αποθήκευσης 0, 15, 30, 60 και 90 ημερών και για τα δύο είδη συσκευασίας.

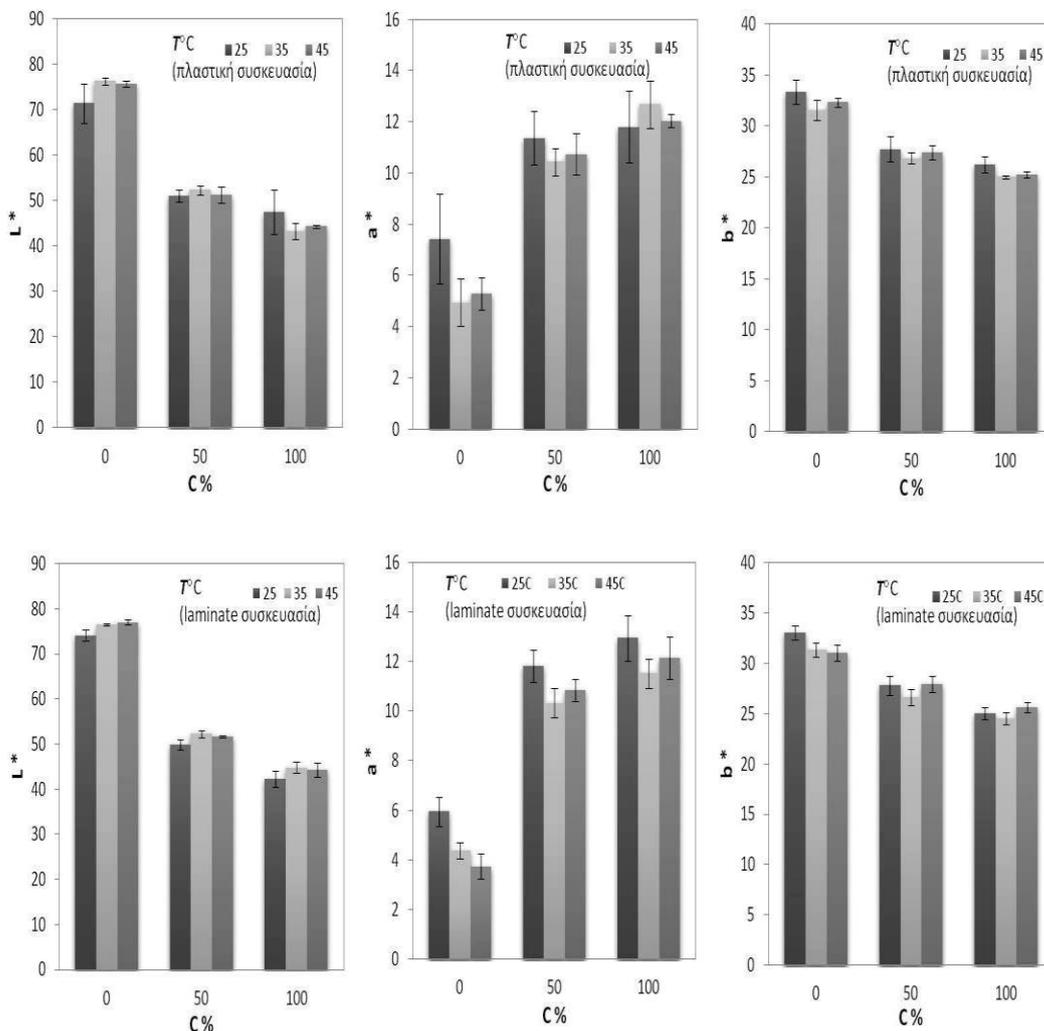
Σχετικά με την ενεργότητα νερού, παρατηρήθηκε αύξηση της προσδιορισθείσας τιμής, αυξανόμενης της προστιθέμενης ποσότητας σταφιδόπαστας. Στο διάγραμμα 7.23 απεικονίζονται οι μέσες τιμές της ενεργότητας νερού σε συνάρτηση με τις συνθήκες αποθήκευσης (χρόνος & θερμοκρασία), το είδος συσκευασίας και το βαθμό υποκατάστασης της προστιθέμενης ζάχαρης από τη σταφιδόπαστα. Οι τιμές της ενεργότητας νερού των μπισκότων διακυμάνθηκαν από 0.22-0.33 και είναι ανάλογες με εκείνες των Dhankhar & Tech (2013) που παρασκεύασαν μπισκότα με καρύδα και μικρότερες από τις τιμές της μελέτης των Alsenaiien et al. (2015) που χρησιμοποίησαν χουρμά. Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε πληθώρα μελετών (Roos & Karel, 1992; Jouppila & Roos, 1994b; Kedward et al., 2000b; Haque & Roos, 2004a; Miao & Roos, 2005a), η διεργασία της κρυστάλλωσης σακχάρων ή αμύλου, προκαλεί την αύξηση της ενεργότητας νερού σε τρόφιμα χαμηλής υγρασίας με την πάροδο του χρόνου, καθώς δεν είναι εφικτό το νερό να ενσωματωθεί στα σχηματιζόμενα κρυσταλλικά πλέγματα, με αποτέλεσμα να απομακρύνεται προς τις εξωτερικές μοριακές στιβάδες του τροφίμου. Ωστόσο, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα δεν παρατηρήθηκε μία σαφής τάση μείωσης, ή αύξησης της ενεργότητας νερού των δειγμάτων. Πιθανότατα η ταυτόχρονη κρυστάλλωση και απώλεια υγρασίας από τα μπισκότα να επέδρασαν συνδυαστικά, με αποτέλεσμα σε κάποια μπισκότα να παρατηρείται αυξημένη και σε άλλα μειωμένη τιμή ενεργότητας, μετά από αποθήκευση 90 ημερών. Οι Piga et al. (2005) που μελέτησαν την επίδραση της συσκευασίας στις φυσικοχημικές ιδιότητες

συγκεκριμένου τύπου μπισκότων, παρατήρησαν αύξηση της ενεργότητας νερού των δειγμάτων και συσχέτισαν την αύξηση αυτή με την κρυστάλλωση της σακχαρόζης, εκτός των περιπτώσεων όπου σημειώθηκε μείωση της υγρασίας και περαιτέρω της ενεργότητας νερού λόγω αλληλεπίδρασης με τον περιβάλλοντα χώρο αποθήκευσης (διαπερατή συσκευασία).



Διάγραμμα 7.23: Μέση τιμή της ενεργότητας νερού (a_w) των μπισκότων συναρτήσει του ποσοστού υποκατάστασης, χρόνου & θερμοκρασίας αποθήκευσης και συσκευασίας (όπου % : ποσοστό υποκατάστασης και a,b,c: θερμοκρασία αποθήκευσης 25, 35 και 45°C αντιστοίχως).

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης της μεταβολής χρώματος, προέκυψε ότι οι παράμετροι του χρώματος (L^* , a^* , b^*) των μπισκότων που περιείχαν σταφιδόπαστα, δεν μεταβλήθηκαν σημαντικά συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης και του υλικού συσκευασίας. Ο παράγοντας που είχε σημαντική επίδραση ήταν το ποσοστό υποκατάστασης της ζάχαρης από τη σταφιδόπαστα. Όσο αυξάνεται το ποσοστό της σταφιδόπαστας τόσο οι παράμετροι L^* και b^* μειώνονται, ενώ ο παράγοντας a^* αυξάνεται, όπως προκύπτει και από το Διάγραμμα 7.24 που ενδεικτικά εμφανίζονται οι μέσες τιμές τους για χρόνο αποθήκευσης 15 ημερών.



Διάγραμμα 7.24: Παράμετροι (L^* , a^* , b^*) του χρώματος των μπισκότων σταφιδόπαστας συναρτήσει του ποσοστού υποκατάστασης της ζάχαρης με σταφιδόπαστα και της θερμοκρασίας αποθήκευσης ($t=15$ ημέρες).

Η φωτεινότητα των μπισκότων με σταφιδόπαστα μειώθηκε, αυξανόμενη της θερμοκρασίας αποθήκευσης των προϊόντων, ενώ οι τιμές των παραμέτρων a^* και b^* αυξήθηκαν. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των μπισκότων σε υψηλότερες θερμοκρασίες, πραγματοποιούνται ενδεχομένως διάφορες φυσικοχημικές δράσεις οι οποίες καθιστούν τα μπισκότα σταφιδόπαστας πιο σκούρα.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τον προσδιορισμό του αριθμού υπεροξειδίων (PV) των μπισκότων σε σχέση με τον χρόνο και τη θερμοκρασία αποθήκευσης, το ποσοστό υποκατάστασης, αλλά και τον τύπο συσκευασίας, παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 7.21.

Πίνακας 7.21: Μέση τιμή και διακύμανση του αριθμού υπεροξειδίων (PV) (meq/Kg εκχυλισμένου λίπους) των αποθηκευμένων μπισκότων (όπου °C: θερμοκρασία αποθήκευσης και % : ποσοστό υποκατάστασης).

Δείγμα	Χρόνος αποθήκευσης (ημέρες)				
	0	15	30	60	90
0%_πλαστική συσκευασία_25°C	5.59±0.29	5.70±0.66	5.76±0.21	5.82±0.14	5.78±0.36
0%_laminare συσκευασία_25°C	5.59±0.29	5.63±0.46	5.58±0.11	5.58±0.51	5.65±0.36
50%_πλαστική συσκευασία_25°C	5.24±0.42	5.40±0.17	5.40±0.14	5.45±0.20	5.71±0.56
50%_laminare συσκευασία_25°C	5.24±0.42	5.58±0.04	5.80±0.35	5.76±0.19	5.47±0.15
100%_πλαστική συσκευασία_25°C	5.15±0.49	5.35±0.10	5.53±0.37	5.45±0.74	5.62±0.34
100%_laminare συσκευασία_25°C	5.15±0.49	5.82±0.04	5.82±0.11	5.82±0.20	5.68±0.37
0%_πλαστική συσκευασία_35°C	5.55±0.41	5.43±0.32	5.59±0.64	5.94±0.30	6.58±0.14
0%_laminare συσκευασία_35°C	5.55±0.41	5.53±0.46	5.72±0.23	5.91±0.02	6.20±0.15
50%_πλαστική συσκευασία_35°C	5.25±0.16	5.61±0.25	5.67±0.12	5.62±0.11	6.40±0.18
50%_laminare συσκευασία_35°C	5.25±0.16	5.77±0.26	5.64±0.10	5.54±0.36	6.18±0.44
100%_πλαστική συσκευασία_35°C	5.11±0.11	5.80±0.37	5.55±0.20	5.62±0.50	6.39±0.30
100%_laminare συσκευασία_35°C	5.11±0.11	6.03±0.06	5.88±0.08	5.79±0.20	6.52±0.32
0%_πλαστική συσκευασία_45°C	5.55±0.41	5.44±0.46	6.36±0.04	5.92±0.30	7.08±0.42
0%_laminare συσκευασία_45°C	5.55±0.41	5.97±0.30	6.09±0.51	5.93±0.20	7.15±0.05
50%_πλαστική συσκευασία_45°C	5.25±0.16	5.84±0.16	5.60±0.49	5.96±0.16	6.40±0.18
50%_laminare συσκευασία_45°C	5.25±0.16	5.83±0.35	6.13±0.34	6.11±0.17	6.38±0.25
100%_πλαστική συσκευασία_45°C	5.11±0.11	6.06±0.10	6.06±0.20	6.12±0.47	6.51±0.42
100%_laminare συσκευασία_45°C	5.11±0.11	6.11±0.54	6.18±0.20	6.11±0.30	6.50±0.12

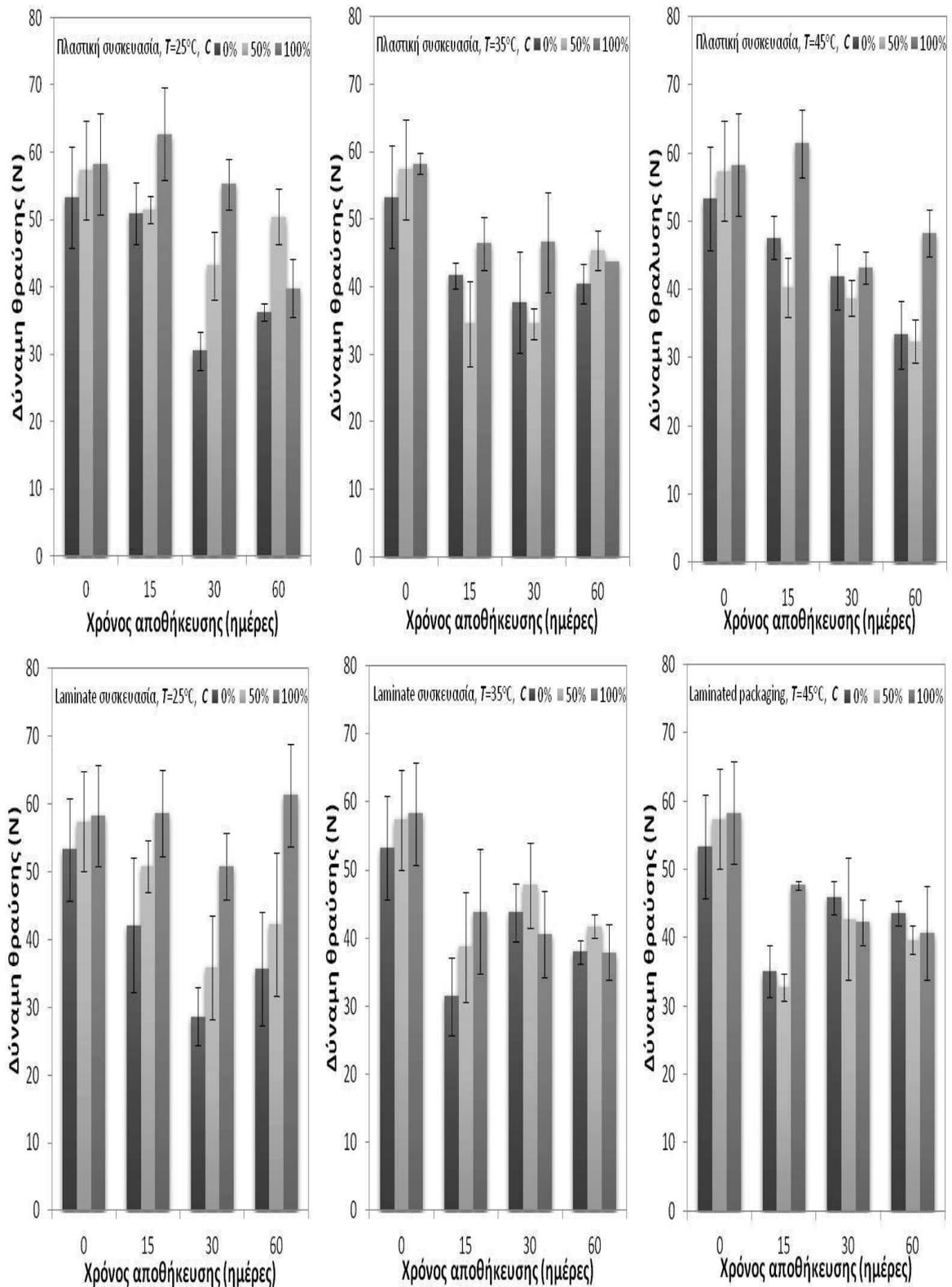
Οι τιμές του αριθμού υπεροξειδίων κυμάνθηκαν από 5.11±0.11 έως 7.15±0.05 meq O₂/Kg εκχυλισμένου λίπους και είναι παρόμοιες με τις τιμές της μελέτης των Uthumporn et al. (2014). Ωστόσο σε αντίστοιχα προϊόντα έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία τόσο μικρότερες (Rajiv et al., 2012; Dave et al., 2014), όσο και

μεγαλύτερες τιμές (Waheed et al., 2010). Ο παρατεταμένος χρόνος αποθήκευσης συντέλεσε στην αύξηση του αριθμού υπεροξειδίων σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις των δειγμάτων, κάτι που συμφωνεί με τα αποτελέσματα των Rajiv et al. (2012) & Patrignani et al. (2014). Η θερμοκρασία αποθήκευσης επίσης επέδρασε σημαντικά στα ληφθέντα αποτελέσματα. Στην μικρότερη θερμοκρασία αποθήκευσης (25°C) δεν σημειώθηκε σημαντική μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων. Αντίστοιχα αποτελέσματα αναφέρονται στη μελέτη των Sobhan et al. (2014). Αντιθέτως, στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες αποθήκευσης (35 & 45°C) παρατηρήθηκε μικρή αλλά στατιστικά σημαντική αύξηση. Τέλος, ο τύπος της συσκευασίας καθώς και το ποσοστό υποκατάστασης της ζάχαρης από τη σταφιδόπαστα δεν φάνηκε να επηρεάζει σημαντικά τον αριθμό υπεροξειδίων των αποθηκευμένων μπισκότων.

7.9.3 Μελέτη της μεταβολής των μηχανικών ιδιοτήτων των μπισκότων, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης

Οι μηχανικές ιδιότητες των υπό ανάπτυξη μπισκότων μελετήθηκαν με τη χρήση του αναλυτή υφής και ειδικότερα αξιολογήθηκε η δύναμη θραύσης τους συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης, του υλικού συσκευασίας, και της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης. Όπως προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα, οι μηχανικές ιδιότητες των μπισκότων σταφιδόπαστας μεταβλήθηκαν σημαντικά κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Παρατηρείται ότι στα περισσότερα δείγματα, η δύναμη θραύσης μειώνεται με το χρόνο αποθήκευσης και για τα δύο υλικά συσκευασίας. Η προσθήκη της σταφιδόπαστας οδήγησε στη δημιουργία πυκνότερου προϊόντος (μικρότερο πορώδες), το οποίο παρουσίασε σημαντικά μεγαλύτερη τάση θραύσης (Διάγραμμα 7.25) ($p < 0.05$). Συγκεκριμένα, η δύναμη θραύσης βρέθηκε ίση με 42.67 ± 6.22 , 49.86 ± 6.61 και 59.60 ± 6.02 N για τα μπισκότα με 0, 50 και 100% υποκατάσταση με σταφιδόπαστα, στον αρχικό χρόνο αποθήκευσης ($t=0$ ημέρες). Η προσθήκη της σταφιδόπαστας, εκτός από την αύξηση και τροποποίηση των περιεχομένων σακχάρων του τροφίμου, αυξάνει το περιεχόμενο των φυτικών ινών που περιέχει το τρόφιμο. Η αύξηση του περιεχομένου των φυτικών ινών σε διάφορα τρόφιμα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πυκνότερων δομών με μεγαλύτερη αντοχή στη θραύση (Guan and

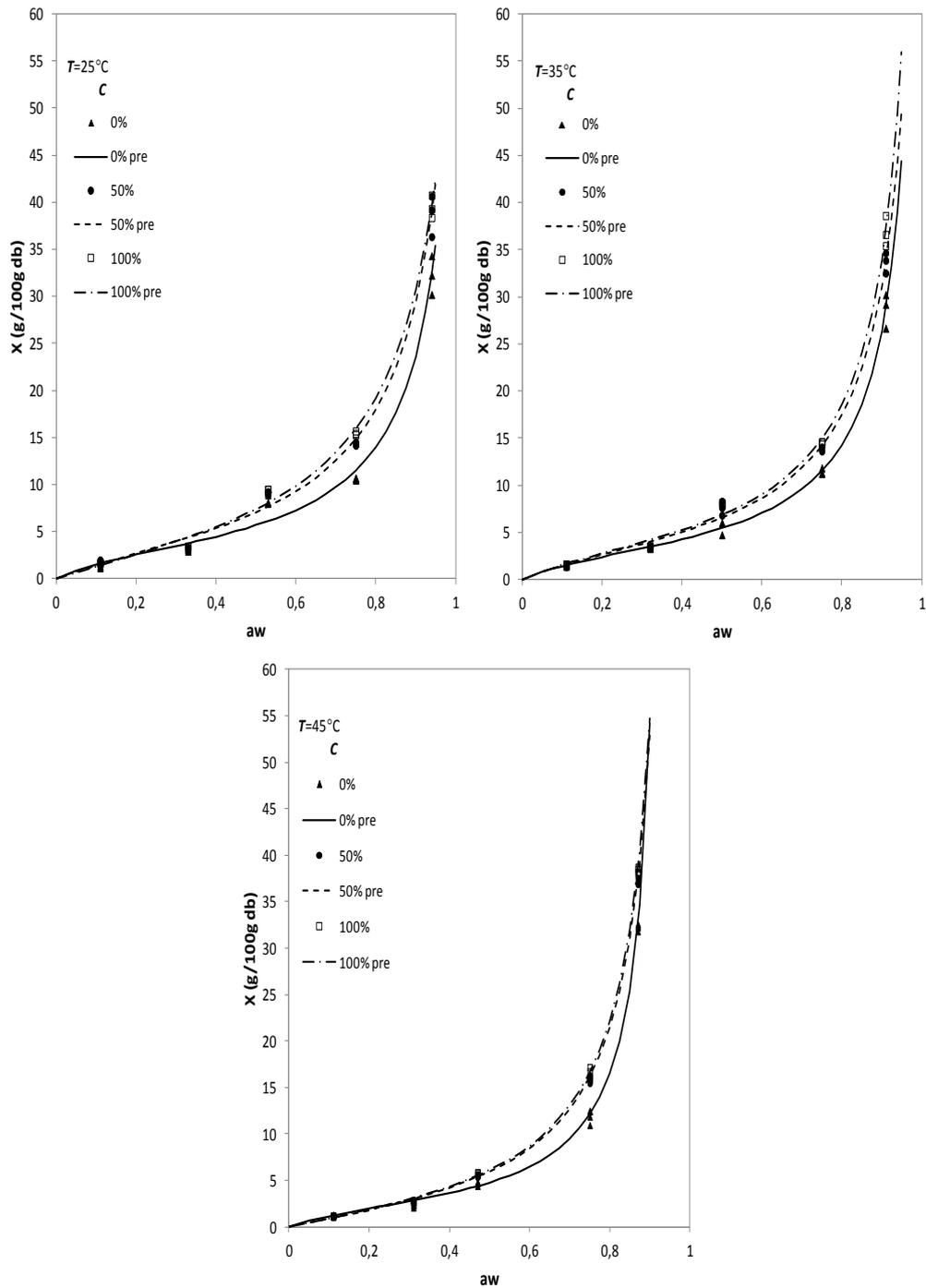
Hanna 2004; Lazou and Krokida 2010; Rababah et al. 2006). Ακόμη έχει βρεθεί ότι η αύξηση της αναλογίας σακχάρων προς λιπαρές ύλες στη συνταγή των μπισκότων οδηγεί στη δημιουργία σκληρότερων προϊόντων με μεγαλύτερη αντίσταση στη θραύση (Kim et al. 2012). Η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της δύναμης θραύσης των μπισκότων σταφιδόπαστας. Ειδικότερα η μέση τιμή της δύναμης θραύσης των μπισκότων σε πλαστική συσκευασία, για τον χρόνο αποθήκευσης των 30 ημερών, μεταβλήθηκε από 35.35 ± 7.93 , 47.95 ± 7.04 και 58.05 ± 6.40 σε 32.87 ± 2.50 , 38.70 ± 2.60 και 43.19 ± 2.31 για την 0, 50 και 100% υποκατάσταση, στους 35 και 45°C, αντιστοίχως. Οι ανάλογες τιμές της δύναμης θραύσης των μπισκότων σε laminate συσκευασία μειώθηκαν από 33.47 ± 4.20 , 48.83 ± 5.98 και 50.80 ± 4.97 σε 34.58 ± 6.99 , 45.99 ± 5.99 και 47.40 ± 5.64 . Η θερμοκρασία επιδρά στο μηχανισμό μεταφοράς υγρασίας από και προς το δείγμα (ανάλογα με το υλικό συσκευασίας) κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο μειώνεται η υγρασία που μπορεί να απορροφήσουν τα μπισκότα σε ισορροπία με τον υπερκείμενο αέρα (βλ. ενότητα προσδιορισμός ισόθερμων ροφήσεως). Γενικώς τα μπισκότα με περιεχόμενη υγρασία μεγαλύτερη από την σχετική υγρασία η οποία αντιστοιχεί στο μονομοριακό στρώμα ροφήσεως, εκδηλώνουν μειωμένες μοριακές αλληλεπιδράσεις με αποτέλεσμα την απώλεια της τραγανότητας του προϊόντος και τη μειωμένη αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις (Arogba 2001; Sampaio et al. 2009).



Διάγραμμα 7.25: Δύναμη θραύσης των μπισκότων σταφιδόπαστας συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης και του ποσοστού υποκατάστασης της ζάχαρης, για τις διάφορες θερμοκρασίες αποθήκευσης και τα διαφορετικά υλικά συσκευασίας.

7.9.4 Προσδιορισμός ισόθερμων ρόφησης

Τα πειραματικά δεδομένα των ισόθερμων ρόφησης νερού των μπισκότων με ή χωρίς την προσθήκη σταφιδόπαστας παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 7.26. Οι ισόθερμες ρόφησης νερού των μπισκότων εμφάνισαν τη χαρακτηριστική μορφή υπερβολής, τυπική για τα σάκχαρα. Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόσθηκαν στο πρότυπο GAB. Οι παρακάτω καμπύλες αναπαριστούν τις από το πρότυπο GAB προβλεπόμενες ισόθερμες καμπύλες ρόφησης (συνεχείς γραμμές) μαζί με τα πειραματικά σημεία, για κάθε είδος μπισκότου και για θερμοκρασίες αποθήκευσης 25, 35 και 45°C. Από το Διάγραμμα 7.26 παρατηρείται, ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό υποκατάστασης της ζάχαρης από τη σταφιδόπαστα, τόσο αυξάνεται η ικανότητα προσρόφησης υγρασίας του μπισκότου, για όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν. Η σταφιδόπαστα είναι ένα προϊόν υψηλό σε ποσοστό σακχάρων. Όπως όλα τα αντίστοιχα προϊόντα υψηλά σε σάκχαρα, η σταφιδόπαστα είναι ισχυρά υγροσκοπική λόγω της παρουσίας των σακχάρων (Das & Langrish, 2013; Karathanos et al. 1995; Maroulis et al. 1988; Saravacos et al. 1986) τα οποία βρίσκονται σε άμορφη κατάσταση (Venir & Maltini, 2013; Bonazzi & Dumoulin, 2011 Alves-Filho & Roos, 2006). Επιπλέον, περιέχει σημαντική ποσότητα φυτικών ινών, που παρουσιάζουν αυξημένη ικανότητα συγκράτησης νερού. Κατά συνέπεια η προσθήκη της στη ζύμη των μπισκότων και η παρουσία της στο τελικό προϊόν, αναμένεται να αυξήσει την ικανότητα προσρόφησης νερού του τροφίμου.



Διάγραμμα 7.26: Ισόθερμες καμπύλες ροφήσεως μπισκότων με ή χωρίς σταφιδόπαστα για θερμοκρασίες 25, 35 και 45°C.

Οι τιμές των παραμέτρων του προτύπου GAB συνοψίζονται στον Πίνακα 7.22. Οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 επιβεβαιώνουν ότι οι ισόθερμοι ροφήσεως περιγράφονται ικανοποιητικά από το πρότυπο GAB. Οι παράμετροι του προτύπου GAB έχουν φυσική σημασία. Η παράμετρος C ορίζεται ως ο λόγος της

χαρακτηριστικής συνάρτησης του πρώτου μορίου που προσροφάται σε μία θέση και της χαρακτηριστικής συνάρτησης των μορίων που προσροφώνται πέρα από το πρώτο μόριο στην πολυστιβάδα. Η παράμετρος C αποτελεί μέτρο της δύναμης που συνδέεται το νερό στις αρχικές θέσεις σύνδεσης. Όσο μεγαλύτερο είναι το C , τόσο ισχυρότερα είναι το νερό συνδεδεμένο στη μονομοριακή στιβάδα και τόσο μεγαλύτερη η διαφορά στην ενθαλπία μεταξύ των μορίων της μονομοριακής στιβάδας και αυτών της πολυστιβάδας. Η παράμετρος K ορίζεται ως ο λόγος της χαρακτηριστικής συνάρτησης των μορίων του κύριου όγκου του νερού και της χαρακτηριστικής συνάρτησης των μορίων που είναι προσροφημένα στην πολυστιβάδα. Το K ονομάζεται παράγοντας διόρθωσης, αφού διορθώνει τις ιδιότητες των μορίων της πολυστιβάδας σε σχέση με αυτές του κύριου όγκου του νερού. Όταν το K προσεγγίζει την τιμή 1, σχεδόν δεν υπάρχει καμία διάκριση μεταξύ των μορίων της πολυστιβάδας και των μορίων του νερού (Λάζου 2011). Σε αυτήν την περίπτωση τα μόρια νερού πάνω από τη μονομοριακή στιβάδα είναι δομημένα στην πολυστιβάδα, αλλά έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά με τα μόρια του κύριου όγκου του νερού. Όσο περισσότερο δομημένα είναι τα προσροφημένα μόρια στην πολυστιβάδα, τόσο χαμηλότερη είναι η τιμή του K (Quirijns et al. 2005).

Η τιμή της παραμέτρου C των μπισκότων σταφιδόπαστας αλλάζει σημαντικά με το ποσοστό υποκατάστασης. Σε κάθε θερμοκρασία παρατηρείται ότι αυξάνοντας το ποσοστό της σταφιδόπαστας μειώνεται η τιμή της παραμέτρου C . Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι το νερό στη μονοστιβάδα των μπισκότων σταφιδόπαστας είναι λιγότερο δεσμευμένο και υπάρχουν μεγάλες διαφορές στην ενθαλπία μεταξύ των μορίων της μονοστιβάδας και της πολυστιβάδας. Η τιμή της παραμέτρου K σε όλα τα μπισκότα κυμαίνεται από 0.915-1.056, δηλαδή είναι πολύ κοντά στο 1. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι σχεδόν δεν θα υπάρχει καμία διάκριση μεταξύ των μορίων του κύριου όγκου του νερού και των μορίων του νερού της πολυστιβάδας. Γενικά, από τις τιμές των παραμέτρων του προτύπου GAB των μπισκότων σταφιδόπαστας φαίνεται ότι $C > 1$ και $K \sim 1$, δηλαδή η μονοστιβάδα έχει διαφορετικές ιδιότητες από ό,τι η πολυστιβάδα, τα μόρια της μονοστιβάδας είναι δεσμευμένα χαλαρά και ότι η πολυστιβάδα συμπεριφέρεται παρόμοια με τον κύριο όγκο νερού (Quirijns et al. 2005).

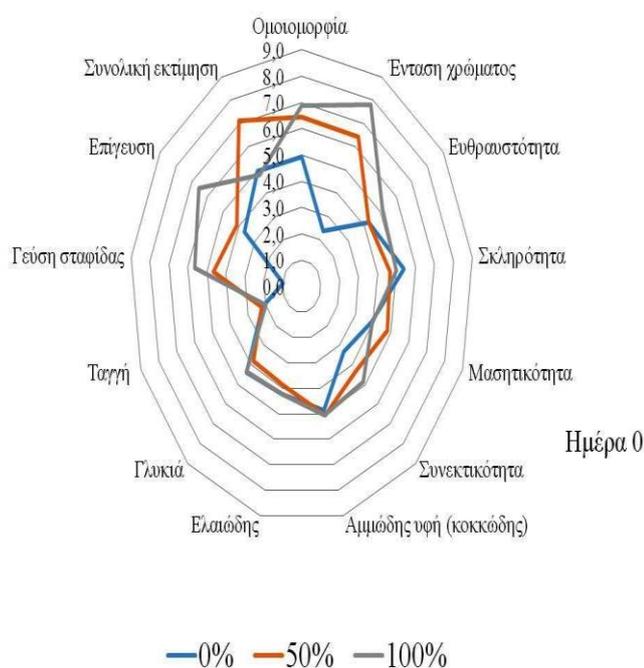
Πίνακας 7.22: Αποτελέσματα προσαρμογής του προτύπου GAB στα πειραματικά δεδομένα μπισκότων με σταφιδόπαστα (όπου T: θερμοκρασία αποθήκευσης (°C) και C% : ποσοστό υποκατάστασης).

C %	T	C_{GAB}	K_{GAB}	$\chi_{m,GAB}$	R^2
0	25	5.884±0.521	0.950±0.015	3.538±0.477	0.9939
50	25	3.344±0.754	0.931±0.016	5.065±0.690	0.9963
100	25	2.513±0.922	0.915±0.015	5.908±0.707	0.9980
0	35	5.929±0.767	0.976±0.010	3.278±0.269	0.9974
50	35	4.194±1.494	0.964±0.010	4.294±0.343	0.9982
100	35	4.313±1.761	0.972±0.010	4.402±0.382	0.9978
0	45	5.446±1.312	1.059±0.004	2.607±0.092	0.9994
50	45	1.978±0.227	1.025±0.004	4.291±0.139	0.9998
100	45	2.004±0.271	1.026±0.004	4.402±0.175	0.9997

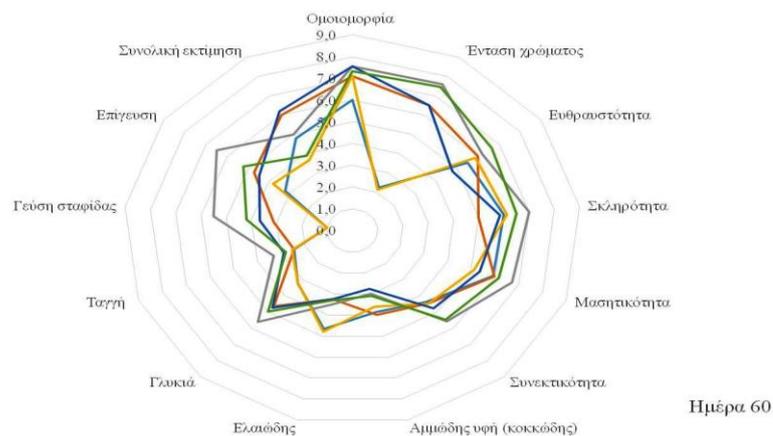
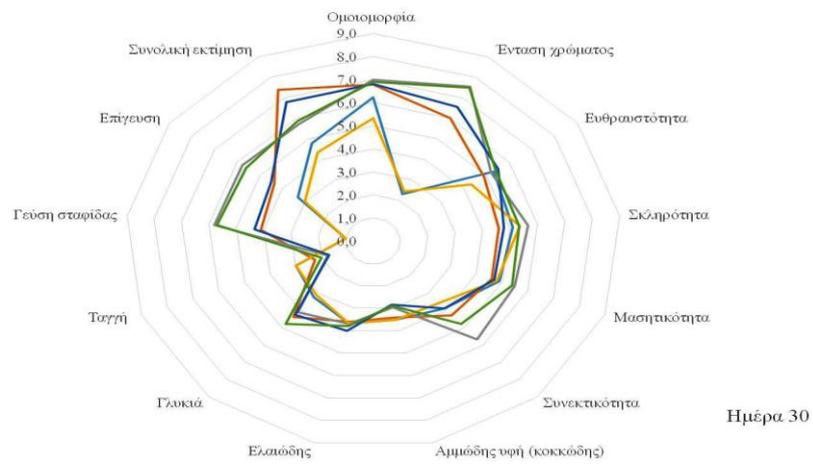
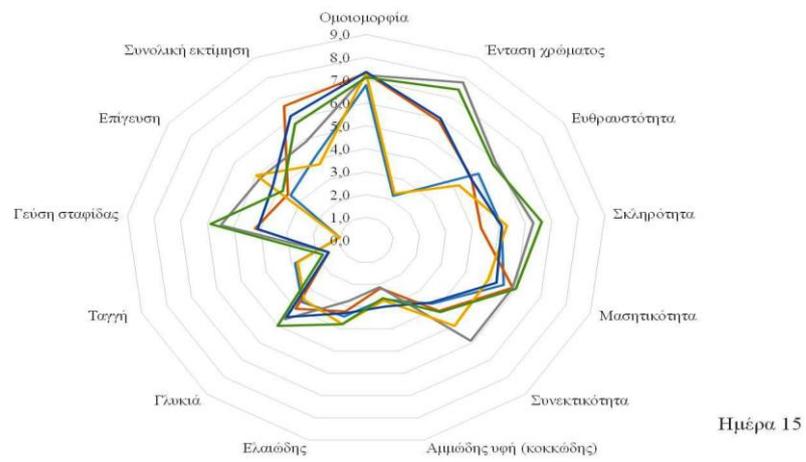
7.9.5 Αξιολόγηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των μπισκότων

Προκειμένου να εκτιμηθεί η αποδοχή των υπό ανάπτυξη προϊόντων, δηλαδή των μπισκότων με υποκατάσταση της ζάχαρης από σταφιδόπαστα, καθώς και η ποιοτική υποβάθμιση που υφίστανται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής τους, πραγματοποιήθηκαν οργανοληπτικές δοκιμές χαρακτηριστικών & αρεσκείας σε χρόνους αποθήκευσης 0, 15, 30 & 60 ημερών. Σύμφωνα με τα ληφθέντα αποτελέσματα της αξιολόγησης των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των μπισκότων (Διαγράμματα 7.31, 7.32, 7.33 & 7.34), προέκυψε ότι ο τύπος του υλικού συσκευασίας δεν επέδρασε σημαντικά στις οργανοληπτικές ιδιότητες των προϊόντων, ενώ αντιθέτως δεν παρατηρήθηκε το ίδιο για τον χρόνο και την θερμοκρασία αποθήκευσης. Η αύξηση της υποκατάστασης (t=0 ημέρες) συνετέλεσε στην αύξηση της έντασης χρώματος, της συνεκτικότητας, της αμμώδους υφής και της επίγευσης, ενώ δεν επηρέασε δυσμενώς την συνολική εκτίμηση των προϊόντων σύμφωνα με τη βαθμολόγηση των δοκιμαστών. Η αύξηση του χρόνου αποθήκευσης συντέλεσε στην αύξηση της μασητικότητας, ιδιαίτερα στα μπισκότα με 100% υποκατάσταση ζάχαρης, σε αντίθεση με την σκληρότητα για την οποία δεν έγινε αντιληπτή καμία μεταβολή. Συγκεκριμένα, η βαθμολογία της μασητικότητας των πρόσφατα παρασκευασμένων μπισκότων βρέθηκε ίση με 3.9, 4.8 και 3.9 για τα

μπισκότα με 0, 50 και 100% υποκατάσταση αντίστοιχα. Μετά το πέρας των 60 ημερών αποθήκευσης στους 25°C, οι αντίστοιχες τιμές μεταβλήθηκαν σε 5.9, 6.0 και 6.7 για την πλαστική συσκευασία και 5.1, 5.4 και 6.2 για την laminate συσκευασία. Η υψηλή θερμοκρασία αποθήκευσης (45°C) συσχετίστηκε με την απώλεια της γεύσης σταφίδας στα μπισκότα με προσθήκη σταφιδόπαστας, ενώ τα δείγματα χωρίς προσθήκη σταφιδόπαστας παρουσίασαν τις υψηλότερες βαθμολογίες αναφορικά με την ταγγή γεύση και την αίσθηση λιπαρότητας. Τέλος, τα μπισκότα με 50% υποκατάσταση ζάχαρης συγκέντρωσαν την υψηλότερη βαθμολογία των δοκιμαστών, ως προς την συνολική εκτίμησή τους. Ειδικότερα, η βαθμολογία των δοκιμαστών βρέθηκε ίση με 4.9, 7.1 και 4.8 όσον αφορά τα δείγματα μπισκότων με 0, 50 και 100% υποκατάσταση, στον αρχικό χρόνο αποθήκευσης (t=0 ημέρες). Οι αντίστοιχες τιμές μετά από την παρέλευση των 2 μηνών βρέθηκε να είναι ίση με 3.7, 6.3 και 5.3 για την πλαστική συσκευασία και 3.4, 6.1 και 5.3 για την laminate συσκευασία.

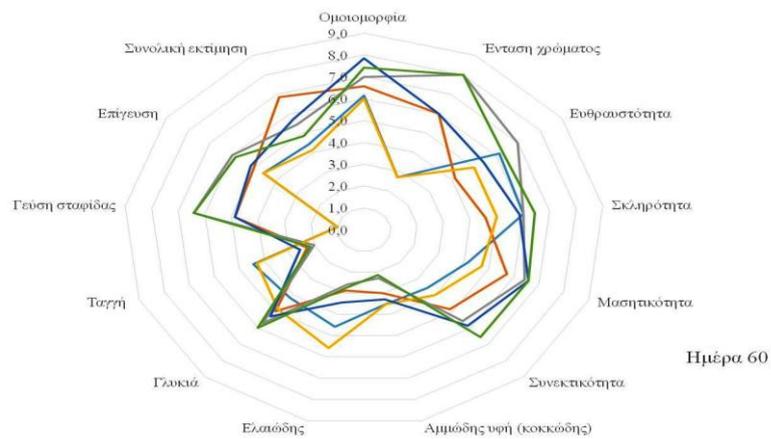
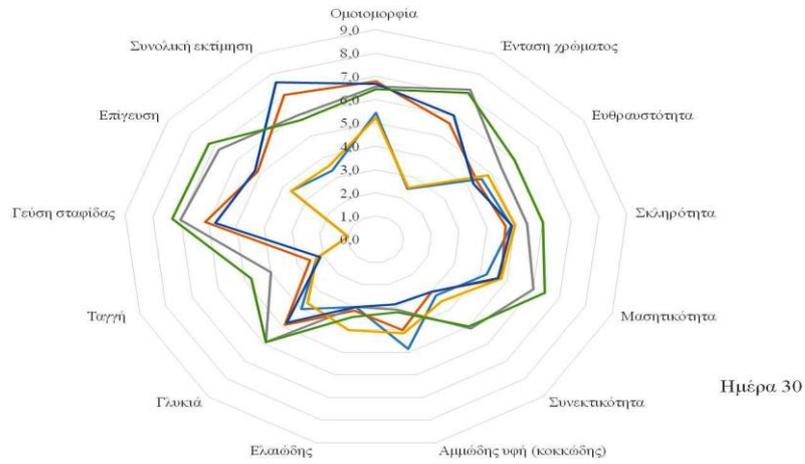
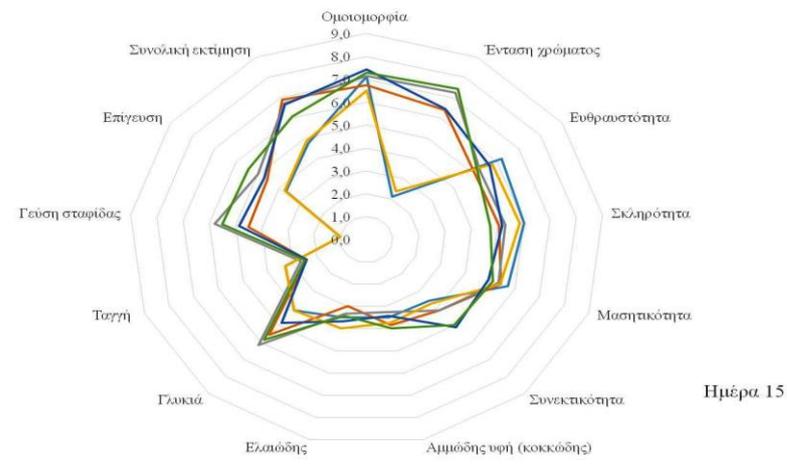


Διάγραμμα 7.27: Αξιολόγηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των φρέσκων μπισκότων συναρτήσει του ποσοστού υποκατάστασης της ζάχαρης από σταφιδόπαστα.



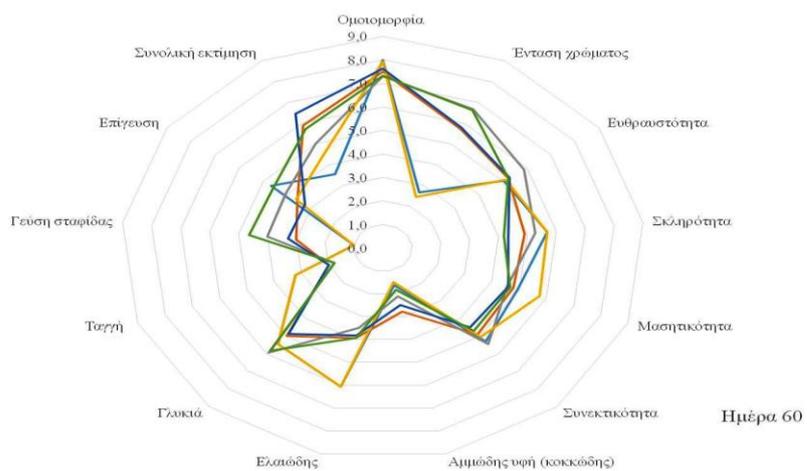
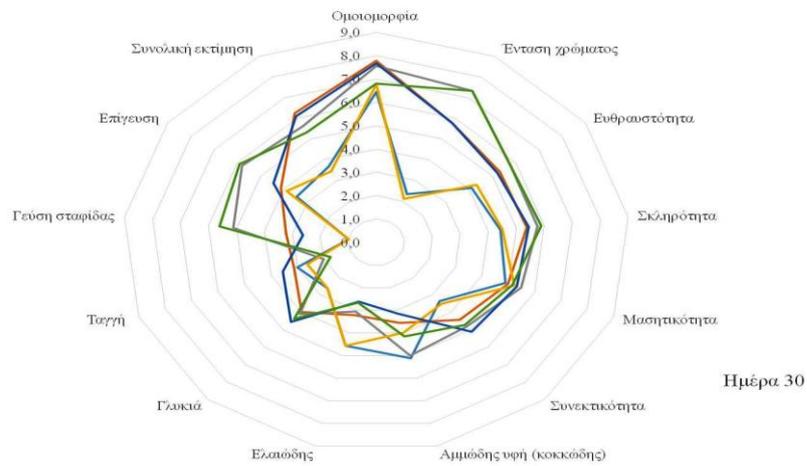
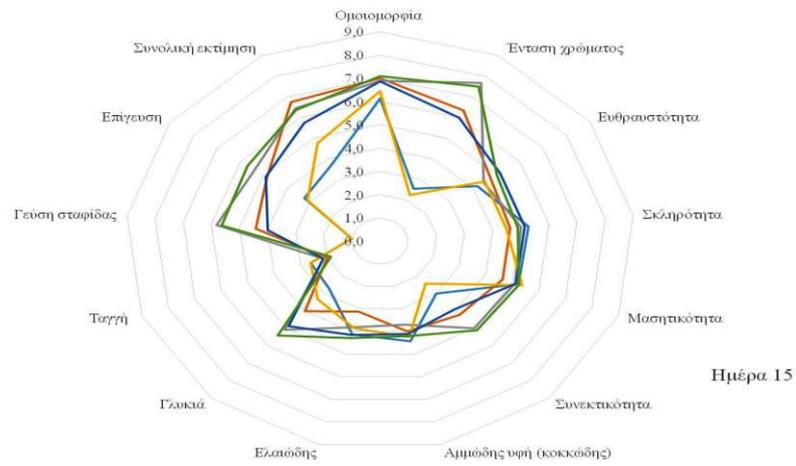
— 0% πλαστική συσκευασία — 50% πλαστική συσκευασία — 100% πλαστική συσκευασία
 — 0% laminate συσκευασία — 50% laminate συσκευασία — 100% laminate συσκευασία

Διάγραμμα 7.28: Μεταβολή των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των μπισκότων που αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία 25°C συναρτήσει των ημερών αποθήκευσης (όπου % : το ποσοστό υποκατάστασης της ζάχαρης).



— 0% πλαστική συσκευασία — 50% πλαστική συσκευασία — 100% πλαστική συσκευασία
 — 0% laminate συσκευασία — 50% laminate συσκευασία — 100% laminate συσκευασία

Διάγραμμα 7.29: Μεταβολή των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των μπισκότων που αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία 35°C συναρτήσει των ημερών αποθήκευσης (όπου % : το ποσοστό υποκατάστασης της ζάχαρης).



— 0% πλαστική συσκευασία — 50% πλαστική συσκευασία — 100% πλαστική συσκευασία
— 0% laminate συσκευασία — 50% laminate συσκευασία — 100% laminate συσκευασία

Διάγραμμα 7.30: Μεταβολή των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των μπισκότων που αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία 45°C, συναρτήσει των ημερών αποθήκευσης (όπου % : το ποσοστό υποκατάστασης της ζάχαρης).

7.10 Συνοπτική συζήτηση αποτελεσμάτων

Σκοπός της συγκεκριμένης διατριβής ήταν η μελέτη των φυσικοχημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την επεξεργασία και αποθήκευση της σταφίδας και η διερεύνηση των βασικών παραγόντων της ποιοτικής υποβάθμισής της. Αναπτύχθηκε ένα νέο προϊόν, η «σταφιδόπαστα», προερχόμενη από την Κορινθιακή σταφίδα, η οποία εμφανίζει υψηλή διατροφική αξία. Η παραγωγή του προϊόντος αυτού κρίθηκε επιβεβλημένη, ώστε να παρακαμφθεί το πρόβλημα της εμπυρηνίας, που εμφανίζεται στο αρχικό προϊόν (τη σταφίδα) και με τον τρόπο αυτό να αξιοποιηθεί και να δοθεί ώθηση στη γεωργική και βιομηχανική παραγωγή της.

Ο κύριος στόχος της παρούσας μελέτης αφορούσε στη διερεύνηση του ρόλου της κρυστάλλωσης των σακχάρων στις ανεπιθύμητες μεταβολές (κυρίως μεταβολή των ιδιοτήτων υφής) που λαμβάνουν χώρα στη σταφίδα κατά την αποθήκευση και η κατανόηση του μηχανισμού του φυσικοχημικού αυτού φαινομένου. Για το λόγο αυτό, αρχικά πραγματοποιήθηκε ο χημικός χαρακτηρισμός της σταφίδας αναφορικά με τα δομικά σάκχαρα της, με χρήση μιας επικυρωμένης in house μεθόδου. Περαιτέρω, διερευνήθηκε η επίδραση των συνθηκών αποθήκευσης (θερμοκρασία (15, 25 & 35°C) και χρόνος (έως 6 μήνες)) και της προσθήκης πλαστικοποιητή (0, 5, 10, 15% νερό ή γλυκερόλη και 15% (νερό και γλυκερόλη)) στην κρυστάλλωση σακχάρων σε δείγματα σταφιδόπαστας, μέσω της μελέτης των φυσικοχημικών, ρεολογικών, μηχανικών, θερμικών, οργανοληπτικών κ.ά., ιδιοτήτων τους, ενώ αξιολογήθηκε ταυτόχρονα το μικροβιακό φορτίο (ΟΜΧ και Ζύμες-Μύκητες) και η αντιοξειδωτική ικανότητα των δειγμάτων. Επιπρόσθετα, μελετήθηκε η επίδραση της αναλογίας των δομικών σακχάρων και της προσθήκης φυτικών ινών στην κρυστάλλωση πρότυπων μιγμάτων τους. Τέλος, αναπτύχθηκε ένα καινοτόμο προϊόν όπως τα μπισκότα με υποκατάσταση της ζάχαρης από σταφιδόπαστα και έλαβε χώρα η ποιοτική αξιολόγηση τους.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης των μακροσυστατικών, η υγρασία, η τέφρα, η πρωτεΐνη και το λίπος των εξεταζόμενων δειγμάτων της σταφίδας βρέθηκαν να είναι αντίστοιχα ίσα με $13.8 \pm 0.5\%$, $2.6 \pm 0.7\%$, $2.2 \pm 0.4\%$ και $0.43 \pm 0.06\%$. Μια αποτελεσματική in house μέθοδος HPLC-RI αναπτύχθηκε και

επικυρώθηκε για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό απλών σακχάρων όπως η φρουκτόζη, η γλυκόζη, η σακχαρόζη και η μαλτόζη στη μαύρη Κορινθιακή σταφίδα. Η μέθοδος ελέγχθηκε αναφορικά με τη γραμμικότητα ($R^2 > 0,999$), τα όρια ανίχνευσης (από 6.23 έως 186.66 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) και ποσοτικοποίησης (18.89 έως 565.65 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), την ακρίβεια (% RSD < 2,67) και την ανάκτηση (97.99-101.99%) της. Η πραγματοποιηθείσα χημική ανάλυση στη σταφίδα, επί τρία διαδοχικά έτη συγκομιδής, έδειξε μεγάλη περιεκτικότητα σε απλά σάκχαρα, που κυμάνθηκε από $64.46 \pm 1.41\%$ έως $66.73 \pm 1.14\%$, γεγονός που ευνοεί την ενδεχόμενη κρυστάλλωσή τους κάτω από κατάλληλες συνθήκες. Τα δομικά σάκχαρα της σταφίδας βρέθηκαν να είναι η γλυκόζη και η φρουκτόζη που απαντώνται σε ίδια αναλογία ενώ συνυπάρχουν επίσης, σε πολύ μικρές ποσότητες, η μαλτόζη και η σακχαρόζη. Ειδικότερα, η περιεκτικότητα της σε φρουκτόζη, γλυκόζη, σακχαρόζη και μαλτόζη, βρέθηκε ίση με $33 \pm 1\%$, $32.5 \pm 0.6\%$, $0.40 \pm 0.04\%$ και $0.72 \pm 0.07\%$, αντιστοίχως. Η διαφορετική επεξεργασία και συγκεκριμένα ο τρόπος ξήρανσης (ήλιος ή σκιά) δεν φάνηκε να έχει καμία επίδραση στα περιεχόμενα σάκχαρα της σταφίδας.

Από τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της σταφιδόπαστας, προέκυψε ότι η υγρασία (X% σε υγρή βάση) διατηρήθηκε σταθερή, κατά την μακρά αποθήκευση των 6 μηνών, ενώ παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της ενεργότητας νερού (a_w) (κυρίως τον πρώτο μήνα αποθήκευσης), η οποία στη συνέχεια παρέμεινε σχεδόν σταθερή. Οι αρχικές τιμές της περιεκτικότητας υγρασίας των παρασκευασθέντων δειγμάτων κυμάνθηκαν από 12.29% έως 25.24% και της ενεργότητας νερού από 0.43 έως 0.71. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει την πραγματοποίηση κάποιας εσωτερικής φυσικοχημικής μεταβολής που πιθανολογείται ότι είναι η κρυστάλλωση των σακχάρων και συνδέεται άμεσα με την μεταβολή της a_w (Jouppila & Roos, 1994a; 1994b; Bhandari & Howes, 1999). Σύμφωνα με την αξιολόγηση των χρωματικών παραμέτρων L, a^* , b^* , κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές της τιμής τους, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι αντιδράσεις αμαύρωσης δεν συμπεριλαμβάνονται στις φυσικοχημικές διεργασίες που συντελούν στην ποιοτική υποβάθμιση της σταφιδόπαστας.

Από την διερεύνηση των ρεολογικών ιδιοτήτων της σταφιδόπαστας, προέκυψε ότι η διάρκεια αποθήκευσης, συνετέλεσε στην σημαντική αύξηση του ιξώδους για το σύνολο των δειγμάτων. Ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς (n) και η σταθερά συνεκτικότητας (k) προσδιορίστηκαν, προσαρμόζοντας τα πειραματικά δεδομένα στο εκθετικό μοντέλο, με υψηλές τιμές συντελεστών συσχέτισης ($R^2 > 0.912$). Ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς ήταν μικρότερος από την μονάδα σε όλες τις περιπτώσεις, επιβεβαιώνοντας την ψευδοπλαστική συμπεριφορά των δειγμάτων σταφιδόπαστας. Η σταθερά συνεκτικότητας βρέθηκε ότι μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης και την προσθήκη νερού ή/και γλυκερόλης, ενώ αυξάνεται με παρατεταμένη αποθήκευση. Επιπλέον, η συνδυασμένη επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης, και της συγκέντρωσης πλαστικοποιητών στο φαινόμενο ιξώδες (η_a) περιγράφηκε επαρκώς ικανοποιητικά με ένα προτεινόμενο εμπειρικό μοντέλο ($R^2 > 0.845$). Περαιτέρω, οι ρεολογικοί συντελεστές αποθήκευσης και απώλειας (G' και G'') μοντελοποιήθηκαν, χρησιμοποιώντας μια εκθετική εξίσωση της συχνότητας ταλάντωσης ($R^2 > 0.884$), ενώ αξιολογήθηκε επίσης η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας. Οι ρεολογικοί παράγοντες επηρεάστηκαν σημαντικά από όλες τις εκτιμώμενες παραμέτρους. Επιπλέον, ο τροποποιημένος κανόνας Cox-Merz εφαρμόστηκε ικανοποιητικά για να περιγράψει τη συσχέτιση μεταξύ του φαινόμενου και του δυναμικού ιξώδους σε όλα τα δείγματα σταφιδόπαστας, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης των μηχανικών ιδιοτήτων της σταφιδόπαστας, στη διάρκεια των 6 μηνών αποθήκευσης καταγράφηκε αύξηση της σκληρότητας, της μασητικότητας και της κολλητικότητας και μείωση της συνεκτικότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας. Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, έδειξε ότι για όλες τις εξεταζόμενες μεταβλητές υπήρξε στατιστικά σημαντική μεταβολή τους ($p < 0.05$), σε σχέση με τον χρόνο αποθήκευσης. Ωστόσο, αυτή η μεταβολή των χαρακτηριστικών υφής ήταν πολύ μεγαλύτερη στη διάρκεια του πρώτου μήνα αποθήκευσης συγκριτικά με το υπόλοιπο διάστημα, υποδεικνύοντας ότι τυχόν εσωτερικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα, όπως η κρυστάλλωση σακχάρων, εντείνονται τότε παρά το γεγονός ότι εξακολουθούν να πραγματοποιούνται σε περιορισμένη όμως έκταση, κατά την περαιτέρω

αποθήκευση μέχρι το χρονικό διάστημα των 6 μηνών. Για παράδειγμα, η σκληρότητα της σταφιδόπαστας χωρίς πλαστικοποιητή που αποθηκεύτηκε στους 25°C, αυξήθηκε κατά 12 N (κατά 5 φορές) τον πρώτο μήνα αποθήκευσης ενώ η επιπλέον αύξηση μέχρι το πέρας της αποθήκευσης ήταν μόλις 3 N. Η φύση και η ποσότητα του προστιθέμενου πλαστικοποιητή επηρέασαν σημαντικά τόσο τις μηχανικές όσο και τις ρεολογικές ιδιότητες της σταφιδόπαστας, κυρίως στο μέγεθος της μεταβολής που αυτές υφίστανται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Συγκεκριμένα, τις μεγαλύτερες τιμές της σκληρότητας παρουσίασε το δείγμα crw5 σε σύγκριση με το δείγμα crg5, εξαιρουμένης της πρώτης ημέρας αποθήκευσης, ενώ σε ποσοστό προσθήκης πλαστικοποιητή $\geq 10\%$, τα δείγματα σταφιδόπαστας με γλυκερόλη εμφάνισαν στατιστικά σημαντικά μεγαλύτερες τιμές ($p < 0.05$) συγκρινόμενα με εκείνα του νερού. Όσον αφορά το ιξώδες, το φαινόμενο ιξώδες των δειγμάτων με γλυκερόλη βρέθηκε να είναι σημαντικά υψηλότερο εν συγκρίσει εκείνου των δειγμάτων με νερό, ανεξάρτητα από το ποσοστό προσθήκης των εν λόγω πλαστικοποιητών.

Η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων της σταφιδόπαστας έδειξε ότι η παρατεταμένη αποθήκευση συνέβαλε στην σημαντική αύξηση της ενθαλπίας τήξης ΔH_m (J/g) και στην παράλληλη μείωση της ειδικής θερμότητας ΔC_p (J/g°C) της υαλώδους μεταπτώσεως των δειγμάτων σταφιδόπαστας, υποδεικνύοντας την μείωση της άμορφης κατάστασης των σακχάρων λόγω κρυστάλλωσης. Η ενθαλπία τήξης, άμεσα συνδεδεμένη με το ποσοστό των σχηματιζόμενων κρυστάλλων, βρέθηκε να μειώνεται σημαντικά αυξανόμενης της θερμοκρασίας αποθήκευσης και του ποσοστού του πλαστικοποιητή ενώ, αντιθέτως, η ειδική θερμότητα υαλώδους μετάπτωσης παρουσίασε σημαντική αύξηση των τιμών της. Σε όλες τις συγκεντρώσεις προσθήκης πλαστικοποιητή, οι τιμές των T_m και η ΔH_m βρέθηκαν υψηλότερες στα δείγματα που περιείχαν γλυκερόλη, εκτός της περίπτωσης των δειγμάτων με 5% προσθήκη πλαστικοποιητή, υποδηλώνοντας την σαφώς καλύτερη πλαστικοποιητική δράση του νερού έναντι της γλυκερόλης. Όσον αφορά το μέγεθος της μεταβολής τόσο της ΔH_m όσο και της ΔC_p , προέκυψε ότι αυτό είναι αξιοσημείωτα μεγαλύτερο τις πρώτες ημέρες αποθήκευσης ενώ στη συνέχεια εξακολουθεί να μεταβάλλεται αλλά σε μικρότερο βαθμό. Επιπρόσθετα, από την

διερεύνηση της επίδραση της αναλογίας των δύο δομικών σακχάρων της σταφίδας και της προσθήκης φυτικών ινών, σε πρότυπα μίγματα, σε σχέση με την ενεργότητα νερού, φάνηκε ότι η αύξηση στην συγκέντρωση της γλυκόζης έναντι της φρουκτόζης συνετέλεσε στην σημαντική αύξηση της ΔH_m ενώ το ακριβώς αντίθετο συνέβη αυξάνοντας τη συγκέντρωση της φρουκτόζης. Οι τιμές της ενθαλπίας τήξης αυξήθηκαν σημαντικά, αυξανόμενου του ποσοστού προσθήκης της κυτταρίνης, ενώ το μίγμα με προσθήκη πηκτίνης, ανεξάρτητα από το ποσοστό, εμφάνισε σημαντικά χαμηλότερες τιμές από το αντίστοιχο της κυτταρίνης. Τέλος, η σύγκριση της τιμής της ενθαλπίας τήξης του δείγματος των εκχυλισμένων σακχάρων και της σταφίδας δεν εμφάνισε σημαντικές διαφορές, με μοναδική εξαίρεση την μέγιστη ενεργότητα νερού, γεγονός που υποδεικνύει ότι η κρυστάλλωση της σταφιδόπαστας οφείλεται αποκλειστικά στην κρυστάλλωση των περιεχομένων της σακχάρων.

Η ποιοτική αξιολόγηση της κρυστάλλωσης των σακχάρων που υφίσταται η σταφιδόπαστα κατά την αποθήκευσή της μελετήθηκε επιπλέον με χρήση της Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD). Από τα ληφθέντα διαγράμματα XRD ταυτοποιήθηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές που εμφανίζονται στα δείγματα σταφιδόπαστας καθώς ταυτίζονται με τις αντίστοιχες κορυφές της κρυσταλλικής γλυκόζης και φρουκτόζης. Τα αποτελέσματα αυτό αποδεικνύει ότι τα δομικά σάκχαρα της σταφίδας αποτελούν τα συστατικά εκείνα τα οποία κατά κύριο λόγο ευθύνονται για την πρόκληση του φαινομένου της κρυστάλλωσης. Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD ανέδειξαν την επίδραση των συνθηκών αποθήκευσης και της προσθήκης πλαστικοποιητή στην κρυστάλλωση των δειγμάτων σταφιδόπαστας, όντας σε πλήρη συμφωνία με τα αντίστοιχα της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης.

Η αξιολόγηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων σταφιδόπαστας, θεωρήθηκε επιβεβλημένη ώστε να εκτιμηθεί από τους καταναλωτές (δοκιμαστές) η ποιοτική υποβάθμιση που υφίσταται η σταφιδόπαστα κατά την διάρκεια της αποθήκευσής της. Από τα ευρήματα του οργανοληπτικού ελέγχου, διαπιστώθηκε ότι αυξανόμενου του χρόνου αποθήκευσης σημειώθηκε αύξηση της σκληρότητας, μασητικότητας και κολλητικότητας και μείωση της συνεκτικότητας. Επιπλέον, φάνηκε ότι η προσθήκη πλαστικοποιητή και η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης αφ' ενός μείωσε το μέγεθος της μεταβολής των

προαναφερθέντων ιδιοτήτων και αφετέρου επηρέασε θετικά την συνολική αποδοχή των αντίστοιχων δειγμάτων. Ειδικότερα, τα δείγματα σταφιδόπαστας χωρίς προσθήκη πλαστικοποιητή, που αποθηκεύτηκαν στους 15°C κρίθηκαν από τους δοκιμαστές ως μη αποδεκτά, από την 1η εβδομάδα αποθήκευσης ενώ τα δείγματα με 10% νερό, 15% νερό ή γλυκερόλη και 15% νερό & γλυκερόλη παρέμειναν αποδεκτά έως το τέλος της αποθήκευσης. Η σκληρότητα αναδείχτηκε ως η κρίσιμη παράμετρος υφής που καθορίζει την συνολική εκτίμηση (γενική αποδοχή) των δειγμάτων σταφιδόπαστας και η προσθήκη του πλαστικοποιητή σε μεγάλο ποσοστό κρίθηκε απαραίτητη προκειμένου να παραμείνει αποδεκτή η σταφιδόπαστα, κατά τη διάρκεια αποθήκευσης ενός μήνα.

Τα ευρήματα από τον μικροβιολογικό έλεγχο της σταφιδόπαστας για το χρονικό διάστημα αποθήκευσης των 3 μηνών (0, 15, 30, 60 & 90 ημέρες), που περιελάμβανε τον προσδιορισμό της Ολικής Μικροβιακής Χλωρίδας (ΟΜΧ) και των Ζυμών-Μυκήτων, παρείχαν χρήσιμες πληροφορίες για την διάρκεια ζωής του προϊόντος. Σύμφωνα με τα ληφθέντα αποτελέσματα, ο αρχικός μικροβιακός πληθυσμός (ημέρα 0) της ΟΜΧ και των ζυμών-μυκήτων βρέθηκε ίσος με $\log(3.58 \pm 0.11)$ cfu/g και $\log(3.33 \pm 0.12)$ cfu/g, αντιστοίχως. Η προσθήκη πλαστικοποιητή καθώς και η θερμοκρασία αποθήκευσης δεν φαίνεται να επέδρασαν σημαντικά στην μεταβολή της μικροβιακής χλωρίδας της σταφιδόπαστας, σε αντίθεση με τον χρόνο αποθήκευσης, ως προς την περίπτωση των ζυμών-μυκήτων. Κατά τη διάρκεια της συνολικής αποθήκευσης των δειγμάτων, δεν παρουσιάστηκε αύξηση του μικροβιακού πληθυσμού, οι τιμές του οποίου κυμάνθηκαν εντός των αποδεκτών ορίων ασφαλείας των έτοιμων προς κατανάλωση τροφίμων ($<10^6$ cfu/g). Ωστόσο, οι τιμές των ζυμών-μυκητών εμφάνισαν τάση μείωσης, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα αντίστοιχης μελέτης, σχετικής με την μικροβιολογική σταθερότητα της αποθηκευμένης πάστας από χουρμά (Abekhti et al., 2013).

Ακόμη, πραγματοποιήθηκε μελέτη της αντιοξειδωτικής ικανότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας κατά την αποθήκευση χρονικού διαστήματος έως 90 ημερών πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή δύο μεθόδων, της ικανότητας δέσμευσης της ελεύθερης ρίζας (DPPH•) φασματοφωτομετρικά, και της ικανότητας αναγωγής του Fe^{+3} σε Fe^{+2} (FRAP). Στη διάρκεια της αποθήκευσης όλων των δειγμάτων,

παρουσιάστηκε στατιστικά σημαντική μείωση της αντιοξειδωτικής δράσης και της αναγωγικής ικανότητας των δειγμάτων σταφιδόπαστας ($p < 0.05$), κυρίως στο αρχικό χρονικό διάστημα αποθήκευσης, η οποία κυμάνθηκε ανάλογα με το εξεταζόμενο δείγμα.

Επιπρόσθετα αναπτύχθηκε και μελετήθηκε ως προς τις φυσικοχημικές, θερμικές, μηχανικές και οργανοληπτικές ιδιότητές του, ένα νέο προϊόν αρτοποιίας τύπου μπισκότου, στο οποίο έγινε μερική ή πλήρης υποκατάσταση της απαιτούμενης ζάχαρης από σταφιδόπαστα, προσδίδοντας του έτσι χαρακτήρα προϊόντος υψηλής διατροφικής και διαιτητικής αξίας. Διερευνήθηκε η επίδραση των συνθηκών αποθήκευσης (χρόνου (0, 15, 30, 60 και 90 ημέρες) και θερμοκρασίας (25, 35 & 45°C)), του τύπου συσκευασίας (πολυπροπυλένιο και laminate) και του ποσοστού υποκατάστασης (0, 50 & 100%), στις φυσικοχημικές, θερμικές, μηχανικές και οργανοληπτικές ιδιότητες του νέου προϊόντος. Οι πειραματικές μετρήσεις που έλαβαν χώρα αφορούσαν τον προσδιορισμό των δομικών ιδιοτήτων (συντελεστής διασποράς (SF), πυκνότητα, πορώδες), της υγρασίας, της ενεργότητας νερού (a_w), του αριθμού υπεροξειδίων (PV), του χρώματος (χρωματικοί παράμετροι: L^* , a^* , b^*), της δύναμης θραύσης των μπισκότων (BS), ενώ συγχρόνως αξιολογήθηκαν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους. Σύμφωνα με τα ληφθέντα αποτελέσματα, η αύξηση του χρόνου αποθήκευσης συντέλεσε στη μικρή αλλά στατιστικά σημαντική αύξηση του αριθμού υπεροξειδίων και στη μείωση της υγρασίας, ειδικότερα των μπισκότων που αποθηκεύτηκαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες (35 & 45°C), ανεξάρτητα από τον τύπο συσκευασίας. Ωστόσο, η μεταβολή της ενεργότητας νερού κατά την αποθήκευση των μπισκότων, δεν έδειξε σαφή τάση μείωσης ή αύξησης. Οι τιμές των χρωματικών παραμέτρων L^* , a^* και b^* δεν επηρεάστηκαν σημαντικά από τον χρόνο αποθήκευσης σε αντίθεση με την δύναμη θραύσης (BS) που φάνηκε να μειώνεται σημαντικά. Επιπρόσθετα, κατασκευάστηκαν οι καμπύλες ρόφησης των μπισκότων, οι οποίες περιγράφηκαν ικανοποιητικά από το μοντέλο GAB, ενώ παράλληλα προσδιορίστηκαν οι σχετικές παράμετροι του (C_{GAB} , K_{GAB} και $X_{m,GAB}$). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του οργανοληπτικού ελέγχου, η ανάπτυξη ενός νέου προϊόντος προστιθέμενης διατροφικής αξίας, όπως τα μπισκότα στα οποία υποκαταστάθηκε μερικώς ή πλήρως η ζάχαρη από τη σταφιδόπαστα, έτυχε

ευρείας αποδοχής από τους δοκιμαστές. Ωστόσο, τα μπισκότα με 50% υποκατάσταση της ζάχαρης από σταφιδόπαστα φάνηκε να υπερέχουν σαφώς έναντι των άλλων, αναφορικά με τη συνολική αποδοχή τους. Συνεπώς, η χρήση της σταφιδόπαστας ως υποκατάστατο της ζάχαρης, σε προϊόντα αρτοποιίας μεγάλης ζήτησης, αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη διαδικασία που συνεισφέρει στη βελτίωση και τη διατροφική αναβάθμιση των εν λόγω προϊόντων.

7.11 Συμπεράσματα-Προτάσεις μελλοντικής έρευνας

Συμπερασματικά, η σταφίδα και ειδικότερα η σταφιδόπαστα (το υπό ανάπτυξη και διερεύνηση προϊόν) αποτελεί ένα προϊόν υψηλής ποιότητας, η οποία όμως τείνει να υποβαθμιστεί κυρίως κατά τον πρώτο μήνα της αποθήκευσής της, λόγω της εμφάνισης ανεπιθύμητων φυσικοχημικών μεταβολών που σχετίζονται με την υφή της και προκαλούν αύξηση στο ιξώδες και τη σκληρότητά της.

Χρησιμοποιώντας μία in house επικυρωμένη μέθοδο HPLC-RI, η χημική ανάλυση της σταφίδας έδειξε ότι η φρουκτόζη και η γλυκόζη αποτελούν τα κυρίαρχα απλά σάκχαρα της σταφίδας σε ίση περίπου αναλογία (περίπου 33% w/w).

Η μεταβολή του ιξώδους ως προς το ρυθμό διάτμησης περιγράφηκε αρκετά ικανοποιητικά τόσο από το εκθετικό μοντέλο (Power Law), όσο και από ένα προτεινόμενο εμπειρικό μοντέλο που προβλέπει την εξάρτηση από το χρόνο και τη θερμοκρασία αποθήκευσης, καθώς και την % περιεκτικότητα σε πλαστικοποιητές.

Κατά την αποθήκευση του προϊόντος έγινε εμφανής μία αξιοσημείωτη αύξηση της ενθαλπίας τήξης που συνοδεύτηκε από μία αντίστοιχη μείωση της ειδικής θερμότητας της υαλώδους μετάπτωσης, υποδεικνύοντας τον σχηματισμό κρυσταλλικών δομών, οι οποίες επιβεβαιώθηκαν οπτικά με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) έδειξε ότι οι σχηματιζόμενες δομές προέρχονται αποκλειστικά από την κρυστάλλωση των δομικών σακχάρων της σταφίδας και επιβεβαίωσε την αύξηση της κρυσταλλικότητας του προϊόντος κατά την αποθήκευση. Ωστόσο, η επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας αποθήκευσης και η προσθήκη πλαστικοποιητών (νερό και γλυκερόλη) φάνηκε ότι αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο που περιορίζει την έκταση του φαινομένου της κρυστάλλωσης, εξασφαλίζοντας μεγαλύτερη διατηρησιμότητα του προϊόντος.

Εκτός από την κρυστάλλωση των σακχάρων, διαπιστώθηκε ότι έλαβαν χώρα και αντιδράσεις οξειδωσης, ενώ δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές αντιδράσεις ενζυμικής αμαύρωσης, ούτε σημαντική αύξηση του μικροβιακού φορτίου κατά την αποθήκευση του εν λόγω τροφίμου.

Τέλος, η παραγωγή ενός καινοτόμου προϊόντος αρτοποιίας τύπου μπισκότου, στο οποίο έγινε μερική ή πλήρης υποκατάσταση της ζάχαρης από σταφιδόπαστα, αποτέλεσε μία εναλλακτική λύση στη διαχείριση της εμπύρηνης σταφίδας, συμβάλλοντας στην ανάπτυξη προϊόντων υψηλής διατροφικής αξίας.

Παρά το γεγονός ότι το φυσικοχημικό φαινόμενο της κρυστάλλωσης μελετήθηκε εκτενώς στην παρούσα διατριβή, απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την πλήρη ερμηνεία του πολύπλοκου αυτού φαινομένου. Συνιστώσες της μελλοντικής ερευνητικής κατεύθυνσης αποτελούν τα ακόλουθα:

- Η μοντελοποίηση του φαινομένου της κρυστάλλωσης των σακχάρων της σταφίδας στη βάση των αποτελεσμάτων της Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD) και της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).
- Η συσχέτιση των πειραματικών αποτελεσμάτων της Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD) και της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) με τα αποτελέσματα των ρεολογικών και μηχανικών ιδιοτήτων της σταφιδόπαστας. Ακόμη, η συσχέτιση των μηχανικών ιδιοτήτων της σταφιδόπαστας με τον οργανοληπτικό έλεγχο.
- Η περαιτέρω διερεύνηση της επίδρασης των κύριων μακρο-συστατικών (πρωτεΐνες, φυτικές ίνες, σάκχαρα) της σταφίδας στο φαινόμενο της κρυστάλλωσης. Κρίνεται σκόπιμο να χρησιμοποιηθούν διάφορες αναλογίες των υπό διερεύνηση συστατικών σε πρότυπα μίγματα που θα εκτεθούν σε κορεσμένα διαλύματα αλάτων με μεγαλύτερο εύρος ενεργότητας ύδατος.
- Η μελέτη της επίδρασης της κρυστάλλωσης στην ποιοτική υποβάθμιση της σταφίδας αναφορικά με τα άλλα θρεπτικά συστατικά της, όπως π.χ οι βιταμίνες.
- Η διερεύνηση του φαινομένου της κρυστάλλωσης των σακχάρων της σταφίδας, κατά το αρχικό στάδιο της παραγωγής (ξήρανση υπό ήλιο, ή υπό σκιά) και η μελέτη της επίδρασης του χρόνου, της θερμοκρασίας, της υγρασίας και των γεωγραφικών και περιβαλλοντικών συνθηκών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abdel-Sater, M.A., Saber, S.M. (1999). Mycotoxins of some Egyptian dried fruits. *Bull. Fac. Sci. Assiut*, 28(1), 91-107.
- Abekhti, A., Zarour, K., Boulal, A., Benmechernene, Z., Kihal, M. (2013). Evaluation of microbiological quality of the date fruit product "Btana" produced in Adrar south Algeria. *Journal of Microbiology Research*, 3(5), 163-170.
- Abu-Jdayil, B., Al-Malah, K.I.M., Asoud, H. (2002). Rheological characterization of milled sesame. *Food Hydrocolloids*, 16, 55-61.
- Adams, S., Frith, W.J., Stokes J.R. (2004). Influence of particle modulus on the rheological properties of agar microgels suspensions. *Journal of Rheology*, 48, 1195-1213.
- Aguilera, J.M., Cuadros, T.R., Del Valle J.M. (1997). Differential scanning calorimetry of low-moisture apple products. *Carbohydrate Polymers*, 37, 79-86.
- Aguilera, J.M., de Valle, J.M., Karel M. (1993). Caking phenomenon in amorphous food powders. *Trends in Food Science and Technology*, 6, 149-155.
- Aguilera, J.M., Levi, G., Karel, M. (1993). Effect of water content of the glass transition and caking of fish protein hydrolyzates. *Biotechnology Progress*, 9, 651-654.
- Aguilera, J.M., Oppermann, K., Sanchez, F. (1987). Kinetics of browning of sultana grapes. *Journal of Food Science*, 52, 990-993.
- Aguilera, J.M., Stanley, D.W. (1999). Microstructural principles of food processing and engineering. USA: Aspen Publishers, Inc.
- Ailsa, D., Hocking Su-lin, L., Leong, B.A., Kazi, R.W., Emmett, E., Scott, S. (2007). Fungi and mycotoxins in vineyards and grape products. *International Journal of Food Microbiology*, 119, 84-88.
- Ahmed, J., Ramaswamy, H.S., Sashidhar, K.C. (2007). Rheological characteristics of tamarind (*Tamarindus indica* L.) juice concentrates. *LWT -Food Science and Technology*, 40, 225-231.
- Ahmed, J., Ramaswamy, H.S. (2006). Physico-chemical properties of commercial date pastes (*Phoenix dactylifera*). *Journal of Food Engineering*, 76, 348-352.
- Ahmed, J., Ramaswamy, H.S. (2005). Effect of temperature on dynamic rheology and colour degradation kinetics of date paste. *Food and Bioproducts Processing*, 83(C3), 198-202.
- Akao, K., Okubo, Y., Asakawa, N., Inoue, Y., Sakurai, M. (2001). Infrared spectroscopic study on the properties of the anhydrous form II of trehalose. Implications for the functional mechanism of trehalose as a biostabilizer. *Carbohydrate Research*, 334, 233-241.
- Akrida-Demertzi, K., Demertzis, P.G., Koutinas, A.A. (1988). A pH and trace elements content in raisin extract industrial scale fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, 31, 666-669.
- AlAskari, G., Kahouadji, A., Khedid, K., Charof, R., Mennane, Z. (2012). Physicochemical and Microbiological Study of "Raisin", Local and Imported (Morocco). *Middle-East Journal of Scientific Research* 11(1), 01-06.
- Al-Hadithi, D., Buckton, G., Brocchini, S. (2004). Quantification of amorphous content in mixed systems: amorphous trehalose with lactose. *Thermochimica Acta*, 417, 1567-1579.

- Allgaier, J., Young, R.N., Efstratiadis, V., Hadjichristidis, N. (1996). Synthesis and characterization of polyisoprene/polybutadiene A2B2 star copolymers. *Macromolecules*, 29, 1794-1797.
- Alsenaien, W.A., Alamer, R.A., Tang, Z-X., Albahrani, S.A., Al-Ghannam, M.A., Aleid, S.M. (2015). Substitution of sugar with dates powder and dates syrup in cookies making. *Advance Journal of Food Science and Technology* 8(1), 8-13.
- Altan, A., Maskan, M. (2005). Rheological behavior of pomegranate (*Punica granatum*) juice and concentrate. *Journal of Texture Studies*, 36, 68-77.
- Alvarez, E., Cancela, M.A., Maceiras, R. (2006). Effect of temperature on rheological properties of different jams. *International Journal of Food Properties* 9, 135–146.
- Alvarez, M.D., Canet, W., Lopez, M.E. (2002). Influence of deformation rate and degree of compression on textural parameters of potato and apple tissues in texture profile analysis. *European Food Research and Technology*, 215, 13-20.
- Alves-Filho, O., Roos, Y.H. (2006). Advances in multi-purpose drying operations with phase and state transitions. *Drying Technology*, 24(3), 383-396.
- Angell, C.A. (2002). Fragility and the glass transition in water and aqueous solutions. *Chemical Reviews*, 102, 2627-2650.
- Anon. (1986). Raisins and walnuts as confectionery ingredients. *Confectioner* 3". *Manuf. Market*. 23, 14-15.
- Ansari, S., Maftoon-Azad, N., Hosseini, E., Farahnaky, A., Asadi, G.H. (2014a). Kinetic of Color and Texture Changes in Rehydrated Figs. *Journal of Agricultural Sciences*, 21, 108-122.
- Ansari, S., Maftoon-Azad, N., Farahnaky, A., Hosseini, E., Badii, F. (2014b). Effect of moisture content on textural attributes of dried figs. *International Agrophysics*, 28, 403-412.
- AOAC (2000). The Official Methods of Analysis of AOAC International. W. Horwitz (Ed). 17th edn, Vol 1. Washington D.C. Methods 960.52, 991.43, 991.29.
- Arellano, M.P., Aguilera, J.M., Bouchon, P. (2004). Development of a digital video microscopy technique to study lactose crystallisation kinetics in situ. *Carbohydrate Research*, 339, 2721-2730.
- Arevalo-Pinedo, A., Giraldo-Zuniga, A.D., Dos Santos, F.L., Arevalo, D.S.Z, Arevalo, P.R. (2004). Sorption isotherms experimental data and mathematical models for murici pulp (*Byrsonima sericea*). In: *Silva M., Rocha S.(eds), Drying 2004. Proceedings 14th Drying Symposium (IDS 2004)*. Sao Paulo, Brazil, A., 634-639.
- Arogba, S.S. (2001). Effect of temperature on the moisture sorption isotherm of a biscuit containing processed mango (*Mangifera indica*) kernel flour. *Journal of Food Engineering* 48, 121-125.
- Augusto, P.E.D., Falguera, V., Cristianini, M., Ibarz, A. (2011). Influence of fiber addition on the rheological properties of peach juice. *International Journal of Food Science and Technology* 46, 1086–1092.
- Augusto, P.E.D., Cristianini, M., Ibarz, A. (2012). Effect of temperature on dynamic and steady-state shear rheological properties of siriguela (*Spondias purpurea* L.) pulp. *Journal of Food Engineering* 108, 283–289.
- Arvanitoyannis, I., Blanshard, J.M.V. (1994). Rate of crystallization of dried lactose-sucrose mixtures. *Journal of Food Science*, 59(1), 197-205.

- Arvanitoyannis, I., Blanshard, J.M.V., Ablett, S., Izzard, M.J., Lillford, P.J. (1993). Study of the glass transition in glucose: fructose solutions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 63, 177-188.
- Avrami, M. (1940). Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, 8, 212–224.
- Avsar, Y.K., Karagul-Yuceer, Y., Drake, M.A., Singh, T.K., Yoon, Y., Cadwallader, K.R. (2004). Characterization of nutty flavor in Cheddar cheese. *Journal of Dairy Science*, 87, 1999–2010.
- Badii, F., Farahnaky, A. and Behmadi, H., (2014). Effect of Storage Relative Humidity on Physical Stability of Dried Fig. *Journal of Food Processing and Preservation* 38, 477–483.
- Bahaabad, G.A., Esmaili, M. (2012). Effects of Different Dipping Solutions and Storage Conditions on the Color Properties of Raisin. *American-Eurasian Journal of Agricultural Environmental Science*, 12(10), 1311-1315.
- Bahaabad, G.A., Esmaili, M., Alizadeh, M., Gharibzahedi, S.M.T. (2010). Effect of grape chemical pretreatment and its storage conditions on the texture properties of raisin. *American-Eurasian Journal of Agricultural Environmental Science*, 8(2), 141-145.
- Bai, Y., Rahman, M.S., Perera, C.O., Smith, B., Melton, L.D. (2001). State diagram of apple slices: Glass transition and freezing curves. *Food Research International*, 34, 89-95.
- Banker, G.S. (1966). Film coating theory and practice. *Journal of Pharmaceutical Science*, 55, 81-89.
- Barnes, H.A., Hutton, J.F., Walters, K. (1989). An introduction to rheology. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 32, 331-333.
- Barreira, J. C. M., Pereira, J. A., Oliveira, B. M. P. P., & Ferreira, I. C. F. R. (2010). Sugars profiles of different chestnut (*Castanea sativa* Mill.) and almond (*Prunus dulcis*) cultivars by HPLC-RI. *Plant Foods for Human Nutrition*, 65, 38–43.
- Basu, S., Shivhare, U.S., Singh, T.V., Beniwal, V.S., (2011). Rheological, textural and spectral characteristics of sorbitol substituted mango jam. *Journal of Food Engineering* 105, 503–512.
- Bays, H., Schmitz, K., Christian, A., Ritchey, M., Anderson, J.W. (2012). Raisins and blood pressure: a randomized controlled trial. *Journal of the American College of Cardiology*, 59, 61722-61727.
- Beatriz, T.I., Hilary, C.M., Eduardo, V., Rosangela, S.F.L., Marta, H.T. (2007). Aflatoxigenic fungi and aflatoxins occurrence in sultanas and dried figs commercialized in Brazil. *Food Control*, 18, 454-457.
- Belessiotis, V., Delyannis, E. (2010). Solar drying. *Solar Energy*, 85, 1665–1691 (special issue: Progress in Solar Energy).
- Belibagli, K.B., Dalgic, A.C. (2007). Rheological properties of sour-cherry juice and concentrate. *International Journal of Food Science and Technology*, 42, 773-776.
- Bell, A., Gordon, M.H., Jirasubkunakorn, W., Smith K.W. (2007). Effects of composition on fat rheology and crystallization. *Food Chemistry*, 101, 799-805.
- Ben Gaïda, L., Dussap, C.G., Gros, J.B. (2006). Variable hydration of small carbohydrates for predicting equilibrium properties in diluted and concentrated solutions. *Food Chemistry*, 96, 387-401.

- Bensouissi, A, Roge, B, Mathlouthi, M. (2010). Effect of conformation and water interactions of sucrose, maltitol, mannitol and xylitol on their metastable zone width and ease of nucleation. *Food Chemistry*, 122(2), 443-6.
- Bergo, P., Sobral, P.J.A. (2007). Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. *Food Hydrocolloids*, 21(8), 1285-1289.
- Besbes, S., Drira, L., Blecker, C., Deroanne, C., Attia H. (2011). Adding value to hard date (*Phoenix dactylifera* L.): Compositional, functional and sensory characteristics of date jam. *Food Chemistry*, 112, 406-411.
- Bhandari, B., D'Arcy, B., Chow S. (1999). Rheology of selected Australian honeys. *Journal of Food Engineering*, 41, 65-68.
- Bhandari, B.R., Hartel R.W. (2008). Kinetics of enthalpy relaxation in corn syrup-sucrose mixtures. In: Reid DS, Sajjaanantukul T, Lillford PJ, Charoenrein S, editors. ISOPOW 10, Ames, Iowa: Wiley, 419-428.
- Bhandari, B.R. Hartel, R.W. (2002). Co-crystallization of sucrose at high concentration in the presence of glucose and fructose. *Journal of Food Science*, 67(5), 1797-1802.
- Bhandari, B.R., Howes, T. (1999). Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. *Journal of Food Engineering*, 40, 71-79.
- Bhandari, B.R., Roos, Y.H. (2003). Dissolution of sucrose crystals in the anhydrous sorbitol melt. *Carbohydrate Research*, 338, 361-367.
- Bhattacharya, S., Vasudha, N., Krishna Murthy, K.S. (1999). Rheology of mustard paste: a controlled stress measurement. *Journal of Food Engineering*, 41, 187-191.
- Bidault, O., Assifaoui, A., Champion, D., Le Meste, M. (2005). Dielectric spectroscopy measurements of the sub-T_g relaxations in amorphous ethyl cellulose: a relaxation magnitude study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 1167-1178.
- Bimbenet, J.J., Bonazzi, C., Dumoulin, E. (2002). L'eau en sechage, stockage et rehydratation, in Leau dans les aliments (eds M. Le Meste, D. Lorient, D. Simatos). Tech Doc, Paris, France, pp. 525-547.
- Biner B., Gubbuk H., Karhan M., Pekmezci M. (2007). Sugar profiles of the pods of cultivated and wild types of carob bean (*Ceratonia siliqua* L.) in Turkey. *Food Chemistry*, 100, 1453-1455.
- Bizot, H. (1983). Using the GAB model to construct sorption isotherms. In: Jowitt R., Escher F., Hallstrom B., Meffert H.F.T., Spiess W.E.L., Vos G.(Eds), *Physical properties of foods*. London: Applied Science Publishers, pp. 43-54.
- Bizot, H., LeBail, P., Leroux, B., Davy, J., Roger, P., Buleon, A. (1997). Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds. *Carbohydrate Polymers*, 32, 33-50.
- Bogdanov, S. (1993). Licuefaction of Honey. *Apiacta*, 28, 4-10.
- Bomben, J.L., King, C.J. (1982). Heat and mass-transport in the freezing of apple tissue. *Journal of Food Technology*, 17, 615-632.
- Bonazzi, C., Dumoulin, E. (2011). Quality Changes in Food Materials as Influenced by Drying Processes. In: Modern Drying Technology Volume 3: Product Quality and Formulation, (1st ed.), Edited by Evangelos Tsotsas and Arun S. Mujumdar. Wiley-VCH.
- Boonyai, P., Bhandari, B. (2006). Applications of thermal mechanical compression tests in food powder analysis. *International Journal of Food Properties*, 9, 127-134.
- Boss P. K., Davies C., Robinson S. P. (1996) Expression of anthocyanin biosynthesis pathway genes in red and white grapes, *Plant Molecular Biology*, 32, 565-569

- Bot, A., Erle, U., Vreeker, R., Agterof, W.G.M. (2004). Influence of crystallization on the large deformation rheology of inulin gels. *Food Hydrocolloids*, 18, 547-556.
- Bourne, M. (2002). *Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement* (2nded.), Academic Press, San Diego.
- Bourne, M.C. (1986). Effect of water activity on texture profile parameters of apple flesh. *Journal of Texture Studies*, 17, 331-340.
- Boussaid, A., Chouaibi, M., Rezig, L., Missaoui, R., Donsí, F., Ferrari, G., Hamdi, S., (2015). Physicochemical, Rheological, and Thermal Properties of Six Types of Honey from Various Floral Origins in Tunisia. *International Journal of Food Properties* 18(12), 2624–2637
- Bravdo, B. A., Hepner, Y., Loigner, C., Cohen, S., & Tabacman, H. (1985). Effect of irrigation and crop level on growth, yield, and wine quality of Cabernet Sauvignon. *American Journal of Enology and Viticulture*, 36, 132–139
- Briggner, L.-E., Buckton, G., Bystrom, K., Darcy, P. (1994). The use of isothermal microcalorimetry in the study of changes in crystallinity induced during the processing of powders. *International Journal of Pharmaceutics*, 105, 125-135.
- Bronlund, J., Paterson, T. (2004). Moisture sorption isotherms for crystalline amorphous and predominantly crystalline lactose powders. *International Dairy Journal*, 14(3), 247-254.
- Brul, S. van Gerwen, S., Zwietering, M. (2007). *Modelling microorganisms in food*. Cambridge, Woodhead Publishing Limited.
- Buera, M.P., Karel, M. (1993). Application of the WLF equation to describe the combined effects of moisture and temperature on non enzymatic browning rates in food systems. *Journal of Food Processing and Preservation*, 17(1), 31-45.
- Buera, P., Schebor, C., Elizalde, B. (2005). Effects of carbohydrate crystallization on stability of dehydrated foods and ingredient formulations. *Journal of Food Engineering*, 67, 157-165.
- Buglione, M., Lozano, J. (2002). Nonenzymatic browning and chemical changes during grape juice storage. *Journal of Food Science*, 67(4), 1538-1543.
- Burin, L., Jouppila, K., Roos, Y., Kansikas, J., Buera, M.P. (2004). Retention of β galactosidase activity as related to Maillard reaction, lactose crystallization, collapse and glass transition in low moisture whey systems. *International Dairy Journal*, 14, 517-525.
- Camire, M. E., Dougherty, M. P. (2003) Raisin Dietary Fiber Composition and in Vitro Bile Acid Binding, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 51, 834–837
- Canellas, J., Rossello, C., Simal, S., Soler, L., Mulet, A. (1993). Storage conditions affect quality of raisins. *Journal of Food Science*, 58(4), 805-809.
- Carreu, P.J., Cotton, F., Citerne, G.P., Moan, M. (2002). Rheological properties of concentrated suspensions: Application to foodstuffs. In: *J. Welti-Chanes, G. V. Barbosa-Canovas, J. M. Aguilera (Eds.), Engineering and food for the 21st century*. FL, USA: CRC Press.
- Carughi, A. http://www.raisins.net/Raisins_and_Health_200810.pdf *Health Benefits of Sun-Dried Raisins*. 1-63 Accessed February 02 2014.
- Carunchia Whetstine, M.E., Luck P.J., Drake, M.A. Foegeding E.A., Gerard P.D., Barbano D.M. (2007). Characterization of flavor and texture development within large (291-

- kg) blocks of milled and stirred curd Cheddar cheese. *Journal of Dairy Science*, *90*, 3091-3109.
- Carunchia Whetstine, M.E., Drake, M.A., Broadbent, J.B., McMahon, D.J. (2006). Enhanced nutty flavor formation in Cheddar cheese made with a "malty" *Lactococcus lactis* adjunct culture. *Journal of Dairy Science*, *89*, 3277-3284.
- Champion, D., Hervet, H., Blond, G., Le Meste, M., Simatos, D. (1997). Translational diffusion in sucrose solutions in the vicinity of their glass transition temperature. *Journal of Physical Chemistry B*, *101*(50), 10674-10679.
- Champion, D., Le Meste, M., Simatos D. (2000). Towards an improved understanding of glass transition and relaxations in foods: molecular mobility in the glass transition range. *Trends in Food Science and Technology*, *11*, 41-55.
- Chan, T.W., Isayev, A.I. (1994). Quiescent polymer crystallization: modeling and measurements. *Polymer Engineering and Science*, *34*(6), 461-471.
- Chan, T.W., Shyu, G.D., Isayev, A.I. (1995). Master curve approach to polymer crystallization kinetics. *Polymer Engineering and Science*, *35*(9), 733-740.
- Chang, Y.H., Lim, S.T., Yoo, B. (2004). Dynamic rheology of corn starch-sugar composites. *Journal of Food Engineering*, *64*, 521-527.
- Chaudhary, D.S., Adhikari, B.P., Kasapis, S. (2011). Glass-transition behaviour of plasticized starch biopolymer system - A modified Gordon-Taylor approach. *Food Hydrocolloids*, *25*, 114-121.
- Chavez-Servin, J. L., Castellote, A. I., & Lopez-Sabater, M. C. (2004). Analysis of mono- and disaccharides in milk-based formulae by high-performance liquid chromatography with refractive index detection. *Journal of Chromatography A*, *1043*, 211-215.
- Chen, Y.-W., Lin C.-H., Wu F.-Y., Chen H.-H. (2009). Rheological properties of crystallized honey prepared by a new type of nuclei. *Journal of Food Process Engineering*, *32*, 512-527.
- Chen, L., Opara, U.L. (2013). Texture measurement approaches in fresh and processed foods- A review. *Food Research International*, *51*, 823-835.
- Chen, C.R., Yin, T.J., Qing, D.M. (1995). Research on mechanical properties of red bayberry fruit and their change regularity in storage. *Bulletin of Science, Technology Society*, *11*, 54-58 (in Chinese).
- Chernov, A.A. (1989). Formation of crystals in solutions. *Contemporary Physics*, *30*, 251-276.
- Childs, J.L., Yates, M.D., Drake, M.A. (2007). Sensory properties of meal replacement bars and beverages made from whey or soy proteins. *Journal of Food Science*, *72*, 5425-5434.
- Chinnici, F., Spinabelli, U., Riponi, C., & Amati, A. (2005). Optimization of the determination of organic acids and sugars in fruit juices by ion-exclusion liquid chromatography. *Journal of Food Composition and Analysis*, *18*, 121-130.
- Chiou, A., Panagopoulou, E.A., Gatzali, F., de Marchi, S., Karathanos, V.T. (2014). Anthocyanins content and antioxidant capacity of Corinthian currants (*Vitis vinifera* L., var. Apyrena). *Food Chemistry*, *146*, 157-165.
- Chiou, A., Karathanos, V., Mylona, A., Salta, F. (2007). Currants (*Vitis vinifera* L.) content of simple phenolics and antioxidant activity. *Food Chemistry*, *102*, 516-522.
- Chiou, D., Langrish, T.A.G. (2008). A comparison of crystallization approaches in spray drying. *Journal of Food Engineering*, *88*, 177-185.

- Chiou, D., Langrish, T.A.G., Braham R. (2008). Partial crystallization behavior during spray drying: Simulations and experiments. *Drying Technology*, 26(1), 27-38.
- Christiansen, J.A.C., Nielson, A.E. (1951). On the kinetics of formation of precipitates of sparingly soluble salts. *Acta Chemica Scandinavica*, 5, 673.
- Chuah, T.G., Keshani, S., Chin, N.L., Lau, M.C., Chin, D.S.G. (2008). Rheological Properties of Diluted Pummelo Juice as Affected by Three Different Concentrations. *International Journal of Food Engineering*, 4, Doi:10.2202/1556-3758.1299.
- Chung, H.J., Lee, E.J., Lim S.T. (2002). Comparison in glass transition and enthalpy relaxation between native and gelatinized rice starches. *Carbohydrate Polymers*, 48, 287-298.
- Cohen, I., Weihs, D. (2010). Rheology and microrheology of natural and reduced-calorie Israeli honeys as a model for high-viscosity Newtonian liquids. *Journal of Food Engineering*, 100, 366-371.
- Corrigan, D.O., Corrigan, O.I., Healy, A.M. (2004). Predicting the physical state of spray dried composites: salbutamol sulphate/lactose and salbutamol sulphate/polyethylene glycol co-spray dried systems. *International Journal of Pharmacology*, 273, 171-182.
- Couchman, P.R., Karasz, F.E. (1978). A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures. *Macromolecules*, 11(1), 117-119.
- Craig, D.Q., Kett, V.L., Murphy, J.R., Price, D.M. (2001). The measurement of small quantities of amorphous material--should we be considering the rigid amorphous fraction. *Pharmaceutical Research*, 18(8), 1081-1082.
- Crespo, P., Bordonaba, J. G., Terry, L. A., & Carlen, C. (2010). Characterization of major taste and health-related compounds of four strawberry genotypes grown at different Swiss production sites. *Food Chemistry*, 122, 16–24.
- Crowe, L.M., Reid, D.S., Crowe J.H. (1996). Is trehalose special for preserving dry biomaterials. *Biophysical Journal*, 71, 2087-2093.
- Cui, Y. (2007). A material science perspective of pharmaceutical solids. *International Journal of Pharmaceutics*, 339, 3-18.
- Darby, R. (1996). Chemical engineering fluid mechanics. P. Publ. Marcel Dekker. New York.
- Das, D., Langrish, T.A.G. (2013). Interpreting the Activated Rate Theory for Solid-Phase Crystallization: Comparing Lactose and Sucrose. *Drying Technology*, 31, 1320-1333.
- Das, D., Langrish T.A.G. (2012). An activated-state model for the prediction of solid-phase crystallization growth kinetics in dried lactose particles. *Journal of Food Engineering*, 109(4), 691–700.
- Das, D., Sormoli, M.E., Islam, M.I.U., Langrish, T.A.G. (2013). The effect of different plasticizers on lactose crystallization during spray drying. *Drying Technology*, 31, 1856-1862.
- Daubert, C.R., Foegeding, E.A. (1998). Rheological Principles for Food Analysis. In : S.S. Nielson (Ed.) *Introduction to Food Analysis*. New York: Chapman Hall, pp.553-569.
- Dave N., Patel I., Patel V. (2014). Antioxidant activity, textural properties and storage stability of honey fortified biscuits. *Advances in BioResearch* 5(1), 93-101.
- Dealy, J.M., Wissbrun, K.F. (1990). Melt Rheology and its Role in Plastics Processing - Theory and Applications. Van Nostrand Reinhold, New York.

- Delgado, A.E., Rubiolo, A.C. (2005). Microstructural changes in strawberry after freezing and thawing processes. *LWT-Food Science and Technology*, 38, 135-142.
- Desiraju, G.R., Steiner, T. (1999). *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press: Oxford, UK.
- Dhankhar, P., Tech M. (2013). A Study on Development of Coconut Based Gluten Free Cookies. *International Journal of Engineering Science Invention* 2(12), 10-19.
- Dhonsi, D., Stapley, A.G.F. (2006). The effect of shear rate, temperature, sugar and emulsifier on the tempering of cocoa butter. *Journal of Food Engineering*, 77, 936-942.
- Diamante, L.M, Liu, H.,(2015). Rheological Properties of Fruits and Vegetables: A Review. *International Journal of Food Properties* 18, 1191–1210.
- Dickinson, E., Stainsby, G. (1982). *Colloids in foods*. Applied Science Publishers London, Elsevier Science.
- Donelly, C.W., Mitchell, M.M. (2009). Refrigerated Foods Association (RFA) Standardized Protocol for Determining the Shelf-Life of Refrigerated Ready-To-Eat (RTE) Foods, In: Refrigerated Foods Association, 10.10.2011, Available from: <http://www.refrigeratedfoods.org/food-safety-resources>.
- Doumett, S., Fibbi, D., Cincinelli, A., Giordani, E., Nin, S., & Del Bubba, M. (2011). Comparison of nutritional and nutraceutical properties in cultivated fruits of *Fragaria vesca* L. produced in Italy. *Food Research International*, 44, 1209–1216
- Drake, M.A. (2007). Invited Review: Sensory Analysis of Dairy Foods. *Journal of Dairy Science*, 90, 4925-4937.
- Drake, M.A., Gerard, P. D, Truong, V. D, Daubert, C. R. (1999). Relationship between instrumental and sensory measurements of cheese texture, *Journal of Texture Studies*, 30, 451-476
- Drapier-Beche, N., Fanni, J., Parmentier, M., Vilasi, M. (1997). Evaluation of lactose crystalline forms by nondestructive analysis. *Journal of Dairy Science*, 80, 457-463.
- Duarte-Delgado, D., Narváez-Cuenca, C. E., Restrepo-Sánchez, L. P., Kushalappa, A., & Mosquera-Vásquez, T. (2015). Development and validation of a liquid chromatographic method to quantify sucrose, glucose, and fructose in tubers of *Solanum tuberosum* Group Phureja. *Journal of Chromatography B*, 975, 18–23.
- Elamin, A., Sebhatu, T., Ahlneck, C. (1995). The use of amorphous model substances to study mechanically activated materials in the solid state. *International Journal of Pharmacology*, 119, 25-36.
- Elhalouat, A., Debevere, J. (1997). Moulds and yeasts isolated from hydrated prunes and raisins having different water. *Sciences Des Aliments*, 17, 539-545.
- Eliasson, A.C. (2006). *Carbohydrates in Food-2nd edition*, Taylor Francis Group, CRC Press, New York.
- Elmonsef –Omar, A.M., Roos, Y.H. (2007). Glass transition and crystallization behaviour of freeze-dried lactose–salt mixtures. *LWT - Food Science and Technology*, 40, 536-543.
- Emine, S., Duygu, A., Ecehan, T., Nilgun G. (2011). Chemical composition of grape canes. *Industrial Crops and Products*, 34, 994-998.
- Esmaili, M., Rezazadeh, G., Sotudeh-Gharebagh, R., Tahmasebi, A. (2007). Modeling of the seedless grape drying process using the generalized differential quadrature method. *Chemical Engineering and Technology*, 30(2), 168-175.

- Esse, R., Humidipak, A. (2004). Shelf-life and moisture management. *In: Understanding and Measuring the Shelf-Life of Food*, (ed. Steele, R.). Published by Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England, 24-41.
- Esteban, M. A., Villanueva, M. J., & Lissarrague, J. R. (2001). Effect of irrigation on changes in the anthocyanin composition of the skin of cv. Tempranillo (*Vitis vinifera* L.) grape berries during ripening. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *81*, 409–420.
- Evageliou, V., Mazioti, M., Mandala, I., Komaitis, M. (2010). Compression of gellan gels. Part II: Effect of sugars. *Food Hydrocolloids*, *24*, 392-397.
- Evageliou, V., Richardson, R.K., Morris, E.R. (2000a). Effect of pH, sugar type and thermal annealing on high-methoxy pectin gels. *Carbohydrate Polymers*, *42*, 245–259.
- Evageliou, V., Richardson, R.K., Morris, E.R. (2000b). Effect of sucrose, glucose and fructose on gelation of oxidised starch. *Carbohydrate Polymers*, *42*, 261–272.
- Evageliou, V., Kasapis, S., Hember, M. W. N. (1998). Vitrification of k-carrageenan in the presence of high levels of glucose syrup. *Polymer*, *39*, 3909–3917.
- Fabra, M.J., Talens, P., Moraga, G., Martinez-Navarrete, N. (2009). Sorption isotherm and state diagram of grapefruit as a tool to improve product processing and stability. *Journal of Food Engineering*, *93*, 52-58.
- Fadhel, A., Kooli, S., Farhat, A., Bellghith, A. (2005). Study of the solar drying of grapes by three different processes. *Desalination*, *185*, 535-541.
- Falade, K.O., Aworh, O.C. (2004). Adsorption isotherms of osmo-oven dried african star apple (*Chrysophyllum albidum*) and African mango (*Irvingia gabonensis*) slices. *European Food Research Technology*, *218*, 278-283.
- Fang, Y., Zhang, A., Wang, H., Li, H., Zhang, Z., Chen, S., Luan, L. (2010). Health risk assessment of trace elements in Chinese raisins produced in Xinjiang province. *Food Control*, *21*, 732-739.
- Farahbakhsh, E., Pakbin, B., Mahmoudi, R., Katiraei, F., Kohannia, N., Valizade, S. (2015). Microbiological quality of raisin dried by different methods. *International Journal of Food Nutrition and Safety*, *6*(2), 62-66.
- Farahnaky, A., Ansari, S., Majzoobi, M. (2010). The effects of glucose syrup and glycerol on some physical properties of dried figs. *Journal of Texture Studies*, *41*, 633-650.
- Faria, N., Pons, M.N., Feyer de Azevedo, S., Rocha, F.A., Vivier, H. (2003). Quantification of the morphology of sucrose crystals by image analysis. *Powder Technology*, *133*, 54-67.
- Farjas, J., Roura, P. (2008). Solid-phase crystallization under continuous heating: kinetic and microstructure scaling laws. *Journal of Materials Research*, *23*, 418-426.
- Fasogbon, B.M., Gbadamosi, S.O., Taiwo, K.A. (2013). Studies on the Chemical and Sensory Properties of Jam from Osmotically Dehydrated Pineapple Slices. *British Journal of Applied Science Technology*, *3*(4), 1327-1335.
- Fennema, O.R. (1996). Water and ice. *In: O.R. Fennema (Ed.), Food Chemistry, 3rd edition*. Dekker: New York, pp 17-94.
- Ferry, J.D. (1980). Viscoelastic properties of polymers (3rd ed). John Wiley Sons, Inc. New York.
- Fitzpatrick, J.J., O'Callaghan, E., O'Flynn, J. (2008). Application of a novel cake strength tester for investigating caking of skim milk powder. *Food and Bioprocess Technology*, *86*, 198-203.

- Fontana, A.J. (2007). Appendix D: Minimum water activity limits for growth of microorganisms. In: Barbosa-Canovas, G.V., Fontana, A.J., Schmidt S.J., Labuza T.P. (eds) *Water activity in foods: fundamentals and applications*. Blackwell Publishing Professional, Ames, IA, p405.
- Food Safety Authority of Ireland, 2007. Factsheets for *Bacillus cereus*, *Campylobacter*, *Enterobacter sakazakii*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella* spp. And Microbial Toxins.
- Frawley, P.J., Mitchell, N.A., O'Ciardha, C.T., Hutton, K.W. (2012). The effects of supersaturation, temperature, agitation and seed surface area on the secondary nucleation of paracetamol in ethanol solutions. *Chemical Engineering Science*, 75, 183-197.
- Gabarra, P., Hartel, R. W. (1998). Corn syrup solids and their saccharide fractions affect crystallization of amorphous sucrose. *Journal of Food Science*, 3 (3), 523-528.
- Gabas, A.L., Telis, V.R.N., Sobral, P.J.A., Telis-Romea, J. (2007). Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *Journal of Food Engineering*, 82, 246-252.
- Gao, X., Yu, T., Zhang, Z.H., Xu, J.C. and Fu, X.T. (2011). Rheological and Sensory Properties of Four Kinds of Jams. *Journal of Stored Products and Postharvest Research* 2, 227–234.
- Genin, N., Rene, F. (1995). Analyse du role de la transition vitreuse dans les procedes de conservation agro-alimentaire. *Journal of Food Engineering*, 26, 391-407.
- Ghrai, F., Lahouar, L., Amira, E.A., Brahmi, F., Ferchichi, A., Achour, L., Said, S. (2013). Physicochemical composition of different varieties of raisins (*Vitis vinifera* L.) from Tunisia. *Industrial Crops and Products*, 43, 73-77.
- Gibbs, J.W. (1948). *Collected Works*, vol. I, Thermodynamics, Yale University Press, New Haven.
- Gilbert, R.J., De Louvois, J., Donovan, T., Little, C., Nye, K., Ribeiro, C.D., Richards, N.J., Roberts, D., Bolton, F.J. (2000). Guidelines for the microbiological quality of some ready-to-eat foods sampled at the point of sale. *Communicable Disease and Public Health*, 3, 163-167.
- Giner, J., Ibarz, A., Garza, S., Xhian-Quan, S. (1996). Rheology of clarified cherry juices. *Journal of Food Engineering*, 30(1–2), 147-154.
- Gleiter, R. A., Horn, H., & Isengard, H. D. (2006). Influence of type and state of crystallisation on the water activity of honey. *Food Chemistry*, 96(3), 441–445.
- Gordon, L.R. (2006). *Food Packaging. Principles and Practice*. (2nd ed.). Taylor Francis Group, LLC. Boca Raton, FL.
- Gordon, M., Taylor, J.S. (1952). Ideal copolymers and the 2nd-order transitions of synthetic rubbers.1. Non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry*, 2, 493-500.
- Gram, L., Ravn, L., Rasch, M., Bruhn, J.B., Christensen, A.B., Givskov, M. (2002). Food spoilage- interactions between food spoilage bacteria. *International Journal of Food Microbiology*, 78, 79-97.
- Greenspan, L. (1977). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards—A Physics and Chemistry* 81A, 89-96.

- Guan, J., Hanna, M.,A. (2004). Functional properties of extruded foam composites of starch acetate and corn cob fiber. *Industrial Crops and Products* 19, 255-269.
- Guerrero, S.N., Alzamora, S.M., (1997). Effect of pH, temperature and glucose addition on flow behaviour of fruit purees: I. Banana puree. *Journal of Food Engineering* 33, 239–256.
- Guerrero, S.N., Alzamora, S.M., (1998). Effect of pH, temperature and glucose addition on flow behaviour of fruit purees: II. Peach, papaya and mango purees. *Journal of Food Engineering* 37(1), 77–101.
- Guillaume, P.C, Carreau Pierre, J., Moan, M. (2001). Rheological properties of peanut butter. *Rheologica Acta*, 40, 86-96.
- Gunasekaran, S., Ak, M.M. (2000). Dynamic oscillatory shear testing of foods – selected applications. *Trends in Food Science and Technology*, 11, 115-127.
- Habibi-Najafi, M.B., Alaei, Z. (2006). Rheological properties of date syrup/sesame paste blend. *World Journal of Dairy Food Sciences*, 1(1), 1-5.
- Hancock, B.C., Dalton, C.R. (1999). The effect of temperature on water vapor sorption by some amorphous pharmaceutical sugars. *Pharmaceutical Development and Technology*, 4(1), 125-131.
- Hancock, B.C., Shalaev, E.Y., Shamblin, S.L. (2002). Polymorphism: a pharmaceutical science perspective. *Journal of Pharmaceutical Pharmacology*, 54, 1151-1152.
- Hancock, B., C., Zografi, G. (1997). Characteristics and significance of the amorphous state in pharmaceutical system. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 86(1), 1-12.
- Handa, C., Goomer, S., Siddhu, A. (2012) Physicochemical properties and sensory evaluation of fructoligosaccharide enriched cookies. *Journal of Food Science and Technology* 49(2), 192–199.
- Haque, M.D.K., Roos Y.H. (2004)a. Water sorption and plasticization behavior of spray-dried lactose-protein mixtures. *Journal of Food Science*, 69, E384-E391.
- Haque, M.K., Roos, Y.H. (2004)b. Water plasticization and crystallization of lactose in spray-dried lactose/protein mixtures. *Journal of Food Science*, 69, 23-29.
- Haug, M.T., King, E.S., Heymann, H., Crisosto, C.H. (2013). Sensory Profiles for Dried Fig (*Ficus carica* L.) Cultivars Commercially Grown and Processed in California. *Journal of Food Science*, 78(8), 1273-1281.
- Hartel, R.W. (2008). The crystalline state. In: *Aguilera J. M., Lillford P.J., Food Materials Science: Principles and Practice*, Springer Science, pp.45-66.
- Hartel, R.W. (2001). *Crystallization in Foods*. Gaithersburg, MD: Aspen Publ.
- Hartel, R.W., Ergun, R., Vogel, S. (2011). Phase/State Transitions of Confectionery Sweeteners: Thermodynamic and Kinetic Aspects. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 10, 17-32.
- Hartel, R.W., Shastry, A.V. (1991). Sugar crystallization in food products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 30, 49-112.
- Hassan, B.H., Alhamdan, A.M., Elansari, A.M. (2005). Stress relaxation of dates at khalal and rutab stages of maturity. *Journal of Food Engineering*, 66, 439-445.
- Hassan, B.H., Hobani, A.I. (2002). Flow. Properties of Date Pastes Suspensions. *Journal King. Saud Sniversity*, 14(1), 43-54.
- Heiss, R., & Schachinger L. (1955). Untersuchungen über die Haltbarkeit von Hartkaramellen I. Vorgänge in der Randschicht. *Starch*, 5 (6) , 152-157

- Hilden, L.R., Morris, K.R.J. (2004). Physics of amorphous solids. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 93(1), 3-12.
- Hirashima, M., Takahashi, R., Nishimari, K. (2004). Effects of citric acid on the viscoelasticity of corn starch pastes. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 52, 2929-2933.
- Holdsworth, S.D. (1993). Rheological Models used for the prediction of the flow properties of food products: a literature review. *Trans. I. Chem. E71 (Part C)*, 139-179.
- Hsu, C.L., Heldman, D.R., Taylor, T.A., Kramer, H.L. (2003). Influence of Cooling Rate on Glass Transition Temperature of Sucrose Solutions and Rice Starch Gel. *Journal of Food Science*, 68(6), 1970-1975.
- Hu, X.Q., Yu, X., Chen, L.G. (2001). Studies of Chinese bayberry fruits on some physiological characters during the storage. *Journal of Zhejiang University (Agric. Life Sci.)*, 27, 179-192 (in Chinese).
- Hunter, J. J., & Bonnardot, V. (2011). Suitability of some climatic parameters for grapevine cultivation in South Africa, with focus on key physiological processes. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 32, 137–154.
- Hurtta, M., Pitkänen, I., Knuutinen, J. (2004). Melting behaviour of D-sucrose, D-glucose and D-fructose. *Carbohydrate Research*, 339(13), 2267-2273.
- Hutchinson, J.M. (1995). Physical aging of polymers. *Progress in Polymer Science*, 20, 703–760.
- Hyman, C., Labuza, T.P. (1998). Moisture migration in multidomain systems. *Trends in Food Science and Technology*, 9(2), 47-55.
- Ibach, A., Kind, M. (2007). Crystallization kinetics of amorphous lactose, whey permeate and whey powders. *Carbohydrate Research*, 342(10), 1357-1365.
- Ibarz, A., Gonzalez, C., Esplugas S. (1994). Rheology of clarified fruit juices. III: Orange juices. *Journal of Food Engineering*, 21(4), 485-494.
- Ibarz, A., Pagan, J., Miguelsanz, R. (1992). Rheology of clarified fruit juices. II: Blackcurrant juices. *Journal of Food Engineering*, 15(1), 63-73.
- Iglesias, H., Buera, M.P., Chirife, J. (1997). Water sorption isotherm of amorphous trehalose. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 75, 183-186.
- Iglesias, H.A., Schebor, C., Buera, M.P., Chirife, J. (2000). Sorption isotherm and calorimetric behavior of amorphous/ crystalline raffinose-water systems. *Journal of Food Science*, 65, 646-650.
- Igwe, I.O. (2004). The effects of temperature on the viscosity of vegetable oils in solution. *Industrial Crops and Products*, 19(2), 185-190.
- Imamura, K., Kinugawa, K., Kagotani, R., Nomura, M., Nakanishi, K. (2012). Impact of compression, physical aging, and freezing rate on the crystallization characteristics of an amorphous sugar matrix. *Journal of Food Engineering*, 112, 313-318.
- Imamura K., Kagotani R., Nomura M., Tanaka K., Kinugawa K., Nakanishi K. (2011) Influence of compression on water sorption, glass transition, and enthalpy relaxation behavior of freeze-dried amorphous sugar matrices. *International Journal of Pharmaceutics*, 408, 76–83
- Imamura, K., Nomura, M., Tanaka, K., Kataoka, N., Oshitani, J., Imanaka, H., Nakanishi K. (2010). Impacts of compression on crystallization behavior of freeze-dried amorphous sucrose. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 99 (7), 1452-1463.

- International Organization for Standardization, ISO 6658. (2005). Sensory analysis – Methodology- General guidance. Second Edition, Geneva (Switzerland).
- International Organization for Standardization, ISO 8586. (1993). Sensory analysis – General guidance for the selection, training and monitoring of assessors – Part 1: Selected assessors. Geneva (Switzerland).
- Izydorczyk, M. (2005). Understanding the Chemistry of Food Carbohydrates. In: *Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties and Applications*. Edited by Steve W. Cui. Taylor Francis Group, CRC Press.
- Jakubczyk, E., Ostrowska-Ligeza, E., Gonddek E. (2010). Moisture sorption characteristics and glass transition temperature of apple puree powder. *International Journal of Food Science and Technology*, 45, 2515-2523.
- Jay, J.M., Loessner, M.J., Golden, D.A. (2005). Intrinsic and Extrinsic Parameters of Foods that Affect Microbial Growth. In: Jay, J.M., Loessner, M.J., Golden, D.A. (Eds), *Modern Food Microbiology, 7th Edition*. New York: Springer Science Business Med Inc, 39-60.
- Jaya, S., Das, H. (2009). Glass transition and sticky point temperatures and stability/mobility diagram of fruit powders. *Food Bioprocess Technology*, 2, 89-95.
- Juszczak, L., Fortuna, T., 2006. Rheology of selected polish honeys. *Journal of Food Engineering*, 75, 43-49.
- Jenkins, D.J., Wolever, T.M., Taylor, R.H., Barker, H., Fielden, H., Baldwin, J.M., Bowling, A.C., Newman, H.C., Jenkins, A.L., Goff, D.V. (1981). Glycemic index of foods: a physiological basis for carbohydrate exchange. *American Journal of Clinical Nutrition*, 34, 362-366.
- Jouppila, K., Kansikas, J., Roos, Y.H. (1998)a. Crystallization and X-ray diffraction of crystals formed in water-plasticized amorphous lactose. *Biotechnology Progress*, 14, 347-350.
- Jouppila, K., Kansikas, J., Roos, Y.H. (1998)b. Factors affecting crystallization and crystallization kinetics in amorphous corn starch. *Carbohydrate Polymers*, 36, 143-149.
- Jouppila, K., Kansikas, J., Roos, Y.H. (1997). Glass transition, water plasticization, and lactose crystallization in skim milk powder. *Journal of Dairy Science*, 80, 3152-3160.
- Jouppila, K., Roos, Y.H. (1997)a. The physical state of amorphous corn starch and its impact on crystallization. *Carbohydrate Polymers*, 32, 95-104.
- Jouppila, K., Roos, Y. (1997)b. Water sorption isotherms of freeze-dried milk products: Applicability of linear and non-linear regression analysis in modelling. *International Journal of Food Science and Technology*, 77, 2907-2915.
- Jouppila, K., Roos, Y.H. (1994)a. Water sorption and time dependent phenomenon of milk powders. *Journal of Dairy Science*, 77(7), 1799-1807.
- Jouppila, K., Roos, Y.H. (1994)b. Glass transitions and crystallization in milk powders. *Journal of Dairy Science*, 77(7), 2907-2915.
- Kajiwara, K., Franks F. (1997). Crystalline and amorphous phases in the binary system water-raffinose. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93, 1779-1783.
- Kajuna, S.T.A.R., Bilanski, W.K., Mittal, G.S. (1997). Textural change of banana and plantain pulp during ripening. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 75, 244-250.

- Kalichevsky, M.T., Blanshard, J.M.V., Marsh, R.D.L. (1993). Applications of mechanical spectroscopy to the study of glassy biopolymers and related systems. In J. M. V. Blanshard, P. J. Lillford, *The Glassy State in Foods*. (pp. 133-156). Loughborough, UK: Nottingham University Press.
- Kalichevsky, M.T., Jaroszkiwicz, E.M., Blanshard, J.M.V. (1992). A study of the glass transition of amylopectin-sugar mixture. *Polymer*, *34*(2), 346-358.
- Kalichevsky, M., Blanshard, J.M.V. (1993). The effect of fructose and water on the glass transition of amylopectin. *Carbohydrate Polymers*, *20*, 107-113.
- Kaliora, A.C., Kountouri, A.M., Karathanos, V.T. (2009). Antioxidant properties of raisins. *Journal of Medicinal Food*, *12*, 1302-1309.
- Kaliora, A.C., Kountouri, A.M., Karathanos, V.T., Koumbi, L., Papadopoulos, N.G., Andrikopoulos, N.K. (2008). Effect of Greek Raisins (*Vitis Vinifera* L.) from different origins on gastric cancer cell growth. *Nutrition and Cancer*, *60*, 792-799.
- Kana, K., Kanellaki, M., Kouinis, J., Koutinas, A. A. (1988). Alcohol production from raisin extracts: Volatile by products. *Journal of Food Science*, *53*, 1723-1749.
- Kana, K., Kanellaki, M., Papadimitriou, A., Psarianos, C., Koutinas, A.A. (1989). Immobilization of *Saccharomyces cerevisiae* on γ -alumina pellets and its ethanol production in glucose and raisin extract fermentation. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, *68*, 213-215.
- Kanellos, P.T., Kaliora, A.C., Tentolouris N.K., Argiana, V., Perrea, D., Kalogeropoulos, N., Kountouri, A.M., Karathanos, V.T. (2014). A pilot, randomized controlled trial to examine the health outcomes of raisin consumption in patients with diabetes. *Nutrition*, *30*, 358-364.
- Kanellos, P.T., Kaliora, A.C., Gioxari, A., Christopoulou, G.O., Kalogeropoulos, N., Karathanos, V.T. (2013a). Absorption and Bioavailability of Antioxidant Phytochemicals and Increase of Serum Oxidation Resistance in Healthy Subjects Following Supplementation with Raisins. *Plant Foods Hum Nutr.*, *68*, 411-415.
- Kanellos, P.T., Kaliora, A.C., Liaskos, C., Tentolouris N.K., Perrea, D., Karathanos, V.T. (2013b). A Study of Glycemic Response to Corinthian Raisins in Healthy Subjects and in Type 2 Diabetes Mellitus Patients. *Plant Foods Hum Nutr.*, *68*, 145-148.
- Kantor, Z., Pitsi, G., Thoen, J. (1999). Glass transition temperature of honey as a function of water content as determined by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *47*, 2327-2330.
- Karadeniz, F., Durst, R.W., Wrolstad, R.E. (2000). Polyphenolic composition of raisins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *48*, 5343-5350.
- Karathanos, V.T. (1999). Determination of water content of dried fruits by drying kinetics. *Journal of Food Engineering*, *39*, 337-344.
- Karathanos, V., T., Kostaropoulos, A., E., Saravacos, G., D. (1995). Diffusion and equilibrium of water in dough/raisin mixtures. *Journal of Food Engineering*, *25*, 113-121.
- Karathanos, V.T., Kostaropoulos, A.E., Saravacos, G.D. (1994). Viscoelastic properties of raisins. *Journal of Food Engineering*, *23*, 481-490.
- Karkacier, M., Erbas, M., Uslu, M. K., & Aksu, M. (2003). Comparison of different extraction and detection methods for sugars using amino-bonded phase HPLC. *Journal of Chromatographic Science*, *41*, 331-333.

- Karmas, R., Buera, M.P., Karel, M. (1992). Effect of glasstransition on rates of nonenzymatic browning in food systems. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 40, 873-879.
- Kawakami, K., Miyoshi, K., Tamura, N., Yamaguchi, T., IdaY. (2006). Crystallization of sucrose glass under ambient conditions: evaluation of crystallization rate and unusual melting behavior of resultant crystals. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 95 (6), 1354-1363.
- Kaya, A., Gogus, F., Maskan, M. (2002). Moisture sorption isotherms of grape pestil and foamed grape pestil. *Nahrung/Food*, 46, 73-75.
- Kaymak-Ertekin, F., Gedik, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technology*, 37, 429-438.
- Kedward, C.J., MacNaughtan, W., Mitchell J.R. (2000)a. Crystallization kinetics of amorphous lactose as a function of moisture content using isothermal differential scanning calorimetry. *Journal of Food Science*, 65(2), 324-328.
- Kedward, C.J., MacNaughtan, W., Mitchell, J.R. (2000)b. Isothermal and non-isothermal crystallization in amorphous sucrose and lactose at low moisture contents. *Carbohydrate Research*, 329, 423-430.
- Kedward, C.J., MacNaughtan, W., Blanshard, J.M.V., Mitchell, J.R. (1998). Crystallization kinetics of lactose and sucrose based on isothermal differential scanning calorimetry. *Journal of Food Science*, 63, 192-197.
- Keshani, S., Chuah, A.L., Russly, A.R. (2012). Effect of temperature and concentration on rheological properties pomelo juice concentrates. *International Food Research Journal*, 19(2), 553-562.
- Khalloufi, S., El-Maslouhi, Y., Ratti C. (2000). Mathematical model for prediction of glass transition temperature of fruit powders. *Journal of Food Science*, 65, 842-848.
- Khondkar, D., Tester, R.F., Hudson, N., Karkalas, J., Morrow, J., (2007). Rheological behaviour of uncross-linked and cross-linked gelatinised waxy maize starch with pectin gels. *Food Hydrocolloids* 21(8), 1296-1301.
- Kiani, H., Sun D.W. (2011). Water crystallization and its importance to freezing of foods: A review. *Trends in Food Science Technology*, 22, 407-426.
- Kim, E.H.J., Corrigan, V.K., Wilson, A.J., Waters, I.R., Hedderley, D.I., Morgenstern, M.P. (2012). Fundamental fracture properties associated with sensory hardness of brittle solid foods. *Journal of Texture Studies*, 43, 49-62.
- Kim, Y., Hertzler, S.R., Byrne, H.K., Mattern C.O. (2008). Raisins are a low to moderate glycemic index food with a correspondingly low insulin index. *Nutrition Research*, 28, 304-308.
- Konopacka D., Jesionkowska K., Klewicki R., Bonazzi C. (2009). The effect of different osmotic agents on the sensory perception of osmo-treated dried fruit. *Journal of Horticultural Science Biotechnology*, Special Issue, 80-84.
- Kountouri, A.M., Gioxari, A., Karvela, E., Kaliora, A.C., Karvelas, M., Karathanos V.T. (2013). Chemopreventive properties of raisins originating from Greece in colon cancer cells. *Food and Function*, 4, 366-372.
- Koutinas, A.A., Gouroupis, C., Psarianos, C., Kaliafas, A., Kanellaki, M. (1991). Continuous potable alcohol production by immobilized *Saccharomyces cerevisiae* on mineral kissiris. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 30, 203-216.

- Koutinas, A.A., Kanellaki, M., Typas, M.A., Dramas C. (1986). Raisin A suitable raw material for ethanol production using *Zymomonas mobilis*. *Biotechnology Letters*, 8, 517-520.
- Krokida, M., Maroulis, Z., Saravacos, G., (2001). Rheological properties of fluid fruit and vegetable puree products: Compilation of literature data. *International Journal of Food Properties* 4(2), 179–200.
- Krokida, M.K., Kiranoudis, C.T., Maroulis, Z.B. (1999). Viscoelastic behavior of dehydrated products during rehydration. *Journal of Food Engineering*, 40, 269-277.
- Krokida, M.K., Maroulis, Z.B., Marinos –Kouris, D. (1998). Viscoelastic behavior of dehydrated carrot and potato. *Drying Technology*, 16, (3-5), 687-703.
- Kubola, J., Siriamornpun, S., & Meeso, N. (2011). Phytochemicals, vitamin C and sugar content of Thai wild fruits. *Food Chemistry*, 126, 972–981
- Kumar, P., Mishra, H.N. (2004). Storage stability of mango soy fortified yogurt powder in two different packaging materials, HDPP and ALP. *Journal of Food Engineering*, 65, 569-576.
- Labrousse, S., Roos, Y., Karel, M. (1992). Collapse and crystallization in amorphous matrices with encapsulated compounds. *Sciences des Aliments*, 12(4), 757-769.
- Labuza, T.P., Labuza, P.S. (2004). Influence of temperature and relative humidity on the physical states of cotton candy. *Journal of Food Processing Preservation*, 28, 274-287.
- Lai, H., Schmidt, S.J. (1990). Lactose crystallization in skim milk powder observed by hydrodynamic equilibria, scanning electron microscopy and ²H nuclear magnetic resonance. *Journal of Food Science*, 55(4), 994-999.
- Langrish, T.A.G. (2008). Assessing the rate of solid-phase crystallization for lactose: the effect of the difference between material and glass-transition temperatures. *Food Research International*, 41(6), 630-636.
- Laos, A.K., Kirs, B.E., Kikkas, C.A., Paalme, D.T. (2007). Crystallization of the supersaturated sucrose solutions in the presence of fructose, glucose and corn syrups. *Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6)*, Copenhagen, 16-20 September, 2007.
- Laun, J.H.M. (1984). Rheological Properties of aqueous polymer dispersions. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 123/124, 335-359.
- Lawless, H.T., Heymann, H. (2010). *Sensory Evaluation of Food: Principles and Practices*. Second Edition. Springer Science + Business Media, LLC, New York.
- Lazou, A., Krokida, M. (2010). Structural and textural characterization of corn-lentil extruded snacks. *Journal of Food Engineering*, 100, 392-408.
- Lazou, A.E., Michailidis, P., A., Thymi, S., Krokida, M., K., Bisharat, G., I. (2007). Structural properties of corn-legume based extrudates as a function of processing conditions and raw material characteristics. *International Journal of Food Properties*, 10, 721 - 738
- Le Meste, M., Champion, D., Roudaut, G., Blond, G., Simatos, D. (2002). Glass Transition and Food Technology: A Critical Appraisal. *Journal of Food Science*, 67(7), 2444-2458.
- Le Meste, M., Huang, V., Panama, J., Anderson, G., Lentz, R. (1992). Glass transition of bread. *CFW Res Am Assoc Cereal Chem*, 37 (3), 264-267.
- Le Meste, M., Roudaut, G., Davidou, S. (1996). Thermomechanical properties of glassy cereal foods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 47, 1361-1376.

- Lechuga-Ballesteros, D., Bakri, A., Miller, D.P. (2003). Microcalorimetric measurement of the interactions between water vapor and amorphous pharmaceutical solids. *Pharmacology Research*, 20, 308-318.
- Leinen, K.M., Labuza, T.P. (2006). Crystallization inhibition of an amorphous sucrose system using raffinose. *Journal of Zhejiang University-Science B*, 7(2), 85-89.
- Levenson, D.A., Hartel, R.W. (2005). Nucleation of amorphous sucrose–corn syrup mixtures. *Journal of Food Engineering*, 69, 9–15.
- Levi, G., Karel, M. (1995). The effect of phase transitions on release of n-propanol entrapped in carbohydrate glasses. *Journal of Food Engineering*, 24(1), 1-13.
- Lewicki, P., Spiess, W.L. (1995). Rheological properties of raisins: part 1. Compression test. *Journal of Food Engineering*, 24, 321-338.
- Li, B.W., Andrews, K.W., Pehrsson, P.R. (2002). Individual Sugars, Soluble, and Insoluble Dietary Fiber Contents of 70 High Consumption Foods. *Journal of food composition and analysis* 15, 715–723.
- Li, Y., Kloeppel, K.M., Hsieh F. (1998). Texture of glassy corn cakes as function of moisture content. *Journal of Food Science*, 63(5), 869-872.
- Lim, L.T., Tang, J., He, J. (1995). Moisture sorption characteristics of freeze dried blueberries. *Journal of Food Science*, 60, 810-814.
- Liu, Y., Bhandari, B., Zhou, W. (2006). Glass Transition and Enthalpy Relaxation of Amorphous Food Saccharides: A Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 5701-5717.
- Longinotti, M.P., Mazzobre, M.F., Buera, M.P., Corti, H.R. (2002). Effect of salts on the properties of aqueous sugar systems in relation to biomaterial stabilization. II. Sugar crystallization rate and electrical conductivity behavior. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 533-540.
- Lopez, E.C., Champion, D., Blond, G., Le Meste, M. (2005). Influence of dextran, pullulan, and gum arabic on the physical properties of frozen sucrose solution. *Carbohydrate Polymers*, 59, 83-91.
- Loss, C.R., Hotchkiss, J.H. (2002). Inhibition of microbial growth by low-pressure and ambient pressure gasses. In: Juneja VK, Sofos JN, editors. *Control of food-borne microorganisms*. New York: Marcel Dekker, 245-79. Forthcoming.
- Maceiras, R., Álvarez, E., Cancela, M.A. (2007). Rheological Properties of Fruit Purees: Effect of Cooking. *Journal of Food Engineering* 80(3), 763–769.
- Mahmutoglu, T., Emir, F., Saygi, Y.B. (1996). Sun/Solar drying of differently treated grapes and storage stability of dried grapes. *Journal of Food Engineering*, 29, 289-300.
- Maltini, E., Anese, M. (1995). Evaluation of viscosities of amorphous phases in partially frozen systems by WLF kinetics and glass transition temperatures. *Food Research International*, 28(4), 367-372.
- Marsh, R.D.L., Blanshard, J.M.V. (1988). The application of polymer crystal growth theory to the kinetics of formation of the B-amylose polymorph in a 50% wheat-starch gel. *Carbohydrate Polymers*, 9, 301-317.
- Martins, S.I.F.S., Jongen, W.M.F., Van Boekel, M.A.J.S. (2001). A review of Millard reaction in food and implications to kinetic modeling. *Food Science and Technology*, 11, 346-373.

- Marzec, A., Kowalska, H., Zadrozna, M.(2010). Analysis of instrumental and sensory texture attributes of microwave-convective dried apples. *Journal of Texture Studies*, 41, 417–439.
- Masamba, K.G., Mkandawire, M., Chiputula, J., Nyirenda, K.S. (2013). Evaluation of sensory quality attributes and extent of vitamin C degradation in dried pineapple, mango and banana fruit pieces pre –treated with sodium metabisulphite and lemon juice. *International Research Journal of Agricultural Science and Soil Science*, 3(3), 75-80.
- Maskan, M., Gogu, F. (2000). Effect of sugar on the rheological properties of sunflower oil-water emulsions. *Journal of Food Engineering*, 43, 173-177.
- Mateus, N., Machado, J. M., de Freitas, V. (2002). Development changes of anthocyanins in *Vitis Vinifera* grapes grown in the Douro Valley and concentration in respective wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 1689–1695.
- Mathlouthi, M., Benmessaoud, G., Roge, B. (2012). Role of water in the polymorphic transitions of small carbohydrates. *Food Chemistry*, 132, 1630-1637.
- Mathlouthi, M., Roge, B. (2003). Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. *Food Chemistry*, 82, 61-71.
- Matthews, R., Pehrsson, P., Farhat-Sabet, M. (1987). Sugar Content of Selected Foods: Individual and Total Sugars. Department of Agriculture Home Economics Research, United States, 39.
- Matveev, Y.I., Grinberg, V.Y., Tolstoguzov, V.B. (2000). The plasticizing effect of water on proteins, polysaccharides and their mixtures. Glassy state of biopolymers, food and seeds. *Food Hydrocolloids*, 14, 425-437.
- Mauer, L.J., Smith, D.E., Labuza, T.P. (2000). Effect of water content, temperature and storage on the glass transition, moisture sorption characteristics and stickiness of β -casein, *International Journal of Food Properties*, 3(2), 233-248.
- 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.
- 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., Buera, M.P., Chirife, J. (1997). Protective role of trehalose on thermal stability of lactase in relation to its glass and crystal forming properties and effect of delaying crystallization. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 30, 324-329.
- McCoy S., Won Chang J.W., McNamara K.T., Oliver H.F., Deering, A.J. (2015). Quality and safety attributes of afghan raisins before and after processing. *Food Science Nutrition*, 3(1): 56-64.
- McDonald, K. (1999). Predictive Food Microbiology for the Meat Industry: A Review. *International Journal of Food Microbiology*, 52, 1-27.
- McLeod, J., Paterson, A.H.J., Jones, J.R., Bronlund, J.E. (2011). Primary nucleation of alpha-lactose monohydrate: The effect of supersaturation and temperature. *International Dairy Journal*, 21(7), 455-461.
- McMeekin, T.A. (2007). Predictive microbiology: quantitative science delivering quantifiable to the meat industry and other food industries. *Meat Science*, 77, 17-27.

- McMeekin, T.A., Ross, T. (2002). Predictive microbiology: Providing a knowledge-based framework for change management. *International Journal of Food Microbiology*, 78, 133-153.
- Meilgaard, M.C., Civille, G.V., Carr B.T. (2007). *Sensory Evaluation Techniques*. (4th ed.). Taylor Francis Group. Boca Raton, FL.
- Miao, S., Roos, Y.H. (2005)a. Crystallization kinetics and X-ray diffraction of crystals formed in amorphous lactose, trehalose, and lactose/trehalose mixtures. *Journal of Food Science*, 70(5), 350-358.
- Miao, S., Roos, Y.H. (2005)b. Nonenzymatic browning kinetics in low moisture food systems as affected by matrix composition and crystallization. *Journal of Food Science*, 70(2), 69-77.
- Miller, D.P., Pablo, J.J., Corti, H. (1997). Thermophysical properties of trehalose and its concentrated aqueous solutions. *Pharmaceutical Research*, 14(5), 578-590.
- Miquelim, J.N., Alcantara, M.R., Lannes, S.C.S. (2011). Stability of fruit bases and chocolate fillings. *Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas*, 31(1), 270-276.
- Miquelim, J.N., Behrens, J., Lannes, S.C.S. (2008). Analysis of Brazilian consumer preferences of filled chocolate. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28, 493-497.
- Miura, K., Kimura N., Suzuki, H., Miyashita, Y., Nishio, Y. (1999). Thermal and viscoelastic properties of alginate/poly(vinyl alcohol) blends cross-linked with calcium tetraborate. *Carbohydrate Polymers*, 39, 139-144.
- Mizuno, A., Mitsuiki, M., Motoki, M. (1998). Effect of crystallinity on the glass transition temperature of starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 98-103.
- Mongi, R.J., Ndabikunze, B., Chove, B., Wicklund, T. (2013). Descriptive Sensory Analysis, Consumer Liking and Preference Mapping for Solar Dried Mango cv Dodo. *Food Science and Quality Management*, 16, 16-23.
- Moraga, G., Martinez-Navarrete, N., Chiralt, A. (2006). Water sorption isotherms and phase transitions in kiwifruit. *Journal of Food Engineering*, 72, 147-156.
- Moraga, G., Talens, P., Moraga, M.J., Martinez-Navarrete, N. (2011). Implication of water activity and glass transition on the mechanical and optical properties of freeze-dried apple and banan slices. *Journal of Food Engineering*, 106, 212-219.
- Moreau, D.L., Rosenberg, M. (1996). Oxidative stability of anhydrous milkfat encapsulated in whey proteins. *Journal of Food Science*, 61(1), 39-43.
- Mossel, B., Bhandari, B., D'Arcy, B., Caffin N. (2000). Arrhenius model to predict rheological behavior in some Australian honeys. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 33, 545-552.
- Mossel, D.A.A., Corry, J.E.L., Struijk, C.B., Baird, R.M. (1995). *Essentials of the microbiology of foods: a textbook for advanced studies*. Chichester (England): John Wiley and Sons.
- Mrad, N. D., Bonazzi, C., Boudhrioua, N., Kechaou, N., Courtois, F. (2012). Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots. *Journal of Food Engineering*, 111, 403-411.
- Mullin, J.W. (2001). *Crystallization* 4th ed. Reed Educational and Professional Publishing Ltd.
- Muramatsu, N., Takahara, T., Kojima, K. (1996). Relationship between texture and cell wall polysaccharides of fruit flesh in various species of citrus. *Hortscience* 31, 114-116.

- Murray, J.M., Baxter, I.A. (2003). Food Acceptability and Sensory Evaluation. *In: Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, 5130-5136.
- Murray, J.M., Delahunty, C.M., Baxter, I.A. (2001). Descriptive sensory analysis: past, present and future. *Food Research International*, 34, 461-471.
- Myhara, M.R., Taylor, M.S., Slominski, B.A., Al-Bulushi, I. (1998). Moisture sorption isotherms and composition of Omani dates. *Journal of Food Engineering*, 37, 471-479.
- Nadulski, R., Grochowicz, J. (2001). The influence of the measurement conditions on the TPA test of selected fruit. *Acta Horticulturae*, 562, 213-219.
- Nagi, H.P.S., Kaur, J., Dar, B.N., Sharma, S. (2012). Effect of storage period and packaging on the shelf life of cereal bran incorporated biscuits. *American Journal of Food Technology*, 7(5), 301-310.
- Nicholls, R.J., Appelqvist, I.A.M., Davies, A.P., Ingman, S.J., Lillford, P.J. (1995). Glass transitions and fracture behaviour of gluten and starches within the glassy state. *Cereal Science*, 21, 25-36.
- Nikolidaki, E.K., Chiou, A., Christea, M., Gkegka, A.P., Karvelas, M., Karathanos, V.T., (2017). Sun dried Corinthian currant (*Vitis Vinifera* L., var. *Apyrena*) simple sugar profile and macronutrient characterization. *Food Chemistry* 221, 365–372.
- Nindo, C.I., Tang, J., Powers, J.R., Takhar, P.S. (2007). Rheological properties of blueberry puree for processing applications. *LWT-Food Science and Technology*, 40, 292-299.
- Nisha, P., Singhal, R.S., Pandit, A.B. (2011). Kinetic modeling of colour degradation in tomato puree (*Lycopersicon esculentum* L.). *Food and Bioprocess Technology*, 4, 781-787.
- Novotny, M.A., Rikvold, P.A., Kolesik, M., Townsley, D.M., Ramos, R.A. (2000). Simulations of metastable decay in two- and three-dimensional models with microscopic physics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 274(1–3), 356-363.
- Ohashi, T., Yoshii, H., Furuta, T. (2007). Effect of drying methods on crystal transformation of trehalose. *Drying Technology*, 25(7–8), 1305-1311.
- Oraguzie, N., Alspach, P., Volz, R., Whitworth, C., Ranatunga, C., Weskett, R. (2009). Postharvest assessment of fruit quality parameters in apple using both instruments and an expert panel. *Postharvest Biology and Technology*, 52, 279-287.
- Ozilgen, S. (2011). Influence of chemical composition and environmental conditions on the textural properties of dried fruit bars. *Czech Journal of Food Science*, 29(5), 539-547.
- Pan, X.J., Tu, K. (2005). Comparison of texture properties of postharvested apples using texture profile analysis. *Transact. CSAE* 21, 166– 170 (in Chinese).
- Park, Y., Gerard, P.D., Drake, M.A. (2006). Impact of frozen storage on flavor of caprine milk cheeses. *Journal of Sensory Studies*, 21, 654-663.
- Park, L.S., Lee D.C. (1995). Synthesis of copoly(Ethylene Terephthalate/Imide)s and crystallization kinetics. *Polymer Engineering Science*, 35(20), 1629-1635.
- Parker, T.L., Wang, X.H., Pazmino, J., Engeseth, N.J. (2007). Antioxidant capacity and phenolic content of grapes, sun dried raisins golden raisins their effect on ex vivo serum antioxidant capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 8472-8477.
- Patel, B.P., Bellissimo, N., Luhovvyy, B., Bennett, L.J., Hurton, E., Painter, J.E., Anderson, G.H. (2011). A pre-meal raisin snack increases satiety and lowers cumulative food

- intake in normal weight children. *Applied Physiology, Nutrition, and Metabolism*, *38*, 382-389.
- Pathare, P.B., Opara, U.L., Al-Said, A.J. (2013). Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. *Food Bioprocess Technology*, *6*, 36-60.
- Patil, V.K., Chakrawar, V.R., Narwadkar, P.R., Schinde, G.S. (1995). Grape. In: D.K. Salunkhe S.S. Kadam (Eds), *Handbook of fruit science and technology*, pp.7-38, Marcel Dekker, New York.
- Patrignani M., Conforti P.A., Lupano C.E. (2014). The role of lipid oxidation on biscuit texture during storage. *International Journal of Food Science and Technology*, *49*, 1925–1931.
- Peleg, M. (2006a). Advanced quantitative microbiology for foods and biosystems: models for predicting growth and inactivation. Boca Ratón, FL, CRC, Taylor Francis Group.
- Peleg, M. (2006b). On fundamental issues in texture evaluation and texturization – A view. *Food Hydrocolloids*, *20*, 405-414.
- Peleg, M., Engel, R., Gonzalez-Martinez, C., Corradini, M. G. (2002). Non-Arrhenius and non-WLF kinetics in food systems. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *82*(12), 1346-1355.
- Pelegrine, D.H., Silva, F.C., Gasparetto, C.A. (2002). Rheological behavior of pineapple and mango pulps. *LWT-Food Science and Technology* *35*, 645–648.
- Pekyardimci, S., Ozilgen, M. (1994). Solubilization and Rheological Behaviour of raisin suspensions. *Process Biochemistry*, *29*(6), 465-473.
- Pereira, P.A.P., Pereira, A.G.T., Borges, S.V., Figueiredo, L.P., Valente W.A., Dias, M.V., Queiroz, F. (2011). Effect of different ingredients contents on physical, physicochemical and sensory properties of the creamy banana marmalade cv. 'nanica' (*Musa cavendishii*). *Revista do Instituto Adolfo Lutz* *70*(2), 180–184.
- Pereira, E.A., Brandão, E.M., Borges, S.V., Maia, M.C.A., (2008). Influence of concentration on the steady and oscillatory shear behavior of umbu pulp. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* *12*(1), 87–90
- Phisut, N., Rattanawedee, M., Aekkasak, K, (2013). Effect of osmotic dehydration process on the physical, chemical and sensory properties of osmo-dried cantaloupe. *International Food Research Journal*, *20*(1), 189-196.
- Piana, M.L., Oddo, L.P., Bentabol, A., Bruneau, E., Bogdanov, S., Declerck, C.G. (2004). Sensory analysis applied to honey: state of the art. *Apidologie*, *35*, 26-37.
- Piga A., Catzeddu P., Farris S., Roggio T., Sanguinetti A., Scano E. (2005). Texture evolution of "Amaretti" cookies during storage. *European Food Research and Technology*, *221*, 387–391.
- Piorkowska, E., Galeski, A., Haudin J.M. (2006).Critical assessment of overall crystallization kinetics theories and predictions. *Progress in Polymer Science*, *31*, 549-575.
- Pons, M., Fiszman, S.M. (1996). Instrumental texture profile analysis with particular reference to gelled systems. *Journal of Texture Studies*, *27*, 597-624.
- Prachayawarakorn, S., Sawangduanpen, S., Saynampheung, S., Poolpatarachewin, T., Soponronnarit, S., Nathakarakule, A. (2004). Kinetics of colour change during storage of dried garlic slices as affected by relative humidity and temperature. *Journal of Food Engineering*, *62*, 1-7.

- Puglisi, M.J., Vaishnav, U., Shrestha, S., Gonzalez, M.T., Wood, R.J., Volek, J.S., Fernandez, M.L. (2008). Raisins and additional walking have distinct effects on plasma lipids and inflammatory cytokines. *Lipids in Health and Disease*, 7-14.
- Quiazzane, S., Messnaoui, B., Abderafi, S., Wouters, J., Bounahmidi, T. (2008). Modeling of sucrose crystallization kinetics: The influence of glucose and fructose. *Journal of Crystal Growth*, 310, 3498-3503.
- Quintas, M., Brandao, T.R.S., Silva, C.L.M., Cunha, R.L. (2006). Rheology of supersaturated sucrose solutions. *Journal of Food Engineering*, 77(4), 844-852.
- Quirijns, E.J., van Boxtel, A.J.B., van Loon, W.K.P., van Straten, G. (2005). Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 85, 1805-1814.
- Rababah, T.M., Al-Mahasneh, M.A., Ereifej, K.I. (2006). Effect of chickpea, broad bean, or isolated soy protein additions on the physicochemical and sensory properties of biscuits. *Journal of Food Science* 71, S438-S442.
- Rahman, M.S., Kasapis, S., Al-Kharusi, N.S.Z., Al-Marhubi, I.M., Khan, A.J. (2007). Composition characterisation and thermal transition of date pits powders. *Journal of Food Engineering*.80, 1-10.
- Rahman, M.S., Al-Farsi, S.A. (2005). Instrumental texture profile analysis (TPA) of date flesh as a function of moisture content. *Journal of Food Engineering*, 66, 505-511.
- Rahman, M.S. (1999). Glass transition and other structural changes in foods. In: *Handbook of Food Preservation*; Rahman, M. S., Ed.; Dekker: New York, pp. 75-93.
- Rajiv, J., Indrani, D., Prabhasankar, P., Rao, G.V. (2012). Rheology, fatty acid profile and storage characteristics of cookies as influenced by flax seed (*Linum usitatissimum*). *Journal of Food Science and Technology* 49(5), 587–593.
- Ramos, R.A., Rikvold, P.A., Novotny, M.A. (1999). Test of the Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami picture of metastable decay in a model with microscopic dynamics. *Physical Review B*, 59(14), 9053-9069.
- Rao, M. A. (2005). Rheological Properties of Fluid Foods. In: Rao, M. A.; Rizvi, S. S. H.; Datta, A. K. *Engineering Properties of Foods*. Boca Raton: CRC Press, 3rd ed..
- Rao, M.A. (1999). *Rheology of Fluid and Semisolid Foods*, Aspen Publication, Gaithersburg, MD.
- Rao, M.A., Cooley, H.J., Vitali, A.A. (1984). Flow properties of concentrated juices at low temperatures. *Food Technology*, 38(3), 113-119.
- Rao, M.A., Steffe, J.F. (1992). Viscoelastic properties of foods. *Elsevier Applied Science*, 355-370, New York.
- Raudonus, J., Bernard, J., Jansen, H., Kowalczyk, J., Carle, R. (2000). Effect of oligomeric or polymeric additives on glass transition, viscosity and crystallization of amorphous isomalt. *Food Research International*, 33(1), 41-51.
- Razavi, S.M.A., Karazhiyan, H., 2012. Rheological and Textural Characteristics of Date Paste. *International Journal of Food Properties*, 15(2), 281–291.
- Razavi, S.M.A., Habibi Najafi, M.B., Alaei, Z. (2007). The time independent rheological properties of low fat sesame paste/date syrup blends as a function of fat substitutes and temperature. *Food Hydrocolloids*, 21, 198-202.
- Razavi, S.M.A., Karazhiyan, H. (2012). Rheological and textural characteristics of date paste. *International Journal of Food Properties*, 15(2), 281-291.

- Recondo, M.P., Elizalde, B.E., Buera, M.P. (2006). Modeling temperature dependence of honey viscosity and of related supersaturated model carbohydrate systems. *Journal of Food Engineering*, 77(1), 126-134.
- Ribeiro, C., Zimeri, J.E., Yildiz, E., Kokini J.L. (2003). Estimation of effective diffusivities and glass transition temperature of polydextrose as a function of moisture content. *Carbohydrate Polymers*, 51, 273-280.
- Richmond, W. (2002). Fudge manufacturing methods and formulas choice confections. *Manufacturing Confectioner*, 82, 69-91.
- Rivero-Cruz, J.F., Zhu, M., Kinghorn, A.D., Wua, C.D. (2008). Antimicrobial constituents of Thompson seedless raisins (*Vitis vinifera*) against selected oral pathogens. *Phytochemistry Letters*, 1, 151-154.
- Roberts, G.P., Barnes, H.A., Carew, P. (2001). Modelling the flow behavior of very shear-thinning liquids. *Chemical Engineering Science*, 56, 5617- 5623.
- Roe, K., Labuza, T.P. (2006). Transition and crystallization of amorphous trehalose-sucrose mixtures. *Journal of Food Properties*, 9, 1-18.
- Romero, S.M., Comerio, R.M., Larumbe, G., Ritieni, A., Vaamonde, G., Fernández, V. (2005). Toxigenic fungi isolated from dried vine fruits in Argentina. *International Journal of Food Microbiology*, 104, 43-49.
- Ronholt, S., Kirkensgaard, J.J.K., Pedersen, T.B., Mortensen, K., Knudsen, J.C. (2012). Polymorphism, microstructure and rheology of butter. Effects of cream heat treatment. *Food Chemistry*, 135, 1730-1739.
- Ronkart, S., Blecker, C., Fougny, C., Van Herck, J.C., Wouters, J., Paquot, M. (2006). Determination of physical changes of inulin related to sorption isotherms: An X-ray diffraction, modulated differential scanning calorimetry and environmental scanning electron microscopy study. *Carbohydrate Polymers*, 63, 210-217.
- Roos, Y. (2009). Solid and liquid states of lactose. In: P.L.H.McSweeney, P.F. Fox (Eds.), *Lactose, water, salts and minor constituent*. New York: Springer, pp.17-33.
- Roos, Y.H. (2003). Thermal analysis, state transitions and food quality. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71, 197-203.
- Roos, Y.H. (1997). Role of water in phase-transition phenomena in foods. In: *Phase/state transitions in foods—Chemical, structural, and rheological changes*, Rao MA, Hartel RW, editors. New York: Marcel Dekker Inc.
- Roos, Y. (1995)a. Phase Transitions in Foods. Taylor SL, editor. 1st ed. San Diego: Academic Press, U.K.
- Roos, Y. (1995)b. Characterization of food polymers using state diagram. *Journal of Food Engineering*, 24(3), 339-360.
- Roos, Y.H. (1995)c. Glass transition –related physicochemical changes in foods. *Food Technology*, October, 97-102.
- Roos, Y. (1993)a. Melting and glass transition of low molecular weight carbohydrates. *Carbohydrate Research*, 238, 39-48.
- Roos, Y.H. (1993)b. Water activity and physical state effects on amorphous food stability. *Journal of Food Processing and Preservation*, 16(6), 433-447.
- Roos, Y.H., Himberg, M.-J. (1994). Nonenzymatic browning behavior, as related to glass transition, of a food model at chilling temperatures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 893-898.

- Roos, Y., Jouppila, K., Zielasko, B. (1996). Non-enzymatic browning-induced water plastification. Glass transition temperature depression and reaction kinetics determination using DSC. *Journal of Thermal Analysis*, 47, 1437-1450.
- Roos, Y.H., Karel, M. (1992). Crystallisation of amorphous lactose. *Journal of Food Science*, 57, 775-777.
- Roos, Y., Karel, M. (1991)a. Phase transitions of mixtures of amorphous polysaccharides and sugars. *Biotechnology Progress*, 7, 49-53.
- Roos Y., Karel M. (1991)b. Plasticizing effect of water on thermal behaviour and crystallization of amorphous food models. *Journal of Food Science*, 56(1), 38-43.
- Roos, Y., Karel M. (1991)c. Water and molecular weight effects on glass transitions in amorphous carbohydrates and carbohydrate solutions. *Journal of Food Science*, 56(6), 1676-1681.
- Roos, Y.H., Karel, M. (1990). Differential scanning calorimetry study of phase transitions affecting the quality of dehydrated materials. *Biotechnology Progress*, 6(2), 159-163.
- Roos, Y.H., Karel, M., Labuza, T.P., Levine, H., Mathlouthi, M., Reid, D., Shalaev, E., Slade, L. (2013). Melting and crystallization of sugars in high-solids systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(13), 3167-3178.
- Rosalina, I., Bhattacharya, M. (2002). Dynamic rheological measurements and analysis of starch gels. *Carbohydrate Polymers*, 48, 191-202.
- Roudaut, G., Dacremont, C., Le Meste, M. (1998). Influence of water on the crispness of cereal based foods: acoustic, mechanical and sensory studies. *Journal of Texture Studies*, 29, 199-213.
- Roulet, P., MacInnes, W.M., Würsch, P., Sanchez, R.M., Raemy, A. (1988). A comparative study of the retrogradation kinetics of gelatinised wheat starch in gel and powder form using X-rays, differential scanning calorimetry and dynamic mechanical analysis. *Food Hydrocolloids*, 2, 381-396.
- Sabanis, D., Tzia, C., Papadakis, S. (2008). Effect of different raisin juice preparations on selected properties of gluten-free bread. *Food and Bioprocess Technology*, 1, 374-383.
- Sadasivam S., Manickam A. (1996) *Biochemical Methods*. 2nd edition. Publisher New Age International Ltd. pp10-27.
- Saeed, M.S., Alghalibi, A., Abdul-Rahman, M.S. (2004). Mycoflora and mycotoxin contamination of some dried fruits in Yemen republic. *Ass. Univ. Bull. Environ. Res.*, 7(2), 19-27.
- Sagdic, O., Toker, O.S., Polat, B., Arici, M., Yilmaz, M.T., (2015). Bioactive and rheological properties of rose hip marmalade. *Journal of Food Science and Technology* 52(10), 6465–6474.
- Saleki-Gerhardt, A., Stowell, J.G., Byrn, S.R., Zografi, G. (1995). Hydration and dehydration of crystalline and amorphous forms of raffinose. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 84, 318-323.
- Saleki-Gerhardt, A., Zografi G. (1994). Non-isothermal and isothermal crystallization of sucrose from the amorphous state. *Pharmaceutical Research*, 11(8), 1166-1173.
- Sampaio, R.M., Marcos, S.K., Moraes, I.C.F., Perez, V.H. (2009). Moisture adsorption behavior of biscuits formulated using wheat, oatmeal and passion fruit flour. *Journal of Food Processing and Preservation*, 33, 105-113.

- Samuhasaneetoo, S., Chaiseri, S., Farhat, I.A., Sajjaanaanantakul, T., Rungnaphar, P. (2004). Application of the “Dual Sorption” Model for water adsorption of maltodextrin various DE. *Kasetsart Journal of Natural Science*, 38,515-522.
- Sánchez, C., Blanco, D., Oria, R., Sánchez-Gimeno, A.C., (2009). White guava fruit and purees: Textural and rheological properties and effect of the temperature. *Journal of Texture Studies*, 40, 334–345.
- Sánchez, M.C., Valencia, C., Gallegos, C., Ciruelos, A., Latorre, A., (2002). Influence of processing on rheological properties of tomato paste. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 990–997.
- Sandoval, A.J., Nunez, M., Muller, A.J., Valle, G.D., Lourdin, D. (2009). Glass transition temperatures of a ready to eat breakfast cereal formulation and its main components determined by DCS and DMTA. *Carbohydrate Polymers*, 76, 528-534.
- Saravacos, G., D., Tsiourvas, D.,A., Tsami, E. (1986). Effect of temperature on the water adsorption isotherms of sultana raisins. *Journal of Food Science*, 51, 381-383.
- Sato, A.C.K., Cunha, R.L. (2009). Effect of particle size on rheological properties of jaboticaba pulp. *Journal of Food Engineering*, 91(4), 566-570.
- Schaller-Povolny, L.A., Smith, D.E., Labuza, T.P. (2000). Effect of water content and molecular weight on the moisture isotherms and glass transition properties of inulin. *International Journal of Food Properties*, 3, 173-192.
- Schaller, E.J. (1997). Latex Rheology in emulsion polymerization and emulsion polymers, Ed.Lovell P.A., El-Aasser M.S., Wiley-Interscience.
- Schebor, C., Moreno, S., Chirife, J., Buera, P. (2002). Propiedades térmicas y de sorción de agua en azúcares involucrados en la estabilidad de semillas deshidratadas. Efecto de la presencia de proteínas. *In IX Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de Alimentos*. Buenos Aires, Argentina, 7-9 August. Book of Abstracts.
- Schenz, T.W. (1995). Glass transitions and product stability: an overview. *Food Hydrocolloids*, 9(4), 307-315.
- Schmidt, S.J. (2004). Water and solids mobility in foods. *Advances in Food and Nutrition Research*, 48, 1-101.
- Schmidt, S.J., Lammert, A.M. (1996). Physical aging of maltose glasses. *Journal of Food Science*, 61(5), 870-875.
- Sehnofa, S., Straumite, E., Sabovics, M., Klava, D., Galoburda, R., Rakcejeva, T. (2015). The effect of packaging type on quality of cereal muesli during storage. *Agronomy Research*, 13(4), 1064-1073.
- Selvamuthukumar, M., Khanum, F. (2015). Effect of Modified Atmospheric Packaging on Physicochemical, Sensory and Microbiological Properties of Spray-Dried Seabuckthorn Fruit Juice Powder Stored in Metallized Polyester Pouch at Room Temperature. *Journal of Food Processing and Preservation*, 39(3), 231-238.
- Senoussi, A., Dumoulin, E.D., Berk, Z. (1995). Retention of diacetyl in milk during spray-drying and storage. *Journal of Food Science*, 60(5), 894-905.
- Seo, J-A, Oh, J., Kim, H.K., Hwang, Y.H. (2005). Study of Glass Transition Temperatures in Sugar Mixtures. *Journal of the Korean Physical Society*, 46(3), 606-609.
- Seo, J.-A., Kim, S.J., Oh, J., Kim, H.K., Hwang, Y.-H. (2004). Brillouin Scattering and DSC Studies of Glass Transition Temperatures of Glucose-Water Mixtures. *Journal of the Korean Physical Society*, 44(3), 523-526.

- Seow, C.C., Thevamaralar, K. (1988). Problems associated with traditional Malaysian starch-based intermediate moisture foods. *In: C. C. Seow (Ed.), Food preservation by moisture control*, pp. 232–252). London: Elsevier Applied Science.
- Shamblin, S.L., Huang, E.Y., Zografis, G. (1996). The effects of co-lyophilized polymeric additives on the glass transition temperature and crystallization of amorphous sucrose. *Journal of Thermal Analysis*, 47, 1567-1579.
- Sharma S., Chandra P., Mishra C., Kakkar P. (2008). Microbiological Quality and Organochlorine Pesticide Residue in Commercially Available Ready-To-Eat Raisins. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 81:387–392.
- Sharma K., D., Kumar R., Kaushal, B.,B.,L. (2000). Effect of Packaging on Quality and Shelf-life of Osmo-air Dried Apricot. *Journal of Scientific Industrial Research*, 59:949-954.
- Shi, Y., Liang, B., Hartel, R.W. (1990). Crystallization kinetics of alpha-lactose monohydrate in a continuous cooling crystallizer. *Journal of Food Science*, 55(3), 817-820.
- Shimada, Y., Roos, Y., Karel, M. (1991). Oxidation of methyl linoleate encapsulated in amorphous lactose-based food model. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39, 637-641.
- Shrestha, A.K., Howes, T., Adhikari, B.P., Bhandari, B.R. (2007). Water sorption and glass transition properties of spray dried lactose hydrolysed skim milk powder. *LWT-Food Science and Technology*, 40, 1593–1600.
- Shrestha, A.K., Adhikari, B., Howes, T., Bhandari, B. (2006). Glass transition and moisture sorption behaviour of skim milk powder with various lactose contents. *In: Proceeding of the Australian Institute of Food Science and Technology convention* (p. 60) Adelaide, July 9-13, 2006.
- Simal, S., Rossello, C., Sanchez, E., Canellas, J. (1996). Quality of raisins treated and stored under different conditions. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 44, 3297-3302.
- Simsek, A., Artıkb, N., & Baspınar, E. (2004). Detection of raisin concentrate (Pekmez) adulteration by regression analysis method. *Journal of Food Composition and Analysis*, 17, 155–163.
- Simuang, J., Chiewchan, N., Tansakul, A. (2004). Effects of fat content and temperature on the apparent viscosity of coconut milk. *Journal of Food Engineering*, 64(2), 193-197.
- Singh, T. K., Cadwallader, K. R. (2004). Ways of measuring shelf-life and spoilage. In Steele, R. (ed.), *Understanding and Measuring Shelf-life of Food*. Cambridge. Woodhead Publishing.
- Slade, L., Levine, H. (1993). Glass transition and water-food structure interactions. *In: Taylor L., Kinsella J.F., editors. Advances in nutrition and food research*. San Diego:Academic Press, 103-269.
- Slade, L., Levine, H. (1991). Beyond water activity: recent advantages based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 30, 115-360.
- Slatnar, A., Klancar, U., Stampar, F., & Veberic, R. (2011). Effect of drying of figs (*Ficus carica* L.) on the contents of sugars, organic acids, and phenolic compounds. *J. Agric. Food Chemistry*, 59,11696–11702.

- Sobhan, M.,M., Ahmmed, R., Mazumder, Md. N., I., Alim, Md. A. (2014). Evaluation of quality of biscuits prepared from wheat flour and cassava flour. *International Journal of Natural and Social Sciences*, 1, 12-20.
- Soliva-Fortuny, R.C., Lluch, M.A., Quiles, A., Grigelmo-Miguel, N., Martin-Belloso, O. (2003). Evaluation of textural properties and microstructure during storage of minimally processed apples. *Journal of Food Science*, 68, 312-317.
- Sopade, P.A., Halley, P.J., Bhandari, B., D'Arcy, B., Doebler C., Caffin, N. (2002). Application of the Willam–Landel–Ferry model to the viscosity-temperature relationship of Australian honeys. *Journal of Food Engineering*, 56, 67-75.
- Speiciene, V., Leskauskaite, D., Viskelis, P., Rubinskiene, M., 2008. Rheological properties of currant purees and jams: Effect of composition and method of proceeding. *Journal of Food, Agriculture Environment* 6 (34), 162–166.
- Sperling, L.H. (1992). *Introduction to Physical Polymer Science*. New York, John Wiley Sons, 224-295.
- Spiller, G.A., Spiller, M. (1992). Correlation of transit time to a critical fecal weight (CFW) and to substances associated with dietary fiber. *In: Handbook of Dietary Fiber in Human Nutrition (Spiller GA, ed.)*, RC Press, Boca Raton, FL.
- Steffe, J.F. (1996). *Rheological methods in food process engineering*. Second edition. Freeman Press, 2807 Still Valley Dr. East Lansing, USA.
- Stone, H., Bleibaum, R.N., Thomas, H.A. (2012). *Sensory evaluation Practices*, Fourth Edition. *Food Science and Technology*. International Series, Elsevier Inc.
- Stone, H., Sidel, J.L. (1985). *Sensory evaluation practices*, Academic Press, San Diego.
- Sturm K., Koron D., Stamper F. (2003). The composition of fruit of different strawberry varieties depending on maturity stage. *Food Chemistry*. 83, 417-422.
- Syamaladevi, R.M., Sablani, S.S., Tang, J., Powers, J., Swanson, B.G. (2009). State diagram and water adsorption isotherm of raspberry (*Rubus idaeus*). *Journal of Food Engineering*, 91(3), 460-467.
- Sworn, G., Kasapis, S. (1998). Effect on conformation and molecular weight of cosolute on the mechanical properties of gellan gum gels. *Food Hydrocolloids*, 12, 283–290.
- Szczesniak, A.S. (2002). Texture is a sensory property. *Food Quality and Preference*, 13, 215-225.
- Tadesse, T.F., Abera, S., Worku, S. (2015). Nutritional and Sensory Properties of Solar-Dried Carrot Slices as Affected by Blanching and Osmotic Pre-Treatments. *International Journal of Food Science and Nutrition Engineering*, 5(1), 24-32.
- Taghizadeh, M., Razavi, S.M.A. (2009). Modeling the time-independent rheological behavior of pistachio butter. *International Journal of Food Properties*, 12(2), 331-340.
- Tai, C.Y., Tai, C., Chang, M. (2009). Effect of interfacial supersaturation on secondary nucleation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40, 439-442.
- Tarr, C.R., Clingeffer, P.R. (2005). Use of an oxygen absorber for disinfestations of consumer packages of dried vine fruit and its effect on fruit color. *Journal of Stored Products Research*, 41, 77-89.
- Taoukis, P. S, Skiadi, O. (1988). Shelf life prediction modelling of packaged dehydrated foods for dynamic temperature and relative humidity storage conditions. *Food Quality Modelling*. 31-39

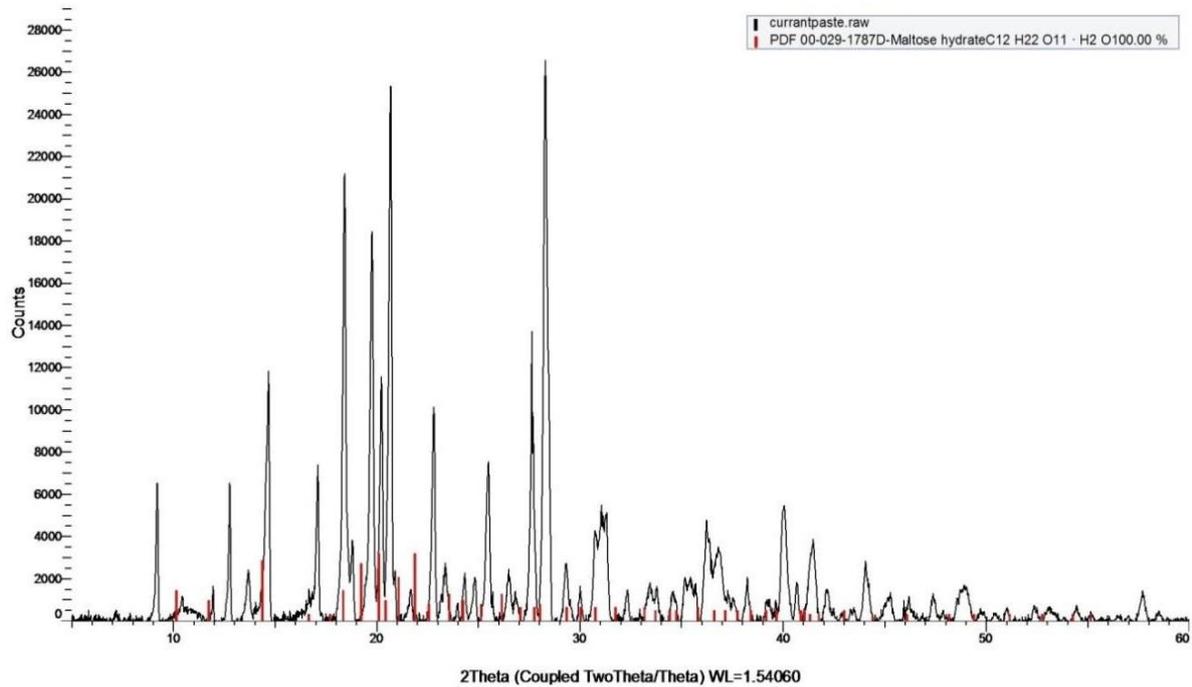
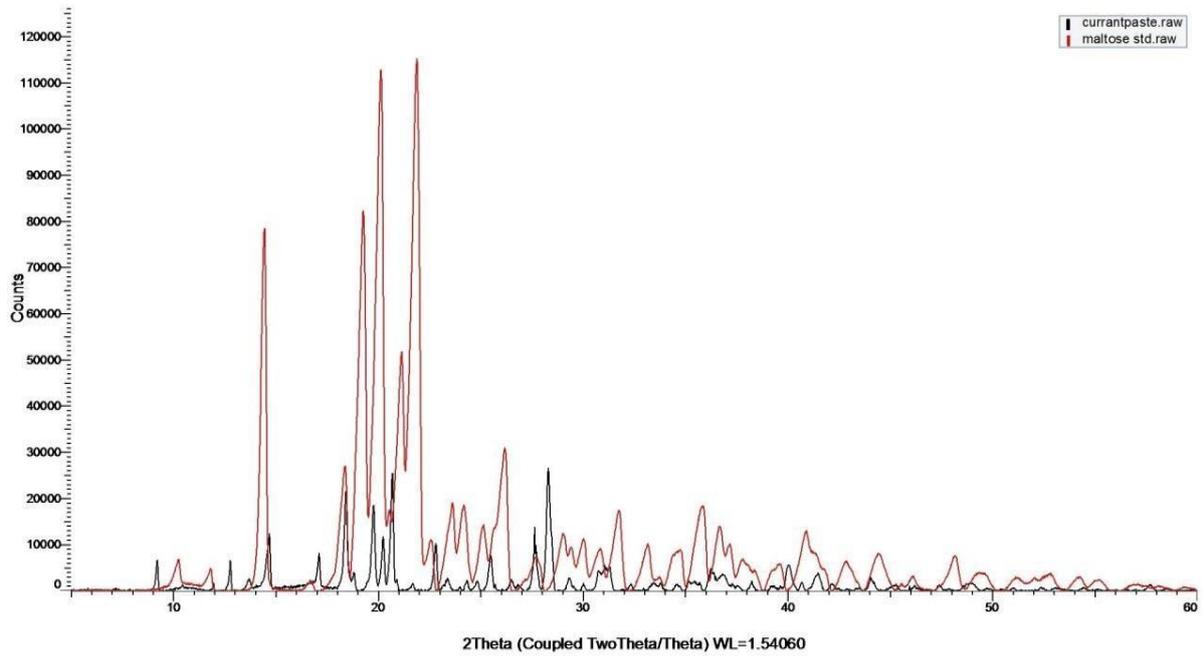
- Taverniers, I., De Loose, M., & Van Bockstaele, E. (2004). Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *Trends in Analytical Chemistry*, 23, 535–552.
- Telis, V.R.N., Martinez-Navarrete, N. (2009). Collapse and color changes in grapefruit juice powder as affected by water activity, glass transition, and addition of carbohydrate polymers. *Food Biophysics*, 4, 83-93.
- Telis, V.R.N., Sobral, P.J.A. (2002). Glass transitions for freeze-dried and air-dried tomato. *Food Research International*, 35, 435-443.
- Telis, V.R.N., Sobral, P.J.A. (2001). Glass transitions and state diagram for freeze-dried pineapple. *LWT – Food Science and Technology*, 34(4), 199-205.
- Telis-Romero, J., Guizzo-Silva, L.K., Telis, V.R.N. (2003). Rheological Properties of Rehydrated Papaya. *Brazilian Journal of Food Technology*, 6(2), 221-227.
- Thalij, K.M., Hajeej, J.M., Mohammed, J.M. (2015). Study the occurrence of aflatoxins in some crops and dry fruits in Iraqi markets. *Journal of Natural Sciences Research*, 5(11), 22-26.
- Todinov, M.T. (2000). On some limitations of the Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov equation. *Acta Materialia*, 48, 4217-4224.
- Togrul, H., Arslan, N. (2004). Mathematical model for prediction of apparent viscosity of molasses. *Journal of Food Engineering*, 62(3), 281-289.
- Togrul, H., Arslan, N. (2003). Flow properties of sugar beet pulp cellulose and intrinsic viscosity–molecular weight relationship. *Carbohydrate Polymers*, 54(1), 63-71.
- Torres, D.P.M., Bastos, M., Goncalves, M.P., Teixeira, J.A., Rodrigues, L.R. (2011). Water sorption and plasticization of an amorphous galacto-oligosaccharide mixture. *Carbohydrate Polymers*, 83, 831-835.
- Trad, M., Gaaliche, B., Renard, C. M. G. C., & Mars, M. (2013). Inter- and intra-tree variability in quality of figs. Influence of altitude, leaf area and fruit position in the canopy. *Scientia Horticulturae*, 162, 49–54
- Usenik, V., Kastelec, D., Veberic, R., Stampar, F. (2008). Quality changes during ripening of plums (*Prunus domestica* L.). *Food Chemistry*. 111, 830–836.
- Uthumporn U., Woo W.L., Tajula A.Y., Fazilah A. (2014). Physico-chemical and nutritional evaluation of cookies with different levels of eggplant flour substitution. *CyTA – Journal of Food* 13, 220-226.
- Van Vliet, T., Primo-Martin, C. (2011). Interplay between product characteristics, oral physiology and texture perception of cellular brittle foods. *Journal of Texture Studies*, 42, 82-94.
- Valero, A., Carrasco, E., Garcia-Gimeno, R.M. (2012). Principles and Methodologies for the Determination of Shelf-Life in Foods. In book: *Trends in Vital Food and Control Engineering*. Editorial InTech (Croatia).
- Valero, A., Marn, S., Ramos, A.J., Sanchis, V. (2005). Ochratoxin A-producing species in grapes and sun-dried grapes and their relation to ecophysiological factors. *Letters in Applied Microbiology*, 4, 196-201.
- Van Boekel, M.A.J.S. (2008). Kinetic modeling of food quality: a critical review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 7, 144-158.
- Van Leeuwen, C., Tregoeat, O., Chone, X., Bois, B., Pernet, D., & Gaudillere, J. P. (2009). Vine water status is a key factor in grape ripening and vintage quality for red-

- Bordeaux wine. How can it be assessed for vineyard management purposes? *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 43, 121–134.
- Velez-Ruiz, J.F., Barbosa-Canovas, G.V. (1998). Rheological properties of concentrated milk as a function of concentration, temperature and storage time. *Journal of Food Engineering*, 35, 177-190.
- Velikov, V., Borick, S., Angell, C.A. (2001). The glass transition of water, based on hyperquenching experiments. *Science*, 294, 2335-2338.
- Venir, E., Maltini, E. (2013). Relevance of physical properties in the stability of plant-based food products. *Indian Journal of Experimental Biology*, 51, 895-904.
- Venir, E., Spaziani, M., Enrico Maltini, E., (2010). Crystallization in “Tarassaco” Italian honey studied by DSC. *Food Chemistry* 122, 410–415.
- Venir, E., Munari, M., Tonizzo, A., Maltini, E. (2007). Structure related changes during moistening of freeze dried apple tissue. *Journal of Food Engineering*, 81(1), 27-32.
- Vitali, A.A., Rao, M.A. (1984). Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: Effect of temperature and concentration. *Journal of Food Science*, 49(3), 882-888.
- Visser, R.A. (1982). Supersaturation of α -lactose in aqueous solutions in mutorotation equilibrium. *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 36(2), 89-101.
- Volmer, M. (1939). Kinetik der Phasenbildung. T.Steinköpfung, Leipzig and Dresden.
- Vuataz, G. (1988). Preservation of skim milk powders: role of water activity and temperature in lactose crystallization and lysine loss. In: Seow CC, editor. *Food preservation by moisture control*. London: Elsevier Applied Science Publishers, 73-101.
- Waheed, A., Rasool, G., Asghar, A. (2010) Effect of interesterified palm and cottonseed oil blends on cookie quality. *Agriculture and Biology Journal of North America*, 1(3), 402-406.
- Whorton, C. (1995). Factors influencing volatiles release from encapsulation matrices. In: S.J.Risch G.A. Reineccius (Eds.), *Encapsulation and controlled release of food ingredients*, pp. 135-141. ACS Symposium Series 590.
- Whorton, C., Reineccius, G.A. (1995). Evaluation of the mechanisms associated with the release of encapsulated flavour materials from maltodextrin matrices. In: S.J.Risch G.A. Reineccius (Eds.), *Encapsulation and controlled release of food ingredients*, pp. 142-159. ACS Symposium Series 590.
- Williams, M.L., Landel, R.F., Ferry, J.D. (1955). The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14), 3701-3707.
- Williamson, G., Carughi, A. (2010). Polyphenol content and health benefits of raisins. *Nutrition Research*, 30, 511–519.
- Witherspoon, B. (2000). Raisins to the rescue. *School Foodserv. Nutr.* 54, 60–63.
- Wright, J.M., Carunchia Whetstine, M.E., Miracle, R.E., Drake, M.A. (2006). Characterization of a cabbage off-flavor in whey protein isolate. *Journal of Food Science*, 71, C91–C96.
- Wrolstad, R.E. (2012). *Food Carbohydrate Chemistry*. John Wiley Sons, Inc. and Institute of Food Technologists, UK.
- Wu, T.X., Abbott, J.A., (2002). Firmness and force relaxation characteristics of tomatoes stored intact or as slices. *Postharvest. Biol. Technol.* 24, 59-68.

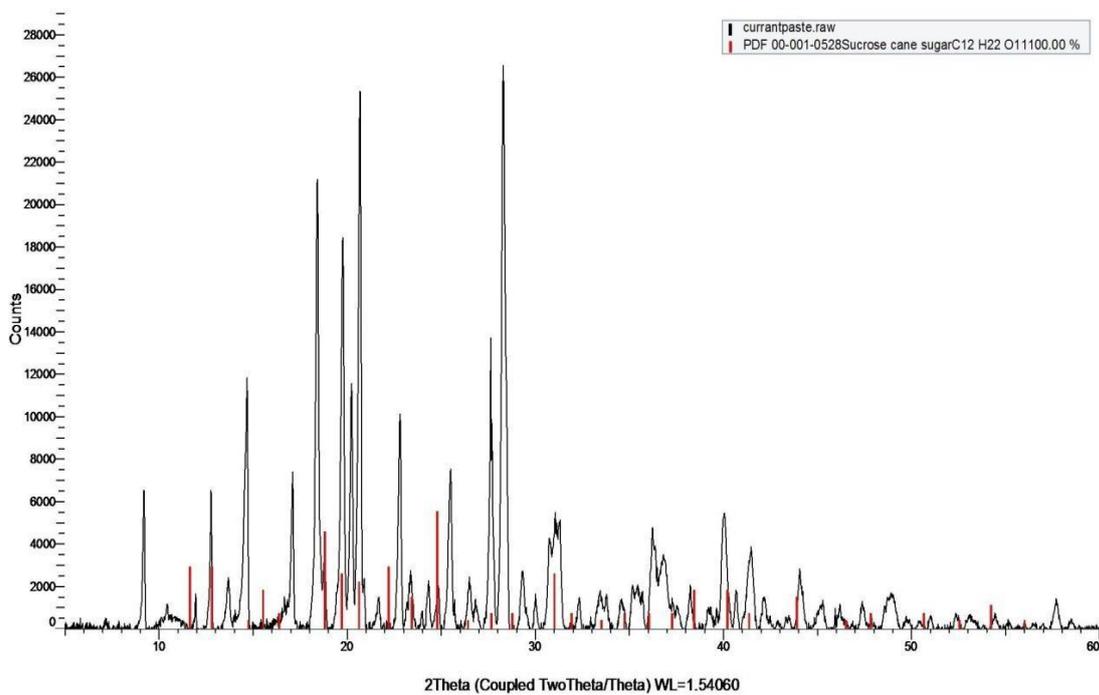
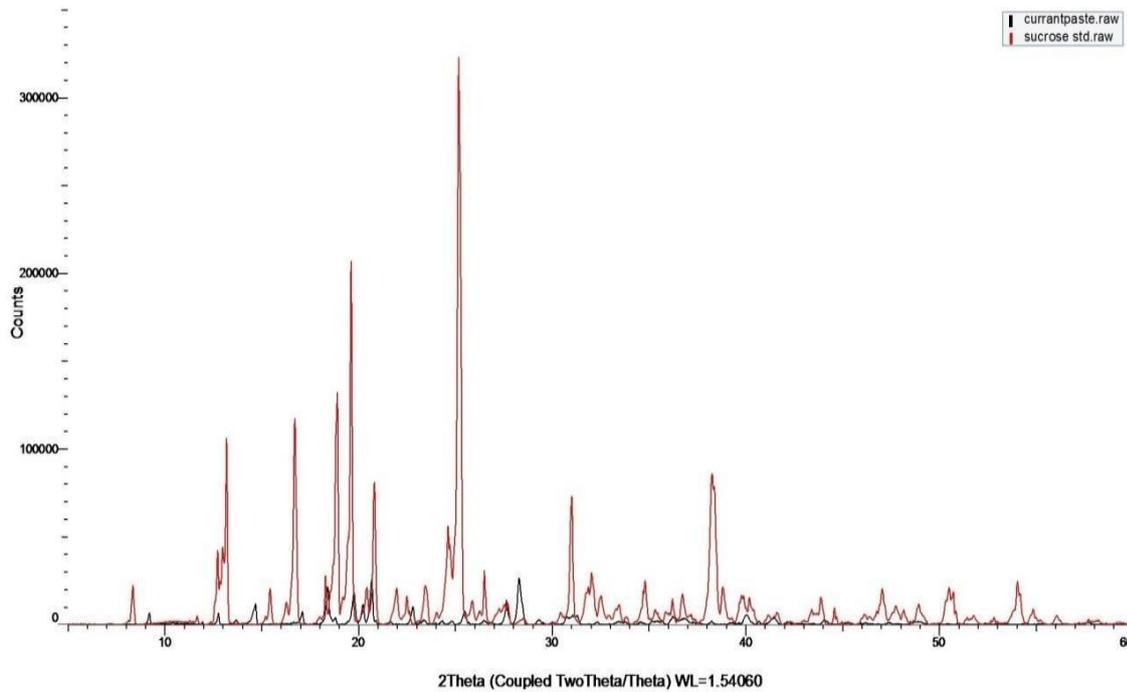
- Wu, D., Sun, D.W. (2013). Colour measurements by computer vision for food quality—a review. *Trends in Food Science Technology*, 29, 5-20.
- Wungtanagorn, R., Schmidt, S.J. (2001). Thermodynamic properties and kinetics of the physical ageing of amorphous glucose, fructose, and their mixture. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 65, 9-35.
- Yan, Z., Sousa-Gallagher, M. J., Oliveira, F.A.R. (2007). Mathematical modelling of the kinetic of quality deterioration of intermediate moisture content banana during storage. *Journal of Food Engineering* 84, 359-367.
- Yang, Z., Zheng, Y., Cao, S., Tang, S., Ma, S., Li, N. (2007). Effects of storage temperature on textural properties of Chinese bayberry fruit. *Journal of Texture Studies*, 38, 166-177
- Yeonsoo, K., Steven, R., Heidi, K., Craig, O. (2008). Raisins are a low to moderate glycemic index food with a correspondingly low insulin index. *Nutrition Research*, 28, 304-308.
- Young, N., Drake, M. A., Lopetcharat, K., McDaniel, M. (2004). Preference mapping of Cheddar cheeses. *Journal of Dairy Science*, 87, 11-19.
- Yu, L. (2001). Amorphous pharmaceutical solids: preparation, characterization, and stabilization. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 48, 27-42.
- Zaitoun, S., Ghzawi, A., Al-Malah, K.I.M., Abu-Jdayil, B. (2001). Rheological properties of selected light colored Jordanian honey. *International Journal of Food Properties*, 4, 139-148.
- Zheng, J., Kallio, H., Linderborg, K., & Yang, B. (2011). Sugars, sugar alcohols, fruit acids, and ascorbic acid in wild Chinese sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* ssp. *sinensis*) with special reference to influence of latitude and altitude. *Food Research International*, 44, 2018–2026.
- Zielinski, A. A. F., Braga, C. M., Demiate, I. M., Beltrame, F. L., Nogueira, A., & Wosiacki, G. (2014). Development and optimization of a HPLC-RI method for the determination of major sugars in apple juice and evaluation of the effect of the ripening stage. *Food Science and Technology (Campinas)*, 34, 38–43.
- Zimeri, J.E., Kokini, J.L. (2002). The effect of moisture content on the crystallinity and glass transition temperature of inulin. *Carbohydrate Polymers*, 48, 299-304.
- Zinedine, A., Juan, C., Molto, J.C., Idrissi, L., Man, J. (2007). Incidence of ochratoxin a in rice and dried fruits from Rabat and Sale area, Morocco. *Food Additives and Contaminants: Part A.*, 24(3), 285-291.
- Zhou, Y., Roos, Y.H. (2012). Stability and Plasticizing and Crystallization Effects of Vitamins in Amorphous Sugar Systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 1075-1083.
- Zhou, Y., Roos, Y.H. (2011). Characterization of carbohydrate-protein matrices for nutrient delivery. *Journal of Food Science*, 76(4), 368-376.
- Zogzas, N.P., Maroulis, Z.B., (1996). Effective moisture diffusivity estimation from drying data: A comparison between various methods of analysis. *Drying Technology* 14(7-8), 1543–1573.
- Zohri, A.A., Abdel-Gawad, K.M. (1993). Survey of mycoflora and mycotoxins of some dried fruits in Egypt. *Journal Basic Microbiology*, 4, 279-288.
- Λάζου Α. (2011). Μελέτη ιδιοτήτων τροφίμων εκβολής. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (διδακτορική διατριβή)
- Νταβίδης, Ξ. (1982). Ελληνική Αμπελολογία, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο, Αθήνα.

- Σάββα, Α. (2006). Επίδραση της επεξεργασίας στη διατήρηση των αντιοξειδωτικών λειτουργικών συστατικών της σταφίδας. Πτυχιακή εργασία. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Επιστήμης Διαιτολογίας-Διατροφής, Αθήνα.
- Σταύρακας, Δ. (1993). Σημειώσεις Αμπελογραφίας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο, Αθήνα.
- Young D.H., Πανεπιστημιακή Φυσική, Τόμος Β', Εκδόσεις Παπαζήση, 1994.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



Εικόνα Π.1: Φάσματα περίθλασης για τη σταφιδόπαστα και το πρότυπο διάλυμα μαλτόζης (α) και για τη σταφιδόπαστα και τη σύσταση της σε μαλτόζη (β).



Εικόνα Π.2: Φάσματα περίθλασης για τη σταφιδόπαστα και το πρότυπο διάλυμα σακχαρόζης (α) και για τη σταφιδόπαστα και τη σύσταση της σε σακχαρόζη (β).



Εικόνα Π.3: Προσθήκη πλαστικοποιητών και ανάμιξη με σταφίδα.



Εικόνα Π.4: Συλλογή δειγμάτων σταφίδας με πλαστικοποιητή.



Εικόνα Π.5: Παραγωγή αρτοσκευασμάτων (μισκότων) με βάση τη σταφιδόλαστα.



Εικόνα Π.6: Συσκευασία και αποθήκευση μπισκότων, με βάση τη σταφιδόπαστα.

Ερωτηματολόγιο οργανοληπτικής εξέτασης σταφιδόπασταςΔοκιμή: Δοκιμή Ποσοτική περιγραφικήΌνοματεπώνυμο:Ημερομηνία:

Οργανοληπτικά Χαρακτηριστικά		Δείγματα				
Εμφάνιση	Στυλνότητα					
	Υδαρής					
	Ελαττώματα (π.χ. διαχωρισμός φάσης)					
Χρώμα	Φωτεινότητα					
	Σκουρόχρωμο					
Υφή στο κουτάλι	Ελαστικότητα					
	Συνεκτικότητα					
Υφή στο στόμα	Σκληρότητα					
	Μασητικότητα					
	Συγκολλητικότητα					
	Αμώδης υφή (κοκκώδης)					
Οσμή	Αρωματική					
	Αλλοιωμένη					
	Άλλη					
Γεύση	Γλυκιά					
	Αλλοιωμένη					
	Άλλη (Ξινή, Στυφή, Πικρή κ.ά.)					
Άρωμα (οσμή /γεύση)	Αρωματικό					
	Αλλοιωμένο					
	Άλλο					
Μετάγευση						
Συνολική εκτίμηση						
Παρατηρήσεις:						

* Βαθμολογήστε τα δείγματα ως προς την ένταση του χαρακτηριστικού με κλίμακα 1-9 (1: μη αντιληπτό, 5: αντιληπτό, 9: υπέρμετρα αντιληπτό)

** Βαθμολογήστε τα δείγματα ως προς τη συνολική εκτίμηση με κλίμακα 1-9 (1: απαράδεκτο, 5: ούτε αρεστό ούτε μη αρεστό, 9: υπερβολικά αρεστό)

Βοηθητικό έντυπο οργανοληπτικού ελέγχου σταφιδόπαστας

Ορισμοί:

1. Ελαστικότητα

Ως ελαστικότητα ορίζεται η ικανότητα του δείγματος να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση (μη παραμορφωμένη) μετά την απομάκρυνση της εφαρμοζόμενης δύναμης παραμόρφωσης (πίεση με κουταλάκι).

2. Συνεκτικότητα

Ως συνεκτικότητα ορίζεται το μέγεθος της έκτασης της παραμόρφωσης που μπορεί να υποστεί το δείγμα κατά τη μάσηση, πριν υποστεί ρήξη στη δομή του (κόψιμο με κουταλάκι).

3. Σκληρότητα

Ως σκληρότητα ορίζεται η δύναμη που απαιτείται κατά το πρώτο δάγκωμα του δείγματος.

4. Μασητικότητα

Ως μασητικότητα ορίζεται το μέγεθος της προσπάθειας (ενέργειας) που καταβάλλεται προκειμένου να πολτοποιηθεί το δείγμα με τη μάσηση, πριν την κατάποση.

5. Συγκολλητικότητα

Ως συγκολλητικότητα ορίζεται το μέγεθος της προσπάθειας (ενέργειας) που απαιτείται για να ξεπεραστούν οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ της επιφάνειας του δείγματος και άλλων επιφανειών του στόματος με τα οποία το δείγμα έρχεται σε επαφή (π.χ. γλώσσα, δόντια, ουρανίσκος).

6. Κοκκώδης υφή (αμμώδης)

Ως κοκκώδης υφής ορίζεται το μέγεθος που χαρακτηρίζει την παρουσία οργανοληπτικά αντιληπτών μικρόκοκκων μέσα στη δομή του δείγματος.

Ερωτηματολόγιο οργανοληπτικής εξέτασης μπισκότων

Δοκιμή: Δοκιμή Ποσοτική περιγραφική

Όνοματεπώνυμο:

Ημερομηνία:

Οργανοληπτικά Χαρακτηριστικά		Δείγματα		
Εμφάνιση	Ομοιομορφία (σχήμα, επιφάνεια, ρωγμές) 1:ανομοιόμορφο- 9: ανομοιόμορφο			
Χρώμα	Ένταση χρώματος 1:ανοιχτό- 9: σκούρο			
Υφή στο στόμα	Ευθραυστότητα- δύναμη για κατάρρευση 1: εύθρυπτος – 9: εύθραυστο			
	Σκληρότητα-δύναμη σπασίματος 1:μαλακό- 9: σκληρό			
	Μασητικότητα- ενέργεια που καταβάλλεται μέχρι την κατάποση 1:μικρή- 9: μεγάλη			
	Συνεκτικότητα- βαθμός που η μάζα μένει ενωμένη 1: χαλαρή- 9:συνεκτική			
	Αμώδης υφή (κοκκώδης)- παρουσία μικρόκοκκων 1:καθόλου- 9:πολύ			
	Αίσθηση ελαίου στο στόμα 1:καμία- 9: έντονη			
Γεύση	Γλυκιά 1: καθόλου- 9: πολύ			
	Άλλη (πικρό, ξινό, αλμυρό) 1: καθόλου- 9: πολύ			
Άρωμα (οσμή/ γεύση)	Ταγγό 1: κανένα- 9:έντονο			
	Σταφίδας 1: κανένα- 9:έντονο			
	Άλλο..... 1:καθόλου- 9: πολύ			
Επίγευση 1:καμία- 9:έντονη				
Συνολική εκτίμηση 1: δεν μου αρέσει καθόλου- 9: μου αρέσει πάρα πολύ				