



**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

Διδακτορική Διατριβή

Μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών λεπτόκοκκων αλεσμάτων
δημητριακών. Εφαρμογή στην Τεχνολογία Τροφίμων με έμφαση σε προϊόντα
διατροφής

Αντώνιος Β. Δράκος

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:

Βασιλική Ευαγγελίου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΓΠΑ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

Βασιλική Ευαγγελίου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΓΠΑ

Ιωάννα Μαντάλα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΓΠΑ

Αδαμαντίνη Παρασκευοπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΑΠΘ

ΑΘΗΝΑ

2021

**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

Διδακτορική Διατριβή

Μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών λεπτόκοκκων αλεσμάτων
δημητριακών. Εφαρμογή στην Τεχνολογία Τροφίμων με έμφαση σε προϊόντα
διατροφής

“Study of the physicochemical characteristics of fine flours. Applications in
Food Technology with emphasis on food products”

Αντώνιος Β. Δράκος

Επταμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

Βασιλική Ευαγγελίου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΓΠΑ (επιβλέπουσα)

Ιωάννα Μαντάλα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΓΠΑ

Αδαμαντίνη Παρασκευοπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΑΠΘ

Αθηνά Λαζαρίδου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΑΠΘ

Βασίλειος Κιοσέογλου, Καθηγητής ΑΠΘ

Νικόλαος Στοφόρος, Καθηγητής ΓΠΑ

Πέτρος Ταραντίλης, Καθηγητής ΓΠΑ

Μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών λεπτόκοκκων αλεσμάτων δημητριακών. Εφαρμογή στην Τεχνολογία Τροφίμων με έμφαση σε προϊόντα διατροφής

*Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου
Εργαστήριο Χημείας και Ανάλυσης Τροφίμων*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ποιότητα ενός αλεύρου είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με το μέγεθος των σωματιδίων αφού αυτό επηρεάζει τις λειτουργικές του ιδιότητες. Καθώς η μείωση του μεγέθους των κόκκων αυξάνει την επιφάνεια ανά μονάδα όγκου, αυτό επιδρά τόσο στη σύσταση όσο και στις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των αλεύρων. Άλλη σημαντική παράμετρος για τις ιδιότητες ενός αλεύρου είναι και η βοτανική του προέλευση. Η παρούσα διατριβή μελετά άλευρα από κριθάρι και σίκαλη, εμπορικά καθώς και λεπτόκοκκα που προήλθαν από την άλεση των εμπορικών με πεπιεσμένο αέρα σε πίεση 8 bar και σε δυο διαφορετικές δυναμικότητες ροής πρώτης ύλης (90 και 70%) και άρα σε δυο διαφορετικούς ρυθμούς τροφοδοσίας (~4 και 1 kg/h). Έτσι, από το εμπορικό άλευρο κριθαριού Β προέκυψαν τα Β1 και Β2 και από το εμπορικό άλευρο σίκαλης R τα R1 και R2, με τα Β2 και R2 να είναι τα πιο λεπτόκοκκα.

Στο πρώτο ερευνητικό μέρος της διατριβής (Κεφάλαιο 3) μελετήθηκε η επίδραση του μειωμένου μεγέθους σωματιδίων στη σύσταση και σε αρκετές φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των αλεύρων από κριθάρι και σίκαλη. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι, με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων, η περιεκτικότητα σε υγρασία μειώθηκε ενώ η τέφρα αυξήθηκε. Όσον αφορά στην περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη, τα εμπορικά παρουσίασαν στατιστικά την ίδια περιεκτικότητα με τα πιο λεπτόκοκκα. Η άλεση με πεπιεσμένο αέρα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού του κατεστραμμένου αμύλου τόσο στα άλευρα σίκαλης όσο και σε αυτά του κριθαριού ενώ οδήγησε σε αύξηση του πορώδους και ελάττωση των πυκνοτήτων. Το προφίλ ικανότητας συγκράτησης διαλυτών, επίσης, επηρεάστηκε από την άλεση με πεπιεσμένο αέρα. Το άλευρο από κριθάρι ήταν πλουσιότερο σε φαινολικό περιεχόμενο και είχε μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα από αυτό της σίκαλης. Όσον αφορά στο χρώμα, τόσο τα άλευρα σίκαλης όσο και αυτά του κριθαριού, όταν υποβλήθηκαν σε άλεση με πεπιεσμένο αέρα, έγιναν πιο φωτεινά. Η ελάχιστη συγκέντρωση πηκτωματοποίησης για όλα τα άλευρα ήταν 16%. Οι πηκτές του αλεύρου κριθαριού ήταν ισχυρότερες, σταθερότερες και πιο ελαστικές από αυτές του αλεύρου σίκαλης.

Το δεύτερο μέρος της διατριβής (Κεφάλαιο 4) εστίασε στην παραλαβή πρωτεϊνών από άλευρα σίκαλης με διαφορετικό μέγεθος κόκκων αφού πρώτα προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες τόσο για τη διαλυτοποίηση όσο και για την καταβύθιση των πρωτεϊνών χρησιμοποιώντας ένα εμπορικό άλευρο σίκαλης (RC). Το άλευρο αυτό αρχικά διαλυτοποιήθηκε με ανάμιξη σε διαφορετικές αναλογίες με διαλύματα NaOH, HCl και απιονισμένο νερό. Το μεγαλύτερο ποσοστό εκχυλισμένης πρωτεΐνης (74,27%) αναφέρθηκε για αναλογία αλεύρου : NaOH (0,02 M) ίση με 1:14 (w/w). Μετά τη διαλυτοποίηση στις καθορισμένες βέλτιστες συνθήκες, η καταβύθιση πραγματοποιήθηκε σε διαφορετικές τιμές pH (3 έως 7). Η καλύτερη απόδοση με βάση την ανάκτηση πρωτεΐνης βρέθηκε σε pH = 5,5. Οι βέλτιστες συνθήκες ακολούθως εφαρμόστηκαν στα άλευρα σίκαλης R, R1 και R2 και είχαν ως αποτέλεσμα την επίτευξη μεγαλύτερου ποσοστού ανάκτησης πρωτεΐνης στα άλευρα R και R2. Καθώς θεωρείται πιθανός ο σχηματισμός συσσωματωμάτων, η διάρκεια

της διαδικασίας απομόνωσης καθώς και η διάρκεια και η ταχύτητα της φυγοκέντρωσης φαίνεται να είναι σημαντικές για την εξήγηση των ευρημάτων.

Τα μπισκότα είναι ένα έτοιμο προς κατανάλωση προϊόν διατροφής, με ευρεία κατανάλωση. Τα τελευταία χρόνια, οι καταναλωτές επιζητούν πιο υγιεινά τρόφιμα με αυξημένη θρεπτική αξία και λειτουργικότητα. Για την περίπτωση των μπισκότων αυτό επιτυγχάνεται με εμπλουτισμό σε πρωτεΐνες ή διαιτητικές ίνες, αντικατάσταση του λίπους και της ζάχαρης, αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας και βελτίωση των πρεβιοτικών χαρακτηριστικών. Το τρίτο και τέταρτο ερευνητικό μέρος της παρούσας διατριβής είχε ως αντικείμενο τη μελέτη μπισκότων που παρασκευάστηκαν με μίγματα αλεύρων (Κεφάλαιο 5) και μερική υποκατάσταση της ζάχαρης από ινουλίνη (Κεφάλαιο 6).

Πιο συγκεκριμένα, αρχικά παρασκευάστηκαν μπισκότα με μερική υποκατάσταση αλεύρου σίτου από αλεύρι κριθαριού ή σίκαλης σε ποσοστό 0, 10, 20, 30 και 40%. Χρησιμοποιήθηκαν τα άλευρα σίκαλης R, R1 και R2 και του κριθαριού B, B1, B2. Μελετήθηκαν οι διαστάσεις τους, το πορώδες, η πραγματική και η φαινόμενη πυκνότητα, το χρώμα, η υφή, το φαινολικό περιεχόμενο και η αντιοξειδωτική ικανότητα των μπισκότων και συγκρίθηκαν με αυτά των μπισκότων με 100% αλεύρι σίτου. Για τα περισσότερα από τα μίγματα αλεύρων, το επίπεδο υποκατάστασης δεν ήταν στατιστικά σημαντικό για το βάρος και την αναλογία απλώματος των μπισκότων. Τα μπισκότα με μίγματα αλεύρων ήταν πιο μαλακά και πιο σκούρα από το μπισκότο που περιείχε μόνο άλευρο σίτου (μπισκότο αναφοράς). Επιπλέον, η συνολική περιεκτικότητα σε φαινολικά και η αντιοξειδωτική τους δράση ήταν μεγαλύτερη. Μεταξύ των μπισκότων με μίγματα αλεύρων, τα μπισκότα που περιείχαν το άλευρο κριθαριού B2 με το μικρότερο μέγεθος κόκκων ήταν πιο σκληρά από αυτά με το εμπορικό αλεύρι (B). Επιπλέον, καθώς το αλεύρι σίκαλης είναι πιο σκούρο από τα άλευρα σίτου και κριθαριού, τα μπισκότα σίκαλης ήταν τα πιο σκούρα από όλα. Το πορώδες, η φαινόμενη και η πραγματική πυκνότητα επηρεάστηκαν από την κοκκομετρία των αλεύρων σίκαλης και κριθαριού.

Κατόπιν, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν μπισκότα με μερική υποκατάσταση της ζάχαρης από ινουλίνη (σε ποσοστό 0, 10, 20 και 30%) και του αλεύρου σίτου από άλευρο κριθαριού (σε ποσοστό 0, 10, 20, 30 και 40%)(Κεφάλαιο 6). Χρησιμοποιήθηκαν τα B και B1 άλευρα κριθαριού. Για όλα τα ποσοστά υποκατάστασης του αλεύρου σίτου, η αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας ινουλίνης οδήγησε σε αύξηση του βάρους και μείωση της αναλογίας απλώματος των μπισκότων. Τα μπισκότα ινουλίνης, για την ίδια σύνθεση αλεύρου, ήταν μαλακότερα από εκείνα χωρίς ινουλίνη, αλλά η συγκέντρωση ινουλίνης δεν ήταν στατιστικά σημαντική. Η ενσωμάτωση αλεύρου κριθαριού είχε ως αποτέλεσμα μειωμένη φωτεινότητα, που ήταν πιο εμφανής στην περίπτωση του λεπτόκοκκου αλεύρου κριθαριού. Η ινουλίνη επηρέασε, επίσης, την φωτεινότητα των μπισκότων. Το φαινολικό περιεχόμενο επηρεάστηκε από την παρουσία του αλεύρου κριθαριού, αλλά δεν ανιχνεύθηκε μια σαφής τάση της επίδρασης της ινουλίνης. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ υποκατάστασης από άλευρο κριθαριού, υποκατάστασης από ινουλίνη και κοκκομετρίας του αλεύρου κριθαριού ήταν στατιστικά σημαντικές για όλες τις ιδιότητες που μελετήθηκαν, δηλ. βάρος, αναλογία απλώματος, σκληρότητα, ολικό φαινολικό περιεχόμενο και χρώμα.

Στο πέμπτο και τελευταίο ερευνητικό μέρος (Κεφάλαιο 7), παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν μεμβράνες με άλευρο σίτου (W) και άλευρα σίκαλης (R, R1 και R2). Η γλυκερόλη χρησιμοποιήθηκε ως πλαστικοποιητής σε συγκεντρώσεις 0,5, 0,7 και 1 g/g αλεύρου. Μεμβράνες που περιείχαν μίγματα αλεύρων (50:50 w/w) παρουσία 0,7 g γλυκερόλης/g αλεύρου, επίσης, μελετήθηκαν. Αξιολογήθηκαν το χρώμα, η υγρασία, η

θολερότητα, η διαλυτότητα, το πάχος, το ιξώδες, η μικροδομή και οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι μεμβράνες ήταν ομοιογενείς. Η περιεχόμενη υγρασία, το πάχος, η θολερότητα και οι μηχανικές ιδιότητες συσχετίστηκαν με τη συγκέντρωση γλυκερόλης. Η κοκκομετρία του αλεύρου σίκαλης ήταν σημαντική για τις μηχανικές ιδιότητες. Οι μεμβράνες με άλευρο σίτου ήταν πιο φωτεινές και λιγότερο αδιαφανείς. Όλα τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία μεμβρανών παρουσίασαν ψευδοπλαστική συμπεριφορά. Το αλεύρι σίτου κυριάρχησε στις περισσότερες από τις ιδιότητες που μελετήθηκαν σε μεμβράνες με μίγματα αλεύρων. Οι μεμβράνες με άλευρα σίκαλης ήταν πιο αδιαφανείς, με σχετικά υψηλή διαλυτότητα και μεγαλύτερη μηχανική αντοχή.

Επιστημονική περιοχή: Επιστήμη Τροφίμων

Λέξεις κλειδιά: άλευρα, άλεση με πεπιεσμένο αέρα, κοκκομετρία, μπισκότα, εδώδιμες μεμβράνες, πρωτεΐνες

Study of the physicochemical characteristics of fine flours. Applications in Food Technology with emphasis on food products

*Department of Food Science and Human Nutrition
Laboratory of Food Chemistry & Analysis*

ABSTRACT

The quality of flour is inextricably linked to the particle size as this affects its functional properties. As the reduction in particle size increases the area per unit volume, this affects both the composition and the physicochemical and mechanical properties of the flours. Another important parameter for the properties of flour is its botanical origin. The present thesis studied barley and rye flours, both commercial and finer samples that were the result of jet milling the commercial flours with an air pressure of 8 bar at two vibration rates of feeder (90 and 70%) and thus, two different feed rates (~4 and ~1 kg/h). As a result, the commercial barley flour B gave flours B1 and B2 whereas the commercial rye flour R gave the flours R1 and R2. Flours B2 and R2 are the finer ones.

In the first experimental part of the present thesis the effect of reduced particle size on the composition and several physicochemical and mechanical properties of barley and rye flours was studied (Chapter 3). The measurements showed that moisture content decreased as the particle size decreased while the ash content increased. Regarding the protein content, commercial flours shared statistically the same content as the finer ones. Jet milling increased the damaged starch content in both rye and barley flours while leading to an increase in porosity and a decrease in both true and bulk densities. The solvent retention profile was also affected by jet milling. Barley flour was richer in phenolic content and had a greater antioxidant capacity than rye. In terms of colour, both rye and barley flours became brighter when jet milled whereas their yellowness was not altered significantly. The minimum gel concentration for all flours was 16% (w/v). Barley flour gels were stronger, more stable and more elastic than those of rye flour.

The second experimental part of the thesis (Chapter 4) focused on the isolation of proteins from rye flours differing in their particle size following determination of the optimal conditions for both solubilization and precipitation of proteins using a commercial rye flour (RC). This flour was initially solubilized by mixing in different ratios with three solvents: NaOH solutions, HCl solution and deionised water. The highest protein extracted content (74.27%) was reported for a flour : 0.02 M NaOH solution ratio of 1:14 (w/w). Following solubilisation at the defined optimum condition, precipitation was performed at different pH values (3 to 7). The best performance on the basis of protein recovery was found at pH=5.5. Optimal conditions were then applied to rye flours R, R1 and R2. Contrary to what was expected in terms of smaller particle size, a higher rate of protein recovery was achieved in R and R2 flours. As the formation of aggregates seem possible, the duration of the isolation procedure as well as the duration and the speed of the centrifugation seem to be important for the explanation of our findings.

Biscuits are a ready-to-eat food product, widely consumed. In recent years, consumers are looking for healthier foods with increased nutritional value and functionality. In the case of biscuits, this is achieved by enriching the biscuits with protein or dietary fiber, replacing fat and sugar, increasing its antioxidant capacity and improving its prebiotic

characteristics. The third and fourth part of the present thesis studied biscuits formed with flour mixtures (Chapter 5) and partial substitution of sugar by inulin (Chapter 6).

Biscuits were initially made with partial substitution of wheat flour from barley or rye flour at 0, 10, 20, 30 and 40%. Rye flours R, R1 and R2 and barley flours B, B1, B2 were used. For all biscuits, their physicochemical and textural characteristics were studied and compared to those with 100% wheat flour. For most of the composite flours, the substitution level was not statistically significant for the weight and the spread ratio of the biscuits. Biscuits with composite flours were softer and darker than the control biscuit (100% wheat flour). In addition, their total phenolics content and antioxidant activity were greater. Among composite flour biscuits, the finer barley flour biscuits were harder than those with the commercial flour. In addition, as rye flour is darker than wheat and barley flours, rye biscuits were the darker of all. Porosity, bulk and true densities were affected by the particle size of the substitute flours.

Then, biscuits with partial replacement of sugar by inulin (at 0, 10, 20 and 30%) and wheat flour by barley flour (at 0, 10, 20, 30 and 40%) were formed and studied (Chapter 6). B and B1 barley flours were used. For all flour substitutions, elevated amounts of inulin led to increased weight and decreased spread ratio of the biscuits. Inulin biscuits, within the same flour composition, were softer than those with no inulin but inulin's concentration was not statistically important. The incorporation of barley flour resulted in reduced lightness, more evident in the case of the finer barley flour. Inulin also affected the lightness of the biscuits. Phenolic content was affected by the presence of barley flour but no clear trend of inulin's effect was detected. The interactions between barley substitution, inulin substitution and particle size of the barley flour were important for all studied properties, i.e. weight, spread ratio, hardness, total phenolic content and colour.

In the sixth and final experimental part (Chapter 7), edible films with wheat (W) and rye (R, R1 and R2) flours were prepared and studied. Glycerol was used as a plasticizer at concentrations of 0.5, 0.7 and 1 g /g flour. Films made from mixtures of flours (50:50 w/w) were also studied in the presence of 0.7 g glycerol /g of flour. Colour, moisture content, turbidity, solubility, thickness, viscosity, microstructure and mechanical properties were assessed. In most cases the films were homogeneous. Film moisture content, thickness, opacity and mechanical properties were correlated to glycerol concentration. Particle size was found important for the mechanical properties. Wheat films were lighter and less opaque. All film-forming solutions exhibited shear thinning behaviour. Wheat flour dominated most of the studied properties in composite films. Rye films were more opaque, with relatively high solubility but greater mechanical strength.

Scientific area: Food Science

Keywords: flour, jet milling, particle size, biscuits, films, proteins

Copyright © Antonios Drakos

Study of the physicochemical characteristics of fine flours. Applications in Food Technology with emphasis on food products

© Ph.D. Thesis, Agricultural University of Athens, Greece, 2021

«Η έγκριση της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής υπό του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέως» (Ν. 5343/1932, άρθρο 202, παρ. 2)

Η παρούσα διδακτορική διατριβή χρηματοδοτήθηκε μέσω του έργου «Υψηλής απόδοσης άλεση με αέρα με σκοπό την παραγωγή λεπτόκοκκων αλεύρων και αρτοπαρασκευασμάτων με βελτιωμένα λειτουργικά και διατροφικά χαρακτηριστικά» με Επιστημονική Υπεύθυνο την Αν. Καθηγήτρια. Ι. Μαντάλα. Το πρόγραμμα υλοποιήθηκε στα πλαίσια της Δράσης Εθνικής Εμβέλειας «ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ», ΕΣΠΑ 2007-2013.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Ανάλυσης Τροφίμων του Τμήματος Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας Βασιλικής Ευαγγελίου, την οποία ευχαριστώ θερμά τόσο για την επιστημονική της καθοδήγηση όσο και για την συνεχή υποστήριξη, υπομονή και συμπαράσταση από την αρχή μέχρι την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ιωάννα Μαντάλα για τη συμμετοχή μου στο ερευνητικό πρόγραμμα που χρηματοδότησε την διατριβή μου, την απρόσκοπτη πρόσβαση στα όργανα του Εργαστηρίου Μηχανικής Τροφίμων αλλά και όλη τη συμβολή της για την πραγματοποίηση και ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής. Θερμές ευχαριστίες και στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Αδαμαντίνη Παρασκευοπούλου για τις πολύτιμες επισημάνσεις και συμβουλές της που ήταν σημαντικές για την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.

Θα ήθελα επίσης, να ευχαριστήσω θερμά όλα τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Αθηνά Λαζαρίδου (Τμήμα Γεωπονίας, Α.Π.Θ.), τον Καθηγητή Βασίλειο Κιοσέογλου (Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ.), τον Καθηγητή Νικόλαο Στοφόρο (Γ.Π.Α.) και τον Καθηγητή Πέτρο Ταραντίλη (Γ.Π.Α.).

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Ε. Αναγνωσταρά (μέλος ΕΔΙΠ) και στη Δρ. Σ. Πρωτονοταρίου για τη στενή συνεργασία και τη βοήθειά τους στην πραγματοποίηση της διατριβής. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τους φοιτητές, Κυριακάκη Γ., Μαλινδρέτου Κ., Πελάβα Η., Ανδριώτη – Πετροπούλου Λ., Τσακίρογλου Ε., Σίδηρη Ι. και Μπίλλιο Δ., με τους οποίους είχα μια άριστη συνεργασία κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής μου.

Τέλος, ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στους γονείς μου Βασίλη και Μορφούλα, στην αδερφή μου Έφη, στη σύζυγό μου Μαρία και στη μικρή μας Φένια για την υπομονή τους, την υποστήριξή τους και την ενθάρρυνσή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Με τιμή,

Αντώνιος Δράκος

«Με την άδειά μου, η παρούσα εργασία ελέγχθηκε από την Εξεταστική Επιτροπή μέσα από λογισμικό ανίχνευσης λογοκλοπής που διαθέτει το ΓΠΑ και διασταυρώθηκε η εγκυρότητα και η πρωτοτυπία της»

Πίνακας περιεχομένων

Κατάλογος δημοσιεύσεων που προέκυψαν από την παρούσα μελέτη	1
Κατάλογος συντομογραφιών	2
Κατάλογος Πινάκων	3
Κατάλογος Εικόνων	5
Κατάλογος Σχημάτων	6
ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	7
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	9
1. ΆΛΕΥΡΑ: ΣΥΣΤΑΣΗ, ΑΛΕΣΗ	10
1.1.Εισαγωγικά	10
1.2. Σίτος	10
1.3.Κριθάρι	14
1.4. Σίκαλη	16
1.5. Άλεση	19
1.5.1. Άλεση με πεπιεσμένο αέρα υψηλής ενέργειας (Jet Milling)	19
2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΑΛΕΥΡΩΝ	22
2.1. Μπισκότα	22
2.2. Εδώδιμες μεμβράνες	24
2.3. Πρωτεΐνες	27
ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	28
ΆΛΕΥΡΑ ΜΕΛΕΤΗΣ	29
3.ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΒΟΤΑΝΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΣΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΛΕΥΡΩΝ	30
3.1. Σκοπός	30
3.2. Υλικά και αντιδραστήρια	30
3.3. Φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες αλεύρων	31

3.3.1. Μέτρηση κοκκομετρίας.....	31
3.3.2. Σύσταση αλεύρων	31
3.3.3. Προσδιορισμός κατεστραμμένου αμύλου.....	32
3.3.4. Ικανότητα συγκράτησης νερού (WAC) και ελαίου (OAC)	32
3.3.5. Ικανότητα συγκράτησης διαλυτών (SRC)	33
3.3.6. Προσδιορισμός πραγματικής πυκνότητας, φαινόμενης πυκνότητας και πορώδους.....	33
3.3.7. Προσδιορισμός χρώματος.....	34
3.3.8. Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε διαλυτά φαινολικά συστατικά και αντιοξειδωτικής ικανότητας των αλεύρων	34
3.3.9. Πηκτωματοποίηση αλεύρων	36
3.3.10. Στατιστική ανάλυση.....	37
3.4. Αποτελέσματα και συζήτηση	37
3.4.1. Υγρασία, πρωτεΐνες, λίπη, τέφρα και κατεστραμμένο άμυλο των αλεύρων	38
3.4.2. Δοκιμές συγκράτησης διαλυτών των αλεύρων	40
3.4.3. Πορώδες, πραγματική και φαινόμενη πυκνότητα των αλεύρων	42
3.4.4. Φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική ικανότητα των αλεύρων	44
3.4.5. Χρώμα των αλεύρων	45
3.4.6. Πηκτωματοποίηση αλεύρων	47
3.5. Συμπεράσματα	49
4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΛΑΒΗ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΑΠΟ ΑΛΕΥΡΟ ΣΙΚΑΛΗΣ	51
4.1. Σκοπός	51
4.2. Υλικά και αντιδραστήρια.....	51
4.3. Απομόνωση πρωτεϊνών	52
4.3.1. Διαλυτοποίηση πρωτεϊνών αλεύρου σίκαλης	52
4.3.2. Καταβύθιση πρωτεϊνών αλεύρου σίκαλης	52
4.3.3. Απομόνωση πρωτεϊνών από άλευρα σίκαλης διαφορετικής κοκκομετρίας.....	53
4.3.4. Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες	53
4.3.5. Μέτρηση μεγέθους κόκκων	53
4.3.6. Επιφανειακή μορφολογία με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)	53
4.3.7. Στατιστική ανάλυση.....	54

4.4. Αποτελέσματα και συζήτηση	54
4.4.1. Καθορισμός βέλτιστων συνθηκών απομόνωσης πρωτεϊνών από άλευρο σίκαλης..	54
4.4.2. Απομόνωση πρωτεϊνών από άλευρα σίκαλης διαφορετικής κοκκομετρίας.....	59
4.5. Συμπεράσματα	62
5. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΙΣΚΟΤΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΛΕΥΡΟ ΣΙΚΑΛΗΣ ΚΑΙ ΑΛΕΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ	63
5.1. Σκοπός	63
5.2. Υλικά και αντιδραστήρια.....	63
5.3. Παρασκευή και μελέτη μπισκότων	64
5.3.1. Παρασκευή μπισκότων	64
5.3.2. Μελέτη μπισκότων	65
5.3.2.1. Προσδιορισμός διαστάσεων	65
5.3.2.2. Προσδιορισμός αντοχής στη θραύση.....	65
5.3.2.3. Προσδιορισμός πραγματικής πυκνότητας, φαινόμενης πυκνότητας και πορώδους	66
5.3.2.4. Προσδιορισμός χρώματος	66
5.3.2.5. Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε διαλυτά φαινολικά συστατικά και αντιοξειδωτικής ικανότητας	66
5.3.3. Στατιστική ανάλυση.....	67
5.4. Αποτελέσματα και συζήτηση	67
5.4.1. Βάρος και αναλογία απλώματος των μπισκότων	67
5.4.2. Αντοχή στη θραύση των μπισκότων	71
5.4.3. Πορώδες, πραγματική και φαινόμενη πυκνότητα των μπισκότων	73
5.4.4. Χρώμα μπισκότων	74
5.4.5. Φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική ικανότητα των μπισκότων.....	76
5.5. Συμπεράσματα	76
6. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΙΣΚΟΤΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΛΕΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΚΑΙ ΙΝΟΥΛΙΝΗ	78
6.1. Σκοπός	78
6.2. Υλικά και αντιδραστήρια.....	78

6.3. Παρασκευή και μελέτη μπισκότων	79
6.3.1. Παρασκευή μπισκότων	79
6.3.2. Μελέτη μπισκότων	80
6.3.2.1. Προσδιορισμός διαστάσεων	80
6.3.2.2. Προσδιορισμός αντοχής στη θραύση.....	81
6.3.2.3. Προσδιορισμός χρώματος	81
6.3.2.4. Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε διαλυτά φαινορικά	81
6.4. Αποτελέσματα και συζήτηση	81
6.4.1. Βάρος και αναλογία απλώματος των μπισκότων	81
6.4.2. Αντοχή στη θραύση των μπισκότων	86
6.4.3. Φαινολικό περιεχόμενο μπισκότων	88
6.4.4. Χρώμα μπισκότων	90
6.5. Συμπεράσματα	91
7. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΑΠΟ ΑΛΕΥΡΑ	93
7.1. Σκοπός	93
7.2. Υλικά και αντιδραστήρια.....	93
7.3. Παρασκευή και μελέτη μεμβρανών	94
7.3.1. Παρασκευή διαλυμάτων για σχηματισμό μεμβρανών.....	94
7.3.2. Παρασκευή μεμβρανών	94
7.3.3. Καμπύλες ροής διαλυμάτων για σχηματισμό μεμβρανών.....	94
7.3.4. Μέτρηση πάχους μεμβρανών	95
7.3.5. Προσδιορισμός υγρασίας μεμβρανών.....	95
7.3.6. Προσδιορισμός διαλυτότητας μεμβρανών.....	95
7.3.7. Μέτρηση χρώματος μεμβρανών	96
7.3.8. Θολρότητα μεμβρανών	96
7.3.9. Μηχανικές ιδιότητες μεμβρανών.....	96
7.3.10. Μορφολογία επιφανείας μεμβρανών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	96
7.3.11. Στατιστική ανάλυση.....	97
7.4. Αποτελέσματα και συζήτηση	97

7.4.1. Μεμβράνες ενός αλεύρου	98
7.4.2. Μεμβράνες από μίγματα αλεύρων.....	107
7.5. Συμπεράσματα.....	110
ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΑ ΒΗΜΑΤΑ.....	112
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	115

Κατάλογος δημοσιεύσεων που προέκυψαν από την παρούσα μελέτη

Η παρούσα διατριβή οδήγησε στις παρακάτω δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά:

1. Drakos, A., Kyriakakis, G., Evageliou, V., Protonotariou, S., Mandala, I., and Ritzoulis, C. (2017). Influence of jet milling and particle size on the composition, physicochemical and mechanical properties of barley and rye flours. *Food Chemistry*, 215, 326-332.
2. Drakos, A., Malindretou, K., Mandala, I., & Evageliou, V. (2017). Protein isolation from jet milled rye flours differing in particle size. *Food Bioproducts Processing*, 104, 13-18.
3. Drakos, A., Pelava, E., Evageliou, V. (2018). Properties of flour films as affected by the flour's source and particle size. *Food Research International*, 107, pp. 551-558.
4. Drakos, A., Andrioti-Petropoulou, L., Evageliou, V., Mandala, I. (2019). Physical and textural properties of biscuits containing jet milled rye and barley flour. *Journal of Food Science and Technology*, 56 (1), pp. 367-375.
5. Drakos, A., Tsakiroglou, E., Evageliou, V., Mandala, I. (2021). The effect of inulin on the physical and textural properties of biscuits containing jet milled barley flour. *Polysaccharides*, 2 (1), pp. 39-46.

Κατάλογος συντομογραφιών

<i>W</i>	Άλευρο σίτου συμβατικής άλεσης
<i>RC</i>	Άλευρο σίκαλης συμβατικής άλεσης
<i>R</i>	Άλευρο σίκαλης συμβατικής άλεσης
<i>R1</i>	Άλευρο R αλεσμένο με πεπιεσμένο αέρα με ρυθμό 4,2 kg/h
<i>R2</i>	Άλευρο R αλεσμένο με πεπιεσμένο αέρα με ρυθμό 1,33 kg/h
<i>B</i>	Άλευρο κριθαριού συμβατικής άλεσης
<i>B1</i>	Άλευρο B αλεσμένο με πεπιεσμένο αέρα με ρυθμό 3,35 kg/h
<i>B2</i>	Άλευρο B αλεσμένο με πεπιεσμένο αέρα με ρυθμό 1,17 kg/h
<i>WAC</i>	Ικανότητα συγκράτησης νερού
<i>OAC</i>	Ικανότητα συγκράτησης ελαίου
<i>LaSRC</i>	Ικανότητα συγκράτησης γαλακτικού οξέος
<i>SCRC</i>	Ικανότητα συγκράτησης ανθρακικού νατρίου
<i>SuSRC</i>	Ικανότητα συγκράτησης σακχαρόζης
<i>AWRC</i>	Ικανότητα συγκράτησης όξινου ανθρακικού νατρίου
<i>DPPH</i>	Διφαινυλοπικρυλυδραζίλιο (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl radical)
<i>FOS</i>	Φρουκτολιγοςσακχαρίτες

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Τύποι αλεύρων και οι προδιαγραφές τους ως προς τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά (ΚΤΠ, 2014).	14
Πίνακας 2: Άλευρα που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή	29
Πίνακας 3: Υγρασία, πρωτεΐνες, λίπη, τέφρα και κατεστραμμένο άμυλο των αλεύρων	39
Πίνακας 4: Ικανότητα συγκράτησης διαλυτών	40
Πίνακας 5: Πορώδες, πραγματική και φαινόμενη πυκνότητα των αλεύρων	43
Πίνακας 6: Φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική ικανότητα των αλεύρων	45
Πίνακας 7: Παράμετροι χρώματος των αλεύρων	46
Πίνακας 8: Μέγιστη τάση, μέγιστη παραμόρφωση και συντελεστής ελαστικότητας για τις πηκτές των αλεύρων	48
Πίνακας 9: Περιεχόμενη πρωτεΐνη των αλεύρων που μελετήθηκαν	54
Πίνακας 10: Επίδραση των διαλυτών στη διαλυτοποίηση των πρωτεϊνών του αλεύρου σίκαλης	55
Πίνακας 11: Επίδραση του pH στην αλκαλική εκχύλιση των πρωτεϊνών του αλεύρου σίκαλης	58
Πίνακας 12: Επίδραση της κοκκομετρίας στην απομόνωση πρωτεΐνης από άλευρα σίκαλης	59
Πίνακας 13: Αναλογία απλώματος, βάρος, πορώδες, πραγματική και φαινόμενη πυκνότητα, δύναμη θραύσης, παράμετροι χρώματος, περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά και αντιοξειδωτική ικανότητα μπισκότων από άλευρα σίκαλης	68
Πίνακας 14: Αναλογία απλώματος, βάρος, πορώδες, πραγματική και φαινόμενη πυκνότητα, δύναμη θραύσης, παράμετροι χρώματος, περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά και αντιοξειδωτική ικανότητα μπισκότων από άλευρα κριθαριού	69
Πίνακας 15: Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων [τρεις κύριοι παράγοντες: υποκατάσταση του αλεύρου σίτου (άλευρο), άλευρο κριθαριού ή σίκαλης (βοτανική προέλευση) και κοκκομετρία των αλεύρων κριθαριού και σίκαλης (κοκκομετρία)]	70

Πίνακας 16: Ποσότητες υλικών για την παρασκευή των μπισκότων.....	80
Πίνακας 17: Βάρος και αναλογία απλώματος των μπισκότων	83
Πίνακας 18: Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων [τρεις κύριοι παράγοντες: υποκατάσταση του αλεύρου σίτου (άλευρο), υποκατάσταση από ινουλίνη (ινουλίνη) και κοκκομετρία των αλεύρων κριθαριού (κοκκομετρία)]	84
Πίνακας 19: Αντοχή στη θραύση και περιεχόμενο σε διαλυτά φαινολικά των μπισκότων ...	87
Πίνακας 20: Χρωματικές παράμετροι [L*] και [ΔΕ*] των μπισκότων	89
Πίνακας 21: Παράμετροι χρώματος, υγρασία, διαλυτότητα, πάχος και θολερότητα μεμβρανών με άλευρο σίτου (W) ή άλευρα σίκαλης (R, R1, R2).....	100
Πίνακας 22: Μέγιστη τάση και συντελεστής ελαστικότητας των μεμβρανών που μελετήθηκαν.	103
Πίνακας 23: Παράμετροι χρώματος, υγρασία, διαλυτότητα, πάχος και θολερότητα μεμβρανών με μίγματα αλεύρου σίτου (W) και αλεύρων σίκαλης (R, R1, R2)	108
Πίνακας 24: Μέγιστη τάση και συντελεστής ελαστικότητας των μεμβρανών	108

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Απεικόνιση κόκκου σίτου (Slavin et al., 2001).....	11
Εικόνα 2: Απεικόνιση κόκκου κριθαριού (Καραμάνος, 2008).....	15
Εικόνα 3: Απεικόνιση κόκκου σίκαλης (Kulr, & Ponte, 2000).	17
Εικόνα 4: Μύλος άλεσης με πεπιεσμένο αέρα (jetmill)(Εργαστήριο Μηχανικής Τροφίμων, ΓΠΑ).....	20
Εικόνα 5: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) για τα άλευρα (α) R, (β) R1 και (γ) R2.....	61
Εικόνα 6: Φωτογραφίες μπισκότων που παρασκευάστηκαν με υποκατάσταση του αλεύρου σίτου από εμπορικά και αλεσμένα με πεπιεσμένο αέρα άλευρα σίκαλης και κριθαριού σε ποσοστό 10% και 40%. Συμπεριλαμβάνεται το μπισκότο με 100% άλευρο σίτου (μπισκότο αναφοράς).....	75
Εικόνα 7: Φωτογραφίες μπισκότων με (α) 100% άλευρο σίτου - 0% ινουλίνη, (β) 100% άλευρο σίτου -30% ινουλίνη, (γ) 60% άλευρο σίτου -40% άλευρο κριθαριού Β -30% ινουλίνη και (δ) 60% άλευρο σίτου -40% άλευρο κριθαριού Β1 -30% ινουλίνη.	91
Εικόνα 8: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου φάσματος (SEM) μεμβρανών με άλευρο σίτου (W) ή σίκαλης (R, R1, R2): η στήλη Α είναι για μεμβράνες με 0,5 g γλυκερόλης /g αλεύρου, η Β για 0,7 g γλυκερόλης/g αλεύρου και η Γ για 1 g γλυκερόλης/g αλεύρου	104
Εικόνα 9: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου φάσματος (SEM) μεμβρανών με μίγματα W-R, W-R1 και W-R2 αλεύρων	110

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Κύρια συστατικά εδώδιμων μεμβρανών (Abdollahzadeh et al., 2021)	25
Σχήμα 2: Καμπύλες κατανομής μεγέθους σωματιδίων για τα άλευρα R, R1 και R2	61
Σχήμα 3: Καμπύλες ροής για τα διαλύματα σχηματισμού μεμβρανών με (α) W, (β) R, (γ) R1 και (δ) R2 άλευρα με 0,5 (■), 0,7 (◇) and 1 (●) g γλυκερόλης / g αλεύρου	106
Σχήμα 4: Καμπύλες ροής για τα διαλύματα σχηματισμού μεμβρανών με μίγματα W-R (■), W-R1 (◇) και W-R2 (●) αλεύρων	110

ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Τα δημητριακά αποτελούν σημαντικά τρόφιμα για την ανθρώπινη διατροφή με την σύστασή τους να είναι τέτοια που μόνο από την κατανάλωση άρτου να καλύπτουν το 50% της ημερήσιας ανάγκης σε υδατάνθρακες, το 1/3 σε πρωτεΐνες και το 50-60% σε βιταμίνες. Στην παρούσα διατριβή, μελετήθηκαν κυρίως άλευρα από σίκαλη και κριθάρι ενώ για μέρος των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε άλευρο σίτου. Όλα αυτά τα άλευρα αποτελούνται από ομοειδή συστατικά με ποσοτικές μόνο διαφοροποιήσεις. Το άλευρο σίτου χαρακτηρίζεται από την παρουσία της γλουτένης, εξαιτίας της οποίας χρησιμοποιείται ευρέως στην αρτοποιία. Τα άλευρα σίκαλης και κριθαριού, αν και έχουν χαμηλότερα επίπεδα γλουτένης, είναι πλούσια σε διαιτητικές ίνες και διαλυτές ίνες, αντίστοιχα. Τα άλευρα κριθαριού έχουν και υψηλό φαινολικό περιεχόμενο. Εκτός όμως της βοτανικής προέλευσης, η άλεση είναι εξίσου σημαντική για τις ιδιότητες ενός αλεύρου. Η άλεση επηρεάζει την κοκκομετρία ενός αλεύρου αλλά και την παρουσία σε αυτό των βιοενεργών συστατικών του καρπού.

Η κοκκομετρία ενός αλεύρου είναι καθοριστικός παράγοντας για τις φυσικοχημικές, μηχανικές αλλά και λειτουργικές ιδιότητές του, με τις τελευταίες να ευνοούνται στην περίπτωση των μικρών κοκκομετριών. Η τεχνική της άλεσης με πεπιεσμένο αέρα (jet milling) είναι μια τεχνική που τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να εφαρμόζεται σε τρόφιμα. Στην παρούσα διατριβή, πραγματοποιήθηκε άλεση με πεπιεσμένο αέρα σε άλευρα από σίκαλη και κριθάρι, για τα οποία δεν υπήρχε διαθέσιμη βιβλιογραφία. Τα άλευρα υποβλήθηκαν σε άλεση με πεπιεσμένο αέρα σε πίεση 8 bar και σε δυο διαφορετικές δυναμικότητες ροής πρώτης ύλης (90 και 70%) και άρα σε δυο διαφορετικούς ρυθμούς τροφοδοσίας (~4 και ~1 kg/h). Ως αποτέλεσμα πρόεκυψαν άλευρα που διέφεραν στο μέγεθος των κόκκων τους. Τα άλευρα αυτά μελετήθηκαν ως προς τις φυσικοχημικές και μηχανικές τους ιδιότητες.

Το επόμενο στάδιο, περιελάμβανε την απομόνωση πρωτεϊνών από άλευρα σίκαλης. Αρχικά προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες των δύο σταδίων της απομόνωσης δηλαδή της διαλυτοποίησης και της καταβύθισης. Ακολούθως, οι συνθήκες αυτές εφαρμόστηκαν στα άλευρα σίκαλης (μητρικό και από άλεση με πεπιεσμένο αέρα) προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της κοκκομετρίας στην παραλαβή των πρωτεϊνών.

Το επόμενο βήμα αφορούσε στην ενσωμάτωση των αλεύρων σίκαλης και κριθαριού σε μπισκότα με στόχο τη δημιουργία νέων προϊόντων με αυξημένη θρεπτική αξία και λειτουργικότητα εκμεταλλευόμενοι τα πλεονεκτήματα ως προς τη σύσταση των αλεύρων αυτών. Στο πρώτο πείραμα, τα άλευρα σίκαλης και κριθαριού (μητρικά και από άλεση με πεπιεσμένο αέρα), υποκατέστησαν μερικά το άλευρο σίτου. Το δεύτερο πείραμα, περιελάμβανε υποκατάσταση του αλεύρου σίτου από τα άλευρα κριθαριού (μητρικό και από άλεση με πεπιεσμένο αέρα) και της ζάχαρης από ινουλίνη. Οι διαστάσεις και διάφορες φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των μπισκότων προσδιορίστηκαν. Η επίδραση της βοτανικής προέλευσης και της κοκκομετρίας των αλεύρων στις παραπάνω ιδιότητες αξιολογήθηκε.

Στο τελευταίο βήμα, τα άλευρα σίκαλης (μητρικά και από άλεση με πεπιεσμένο αέρα) χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή και τη μελέτη εδώδιμων μεμβρανών. Οι μεμβράνες μελετήθηκαν ως προς το χρώμα, την υγρασία, τη διαλυτότητα, το πάχος, το ιξώδες, τη μικροδομή και τις μηχανικές τους ιδιότητες. Η επίδραση της βοτανικής προέλευσης και της κοκκομετρίας των αλεύρων στις ιδιότητες των μεμβρανών αξιολογήθηκε.

Συμπερασματικά, η διατριβή απαρτίζεται από 7 Κεφάλαια. Τα δύο πρώτα αποτελούν το θεωρητικό μέρος και παρέχουν πληροφορίες για τα άλευρα, την άλεση και τις εφαρμογές των αλεύρων. Τα κεφάλαια 3-7 περιλαμβάνουν το πειραματικό μέρος της διατριβής, και ασχολούνται με τα παρακάτω:

- ✓ Την επίδραση της κοκκομετρίας και της βοτανικής προέλευσης στις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες αλεύρων κριθαριού και σίκαλης (Κεφ. 3)
- ✓ Την επίδραση της κοκκομετρίας στην παραλαβή πρωτεϊνών από άλευρο σίκαλης (Κεφ. 4)
- ✓ Την αξιοποίηση των λεπτόκοκκων αλεύρων από σίκαλη και κριθάρι στην παρασκευή μπισκότων (Κεφ. 5)
- ✓ Την αξιοποίηση των λεπτόκοκκων αλεύρων από κριθάρι στην παρασκευή μπισκότων παρουσία ινουλίνης (Κεφ. 6)
- ✓ Την αξιοποίηση των λεπτόκοκκων αλεύρων από σίκαλη στην παραγωγή εδώδιμων μεμβρανών (Κεφ. 7).

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΆΛΕΥΡΑ: ΣΥΣΤΑΣΗ, ΑΛΕΣΗ

1.1.Εισαγωγικά

Τα δημητριακά είναι ένα σημαντικό φυτικό τρόφιμο γιατί καλλιεργούνται εύκολα, συντηρούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή εύγευστων και θρεπτικών τροφίμων με σχετικά χαμηλό κόστος, ενώ, επίσης, χρησιμοποιούνται και για τη διατροφή των ζώων κτηνοτροφίας. Ως δημητριακά ορίζονται οι αποξηραθέντες ώριμοι καρποί ορισμένων φυτών της οικογένειας των αγρωστωδών που είναι απαλλαγμένοι από κάθε μορφή ανόργανης ή οργανικής ύλης (ΚΤΠ, 2014). Εδώ ανήκουν τα: σιτάρι, κριθάρι, σίκαλη, καλαμπόκι, βρώμη, ρύζι, σόργο.

Οι ώριμοι καρποί θερίζονται, ξηραίνονται και αλωνίζονται. Γενικά, δεν χρησιμοποιούνται απευθείας αλλά επεξεργάζονται για να γίνουν εδώδιμοι, γευστικοί και αφομοιώσιμοι. Μια σημαντική επεξεργασία τους αποτελεί η άλεση προκειμένου να προκύψουν τα άλευρα. Το άλευρο είναι το προϊόν της άλεσης υγιούς σίτου (ή άλλων δημητριακών) που έχει καθαριστεί από κάθε ανόργανη και οργανική ουσία. Οι ιδιότητες του αλεύρου εξαρτώνται από το είδος του δημητριακού, την ποικιλία, τη διαδικασία άλεσης και τις φυσικές και χημικές κατεργασίες μετά την άλεση. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν άλευρα σίτου, κριθαριού και σίκαλης. Οι παράγραφοι που ακολουθούν παρουσιάζουν τα τρία είδη δημητριακών καθώς και τα άλευρά τους.

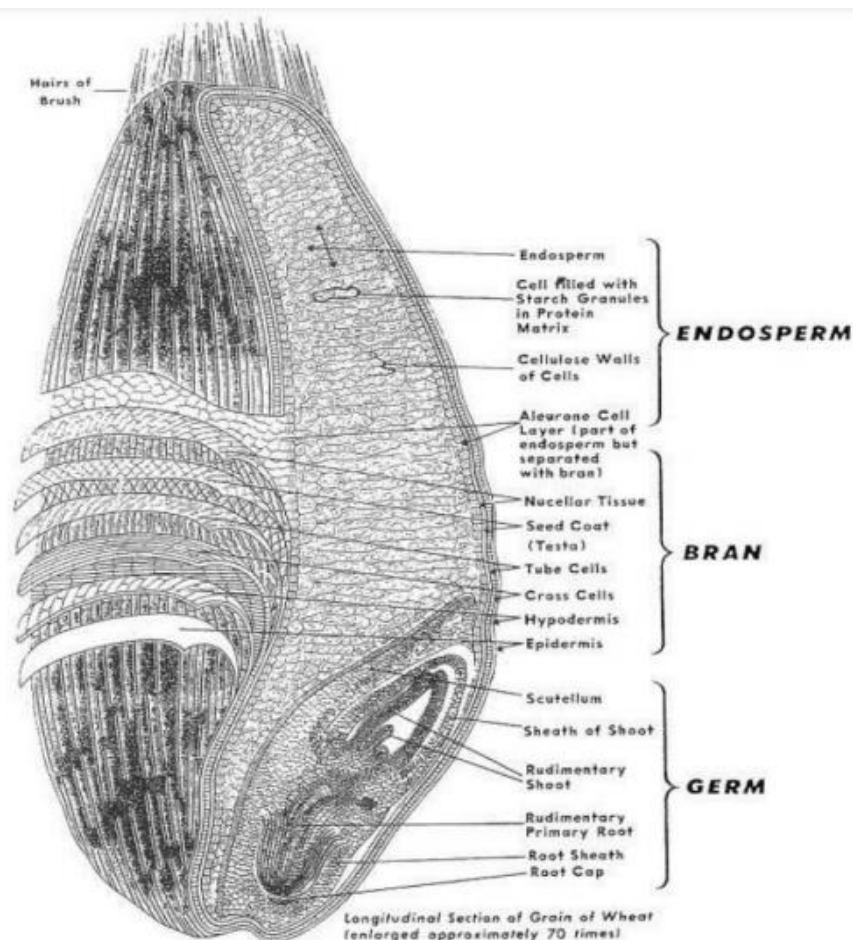
1.2. Σίτος

Ο σίτος είναι ένας από τους αρχαιότερους και πιο διαδεδομένους καλλιεργούμενους σπόρους και ανήκει στην οικογένεια των Αγρωστωδών (*Gramineae*). Τα είδη που καλλιεργούνται στις μέρες μας είναι το μαλακό σιτάρι (*Triticum aestivum*), που χρησιμοποιείται για την παραγωγή προϊόντων αρτοποιίας, και το σκληρό σιτάρι (*Triticum durum*), που χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή άρτου και ζυμαρικών.

Είναι το πιο σημαντικό από τα καλλιεργούμενα φυτά, τόσο σε έκταση όσο και σε παραγωγή, σε παγκόσμια κλίμακα. Καλλιεργείται σε ξηρές και ημίξηρες περιοχές, αλλά και σε ύφυγρες και υγρές. Στις ημίξηρες περιοχές αποτελεί την κύρια καλλιέργεια εδώ και

10-15.000 χρόνια και η υπεροχή του, σε σύγκριση με άλλες καλλιέργειες, είναι αναμφισβήτητη. Σε πολλές εύκρατες χώρες, με υψηλό βιοτικό επίπεδο, το σιτάρι αποτελεί την κύρια πηγή υδατανθράκων για ανθρώπινη κατανάλωση.

Το σιτάρι έχει πολλές χρήσεις και υπερτερεί των άλλων σιτηρών λόγω της ύπαρξης της γλουτένης. Γενικά, αποτελεί για το μισό πληθυσμό της Γής την κύρια τροφή του. Το μεγαλύτερο μέρος του χρησιμοποιείται για παραγωγή αλεύρου που χρησιμοποιείται στη συνέχεια στην αρτοποιία. Από το σκληρό σιτάρι λαμβάνεται το σιμιγδάλι που αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή των ζυμαρικών (Καραμάνος, 2008). Οι κατώτερης ποιότητας σπόροι σιταριού μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ζωοτροφή.



Εικόνα 1: Απεικόνιση κόκκου σίτου (Slavin et al., 2001)

Ο καρπός του σίτου χωρίζεται σε τρεις βασικές περιοχές, το πίτυρο, το ενδοσπέρμιο και το φύτρο (**Εικόνα 1**). Το **πίτυρο** είναι το εξωτερικό προστατευτικό στρώμα του πυρήνα και αποτελεί περίπου το 14% του καρπού. Αποτελείται βασικά από το περικάρπιο και το περίβλημα του σπόρου, και περιέχει σε υψηλά ποσοστά φυτικές ίνες και τέφρα. Το **ενδοσπέρμιο** αποτελεί περίπου το 83% του καρπού και από αυτό προκύπτει το μεγαλύτερο ποσοστό αλεύρου κατά την άλεση. Αποτελείται από: (α) το εξωτερικό τμήμα που ονομάζεται αλευρώνη, η οποία απομακρύνεται με τα πίτυρα κατά την άλεση και είναι πλούσια σε πρωτεΐνη, ενώ περιέχει επίσης λίπος, ένζυμα και βιταμίνες, και (β) το αμυλούχο ενδοσπέρμιο, που αποτελείται από κόκκους αμύλου που περιβάλλονται από ένα πλέγμα πρωτεΐνης. Το **φύτρο** (έμβρυο) βρίσκεται μέσα στο ενδοσπέρμιο και αποτελεί περίπου το 3% του καρπού. Χωρίζεται από τον καρπό με μία μεμβράνη που λέγεται ασπίδιο, που είναι πλούσιο σε ένζυμα.

Ο καρπός περιέχει κυρίως άμυλο με αρκετά υψηλό ποσοστό πρωτεΐνης. Όλο το **άμυλο** βρίσκεται στο ενδοσπέρμιο, κυρίως ως αμυλόζη σε αμυλόκοκκους σφαιρικούς ή φακοειδείς. Επίσης, περιέχει **διαλυτά σάκχαρα** τα οποία βρίσκονται κυρίως στο έμβρυο. Τα σημαντικότερα αυτών είναι η σακχαρόζη, γλυκόζη, φρουκτόζη, μαλτόζη και πεντοζάνες. Κυτταρίνες και ημικυτταρίνες απαντώνται στα περιβλήματα.

Οι πρωτεΐνες εμφανίζονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο έμβρυο (25%). Η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες του ενδοσπερμίου αυξάνει από το κέντρο (5,5-1,5%) προς την περιφέρεια για να φθάσει σχεδόν το 18% στο στρώμα της αλευρώνης. Ο κλασικός διαχωρισμός των πρωτεϊνών γίνεται με βάση τη διαλυτότητά τους σε διάφορους διαλύτες (ταξινόμηση κατά Osborne). Οι αλβουμίνες είναι διαλυτές στο νερό, οι γλοβουλίνες σε αραιό διάλυμα NaCl, οι προλαμίνες σε 70%-90% υδατικό διάλυμα αιθυλικής αλκοόλης και οι γλουτελίνες διαλύονται σε αραιά διαλύματα οξέων ή βάσεων (Simpson, 2012). Οι πρωτεΐνες του ενδοσπερμίου (εκτός της στιβάδας της αλευρώνης) αποτελούνται από ίσες αναλογίες γλοιαδίνης και γλουτελίνης. Η γλοιαδίνη είναι διαλυτή σε 70% αλκοόλη και η γλουτελίνη σε αραιά οξέα ή αλκάλια. Οι γλοιαδίνες και γλουτενίνες αποτελούν τις πρωτεΐνες της γλουτένης, που είναι αυτή που επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες της ζύμης καθώς συγκρατεί τα αέρια που παράγονται κατά τη ζύμωση (Belderk et al., 2000). Τα μόρια της γλουτελίνης είναι μεγαλύτερα από αυτά της γλοιαδίνης λόγω του μεγάλου αριθμού δισουλφιδικών δεσμών που υπάρχουν στο μόριό τους (Masci et al., 1995). Οι

πρωτεΐνες του σιταριού έχουν χαμηλή περιεκτικότητα στα απαραίτητα αμινοξέα λυσίνη, τρυπτοφάνη και μεθειονίνη (Malinowski et al., 2000).

Τα **λιπίδια** βρίσκονται σε χαμηλές περιεκτικότητες και δεν παίζουν σημαντικό ρόλο ως πηγές ενέργειας, αλλά κυρίως ως διαλύτες της βιταμίνης E.

Όσον αφορά στην **τέφρα**, αυτή αποτελείται από K (0,48 % κ.β.), P (0,40), S (0,18), Mg (0,17) και Ca (0,05). Σε μικρά ποσά ανιχνεύονται Cl, Fe και Na. Τα περισσότερα ανόργανα άλατα βρίσκονται στο έμβρυο και τα περιβλήματα.

Από τις **βιταμίνες**, το σιτάρι είναι εξαιρετική πηγή βιταμίνης E, η οποία εντοπίζεται κυρίως στο έμβρυο (αλλά απομακρύνεται με την άλεση στους κυλινδρόμυλους), ενώ περιέχει και σημαντικά ποσά των βιταμινών του συμπλέγματος B, ιδίως θειαμίνης, ριβοφλαβίνης, νιασίνης και λιγότερο πυριδοξίνης, βιοτίνης και παντοθενικού οξέος. Και αυτές, απομακρύνονται με την άλεση με αποτέλεσμα να υπάρχουν σε μικρές ποσότητες στο λευκό ψωμί. Δεν υπάρχουν οι βιταμίνες A, D, K και C (Macrae et al., 1993).

Η άλεση του σίτου οδηγεί στην παραγωγή του αλεύρου σίτου που, από πλευράς σύστασης, αποτελείται κυρίως από υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, και λιπίδια. Το μεγαλύτερο ποσοστό ανάμεσα στους **υδατάνθρακες** καταλαμβάνει το άμυλο (60-70%), και ακολουθούν τα σάκχαρα (3%), οι αραβινοξυλάνες (1,5-8%) και οι β-γλυκάνες (0,5-7%).

Οι **πρωτεΐνες** αποτελούν περίπου το 7-15% του αλεύρου. Οι αλβουμίνες αποτελούν περίπου το 15% των πρωτεϊνών του αλεύρου και οι γλοβουλίνες περίπου το 3% των πρωτεϊνών.

Τα **λιπίδια** παίζουν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της ποιότητας του αλεύρου και της καταλληλότητάς του για την παρασκευή προϊόντων αρτοποιίας. Τα λιπίδια εμπλέκονται στη σύνδεση των γλοιαδινών και των γλουτενινών κατά το σχηματισμό της γλουτένης και τη σύνδεση της γλουτένης με το άμυλο, ώστε η ζύμη να αποτελεί ένα σύνολο (Ludlow et al., 1990). Η περιεκτικότητά τους είναι 1,5-2,5%, με κυρίαρχο οξύ το λινελαϊκό.

Η περιεκτικότητα σε **τέφρα** συσχετίζεται με τον τύπο αλεύρου αφού το πίτυρο σίτου είναι αυτό που έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε τέφρα σε σχέση με το ενδοσπέρμιο. Τα ανόργανα συστατικά επηρεάζουν θετικά την γλουτένη κυρίως κατά την διαδικασία του κλιβανισμού (Hoseney, 1989).

Η **υγρασία** ενός αλεύρου δεν πρέπει να ξεπερνά το 15%, προκειμένου να μην αναπτυχθούν μύκητες και δυσάρεστες οσμές, να μην υπάρξει ταχεία αποσύνθεση της γλουτένης και άρα μικρότερη απορρόφηση νερού από το ζυμάρι κ.ά. (Pomeranz, 1988).

Για τα άλευρα σίτου υπάρχει ο όρος «τύπος αλεύρου», που εκφράζει το ποσοστό του καθαρισμένου και πλυμένου σιταριού που μετατρέπεται σε αλεύρι κατά τη διαδικασία της άλεσης. Έτσι τα μέρη βάρους αλεύρου που παράγονται από την άλεση 100 μερών βάρους σιταριού μας δίνουν και την ονομασία του τύπου και είδους του αλεύρου (ΚΤΠ, 2014). Οι τύποι αλεύρων σίτου, σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών είναι οι εξής: άλευρα τύπου 70%, 85%, & 90%, άλευρα κατηγορίας Π, άλευρα κατηγορίας Μ, άλευρα κατηγορίας Κ και άλευρα ολικής άλεσης. Ο **Πίνακας 1** παρουσιάζει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του κάθε τύπου.

Πίνακας 1: Τύποι αλεύρων και οι προδιαγραφές τους ως προς τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά (ΚΤΠ, 2014).

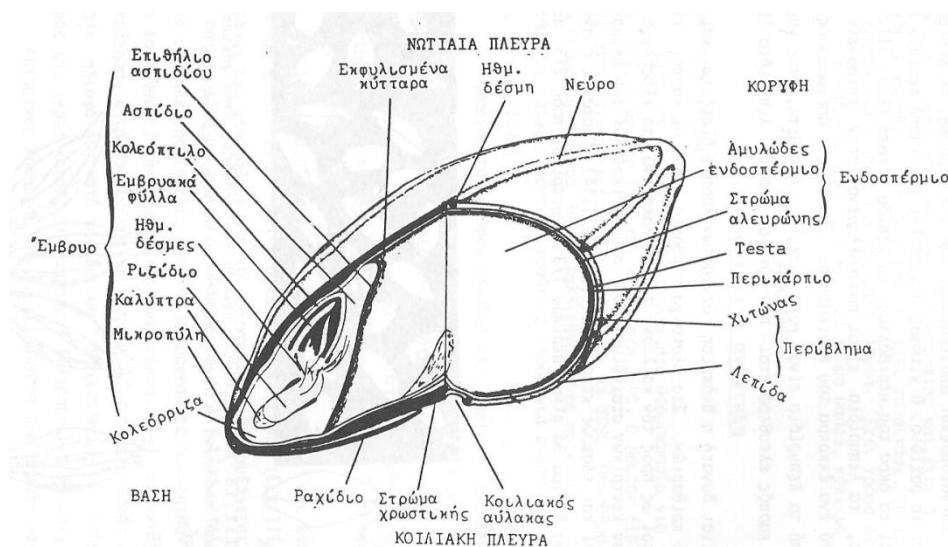
Τύποι Αλεύρων	Μέγιστη Υγρασία %	Κατώτατη Υγρή Γλουτένη %	Ανώτατη Οξύτητα σε SO ₄ %	Ανώτατο Όριο Τέφρας %	Ανώτατο Όριο Τετραχλωράνθρακα %	Πίτυρα %
70%	13.5	26	0.08	0.50	0.015	-
85%	14	25	0.13	0.90	0.30	4-5
90%	14	25	0.15	1.35	0.030	10-13.5
Ολικής Άλεσης 100%	14.5	24	0.15	1.60	0.030	18-22
Κατηγορίας Π	13.5	25	7.00	0.45	0.015	-
Κατηγορίας Μ	14.5	25	0.15	0.90	0.030	-
Κατηγορίας Κ	14.5	25	0.15	1.40	0.030	-

1.3.Κριθάρι

Το κριθάρι είναι ένα σιτηρό του είδους “κριθή” (*Hordeum vulgare*) της οικογένειας των Ποοειδών (*Poaceae*). Αποτελεί το δεύτερο σε σπουδαιότητα χειμερινό σιτηρό μετά το σιτάρι και η τέταρτη μεγαλύτερη καλλιέργεια δημητριακών στον κόσμο. Η παγκόσμια παραγόμενη ποσότητα κριθαριού ανέρχεται περίπου στο ένα πέμπτο της ποσότητας του σιταριού. Αποτελεί το μόνο σιτηρό που καλλιεργείται σε ένα μεγάλο εύρος περιοχών από άποψη κλιματολογικών συνθηκών (Baik & Ullrich, 2008).

Το κριθάρι αξιοποιείται κατά κύριο λόγο στην παραγωγή βύνης, που χρησιμοποιείται για την παρασκευή ποτών, κυρίως μπίρας και δευτερευόντως ούισκι, και ως ζωοτροφή (Briggs, 2001). Παρόλα αυτά, τα τελευταία χρόνια, επειδή είναι πλούσιο σε διαλυτές ίνες, ειδικά β-γλυκάνη, χρησιμοποιείται στη δημιουργία νέων προϊόντων για ανθρώπινη κατανάλωση. Ένα άλλο πλεονέκτημα του κριθαριού είναι ότι έχει υψηλό φαινολικό περιεχόμενο και μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση από το ρύζι και το σιτάρι. Σύμφωνα με μελέτες, η παρουσία β-γλυκάνης και φαινολικών ενώσεων σε τρόφιμα έχει τη δυνατότητα να μειώσει τα επίπεδα χοληστερόλης και γλυκόζης στο αίμα (Cavallero et al., 2002). Ταυτόχρονα, λόγω του ότι οι πρωτεΐνες του αποτελούν μια πλούσια πηγή απαραίτητων αμινοξέων (Saras & Henry, 1998), το κριθάρι μπορεί να βρει εφαρμογές σε προϊόντα που χρειάζονται ενίσχυση με πρωτεΐνες.

Ο κόκκος του κριθαριού απεικονίζεται σχηματικά στην **Εικόνα 2**. Ομοιάζει με αυτόν του σίτου αφού αποτελείται από περικάρπιο, ενδοσπέρμιο (στρώμα αλευρώνης και αμυλούχο ενδοσπέρμιο) και φύτρο. Πάνω από το περικάρπιο έχει άλλο ένα κάλυμμα, το λέπυρο (husk) (Καραμάνος, 2008).



Εικόνα 2: Απεικόνιση κόκκου κριθαριού (Καραμάνος, 2008)

Γενικά, οι καρποί του κριθαριού είναι εξίσου πλούσιοι με το σιτάρι σε άμυλο και σάκχαρα και σχετικά πτωχότεροι σε πρωτεΐνες και λίπη.

Οι **πρωτεΐνες** αποτελούνται από αλβουμίνες, γλοβουλίνες, προλαμίνες και γλουτελίνη. Η λυσίνη βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα στις πρωτεΐνες του φύτρου, και σε

χαμηλότερα, αλλά και πάλι υψηλότερα από αυτά των περισσότερων δημητριακών, επίπεδα στις πρωτεΐνες του ενδοσπέρμιου. Το ενδοσπέρμιο έχει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε γλουταμινικό οξύ (~35%) και προλίνη (~12%) (Sullivan et al., 2010).

Το **άμυλο** αποτελεί ουσιαστικά το μεγαλύτερο μέρος των υδατανθράκων στον ώριμο καρπό. Αποτελείται κυρίως από αμυλοπηκτίνη (75-80 %) και δευτερευόντως, από αμυλόζη (20-25 %). Εάν η βιοσύνθεση του αμύλου διακοπεί (από ασθένεια, ξηρασία, θερμότητα, παγετό), το ενδοσπέρμιο γίνεται σκληρό και υαλώδες με λιγότερους αμυλόκοκκους. Από τα άλλα σάκχαρα υπάρχουν κυρίως σακχαρόζη, ραφινόζη και σε μικρά ποσοστά φρουκτόζη, γλυκόζη και μαλτόζη (Jadhav et al., 1998)

Το κριθάρι περιέχει περίπου 2% – 4% **λιπίδια**, με σημαντικότερο το λινελαϊκό οξύ. Σε μικρότερες ποσότητες απαντώνται τα: παλμιτικό, ελαϊκό, λινολενικό και στεατικό οξύ (Price & Parsons, 1979).

Όσον αφορά στις **βιταμίνες**, στο άλευρο κριθαριού έχουν προσδιοριστεί αυτές των συμπλεγμάτων E (τοκοφερόλες) και B (εκτός της B12), ενώ δεν υπάρχουν οι A, C και D.

Όσον αφορά στο άλευρο του κριθαριού, λόγω περιορισμένης παρουσίας γλουτένης, αν χρησιμοποιηθεί αυτούσιο δίνει άρτο "βαρύ" και επίπεδο. Το άλευρο από κριθάρι, το οποίο παράγεται από το χονδροαλεσμένο κριθάρι σε σφαιρόμυλους ή κυλινδρόμυλους, μπορεί εύκολα να ενσωματωθεί σε προϊόντα με βάση το σιτάρι, συμπεριλαμβανομένων του άρτου, των κέικ, των μπισκότων, των νούντλς και των σνακ που παράγονται με εξώθηση.

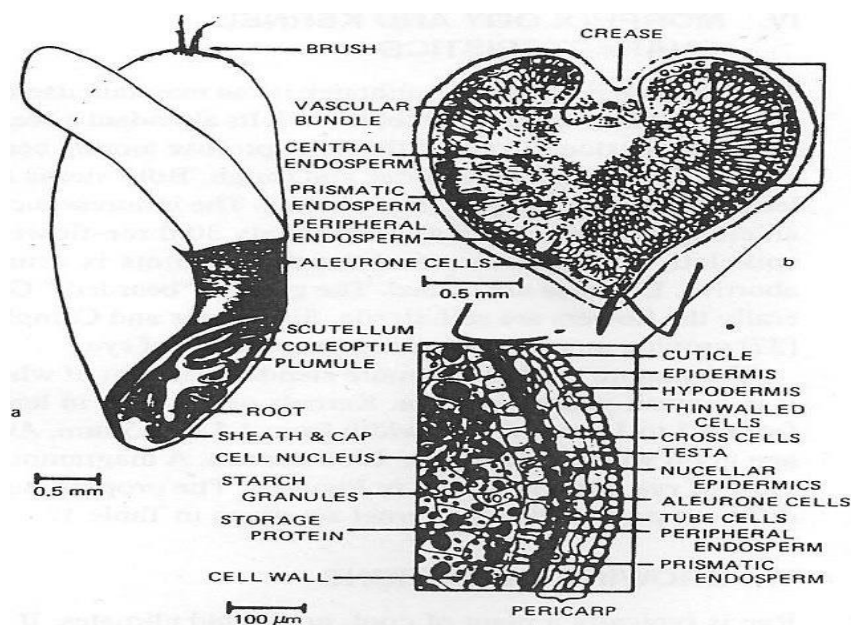
1.4. Σίκαλη

Το επιστημονικό όνομα της σίκαλης είναι *Secale cereal*, ανήκει στην οικογένεια των Αγρωστωδών ή Γραμινιδών (Μονοκοτυλήδονα) και φαίνεται ότι καλλιεργήθηκε για πρώτη φορά πριν 4.000 περίπου χρόνια στην περιοχή της Μ. Ασίας. Η σίκαλη, κατά πάσα πιθανότητα, κατάγεται από τη Νοτιοδυτική Ασία, όπου απαντάται σε μεγάλη ποικιλία τύπων σαν ζιζάνιο του σιταριού και του κριθαριού.

Στο μεγαλύτερο ποσοστό της, η σίκαλη καλλιεργείται στις δροσερές εύκρατες ζώνες, αλλά μπορεί επίσης να αναπτυχθεί και σε ημι-άνυδρες περιοχές κοντά σε ερήμους και σε μεγάλα υψόμετρα. Επίσης, είναι εξαιρετικά ανθεκτική στο χειμωνιάτικο κρύο. Λόγω των

παραπάνω πλεονεκτημάτων, η σίκαλη είναι μια εξαιρετική εναλλακτική καλλιέργεια για περιοχές που δεν είναι κατάλληλες για άλλα σιτηρά. Μετά τον σίτο, η σίκαλη είναι το δημητριακό που χρησιμοποιείται για την παραγωγή αλεύρου και άρα για την παρασκευή άρτου και λοιπών αρτοσκευασμάτων. Η κατανάλωση σίκαλης έχει συνδεθεί με θετικές επιδράσεις στην πέψη και σε καρδιοπάθειες, υπερχοληστερολαιμία, παχυσαρκία κ.ά. (Hansen et al., 2003). Άλλες χρήσεις της αφορούν στην παραγωγή αλκοολούχων ποτών και τις ζωοτροφές (Bushuk, 2001).

Ο καρπός της σίκαλης, σε γενικές γραμμές, αποτελείται, όπως και ο καρπός του σίτου, από το ενδοσπέρμιο, το φύτρο και το περίβλημα, δηλαδή το πίτυρο (Εικόνα 3). Τα κύρια συστατικά του είναι το άμυλο, οι διαιτητικές ίνες και ανόργανες ύλες (τέφρα).



Εικόνα 3: Απεικόνιση κόκκου σίκαλης (Kulr, & Ponte, 2000).

Η περιεκτικότητα σε **πρωτεΐνες** για τις διάφορες ποικιλίες σίκαλης κυμαίνεται από 9 έως 15,4% (Seibel et al., 2001). Αυτές είναι κυρίως προλαμίνες (40-50%) και γλουτελίνες (30-40%) και, δευτερευόντως, γλοβουλίνες (6-10%) και αλβουμίνες (3-5%) (Hansen et al., 2004). Από πλευράς βιολογικής αξίας, οι πρωτεΐνες της σίκαλης περιέχουν λυσίνη (3,2-3,8 % των ολικών αμινοξέων), μεθειονίνη, βαλίνη, φαινυλαλανίνη και τρυπτοφάνη.

Τα **λιπίδια** βρίσκονται σε αρκετά χαμηλά ποσοστά αφού αποτελούν το 2,99% του βάρους του σπόρου. Η κατανομή τους στον σπόρο δεν είναι ομοιόμορφη, καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό τους βρίσκεται στο ενδοσπέρμιο (62,3%), ακολουθούμενο από το

φύτρο (34,5%). Το κύριο λιπαρό οξύ στη σίκαλη είναι το λινελαϊκό οξύ, και ακολουθούν το ελαϊκό και το παλμιτικό οξύ (Kulr, & Ponte, 2000).

Οι **υδατάνθρακες** αποτελούνται στο μεγαλύτερο ποσοστό τους (57,1-65,6%) από άμυλο (24-30 % σε αμυλόζη) και σε μικρά ποσοστά από ολιγοσακχαρίτες (Nilsson, et al., 1997). Από τους ολιγοσακχαρίτες, σε σημαντικές ποσότητες βρίσκεται η σακχαρόζη (0,7 %), ενώ σε μικρότερες ποσότητες απαντούν η γλυκόζη, η φρουκτόζη, η ραφινόζη, και η σταχυόζη (Henry, 1989).

Οι **διαιτητικές ίνες** περιέχονται στα κυτταρικά τοιχώματα του καρπού σε συγκεντρώσεις 14,7-20,9 % (Plaami et al., 2003) και περίπου το 25% τους είναι υδατοδιαλυτό. Ο κυριότερος εκπρόσωπος των διαιτητικών ινών της σίκαλης είναι οι πεντοζάνες, μια ομάδα μη αμυλούχων πολυσακχαριτών ποσοστού που αποτελείται κυρίως από αραβινοξυλάνες. Η περιεκτικότητα σε αραβινοξυλάνες είναι 6,5 και 12,2 % (Vinkx, et al., 1996). Οι αραβινοξυλάνες έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν νερό και έτσι να επιδρούν θετικά στον όγκο του άρτου (Knudsen, 1997).

Η περιεκτικότητα σε ανόργανα στοιχεία (**τέφρα**) κυμαίνεται από 1,61 ως 2,24 % (Seibel et al., 2001). Απαντούν κυρίως το κάλιο και ο φωσφόρος και ακολουθούν το μαγνήσιο, το ασβέστιο και το νάτριο. Από τα ιχνοστοιχεία επικρατούν ο σίδηρος και το μαγγάνιο (Lorenz & Kulr, 1991)

Το περιεχόμενο σε **βιταμίνες** είναι μειωμένο σε σχέση με άλλα σιτηρά. Οι κύριες βιταμίνες στη σίκαλη είναι το συγκρότημα των Β6 βιταμινών και η ριβοφλαβίνη. Επίσης, στο φύτρο συναντώνται υψηλά ποσοστά νιασίνης (Καραμάνος, 2008).

Όσον αφορά στο άλευρο της σίκαλης, λόγω περιορισμένης παρουσίας γλουτένης, αν χρησιμοποιηθεί αυτούσιο δίνει άρτο "βαρύ" και με μικρότερο όγκο.

1.5. Άλεση

Η άλεση είναι η διαδικασία παραγωγής αλεύρου από τα δημητριακά που ταυτόχρονα εξασφαλίζει μια ποικιλία χαρακτηριστικών στο άλευρο, με αποτέλεσμα να παράγονται άλευρα για πολλαπλές εφαρμογές. Πριν την άλεση πραγματοποιούνται συνήθως κάποιες διαδικασίες προκειμένου αυτή να έχει τα επιθυμητά αποτελέσματα. Αρχικά, πραγματοποιείται καθαρισμός των καρπών από προσμίξεις, όπως πέτρες, ρινίσματα μετάλλων, άχυρα, σκόνη, έντομα κ.α., με φυσικό και μηχανικό διαχωρισμό, π.χ. με κοσκίνισμα, μηχανές με τριβή και φυγοκέντρηση, μεταλλικούς ανιχνευτές κ.ά. Ακολουθεί πλύσιμο με καθαρό πόσιμο νερό και προαιρετική ρύθμιση της υγρασίας και θερμοκρασίας με σκοπό την ευκολότερη και καλύτερη άλεση (π.χ. ο φλοιός να γίνει ελαστικός και να μη θρυμματίζεται εύκολα κατά την άλεση). Ταυτόχρονα, επιδρά στη γλουτένη και βελτιώνει την αρτοποιητική ικανότητα. Μετά ξεκινά το στάδιο της άλεσης που πραγματοποιείται με τη χρήση μηχανικών μέσων που καλούνται μύλοι. Χαρακτηριστικά παραδείγματα μύλων είναι ο σφαιρόμυλος (ball mill), ο μύλος κοπής (cutter mill), ο κυλινδρόμυλος (roller mill) κ.ά. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε μύλος άλεσης με πεπιεσμένο αέρα (jet mill), ο οποίος και θα παρουσιαστεί παρακάτω.

1.5.1. Άλεση με πεπιεσμένο αέρα υψηλής ενέργειας (Jet Milling)

Με το πέρασμα των ετών αναπτύσσονται νέες μέθοδοι άλεσης με στόχο τη βελτίωση της ποιότητας των παραγόμενων αλεύρων τόσο από άποψη κοκκομετρίας και δυνατότητας ανάμιξης με άλλα άλευρα, όσο και για τη βιοδιαθεσιμότητα των βιοενεργών συστατικών όπως των διαιτητικών ινών, των ιχνοστοιχείων, των βιταμινών κ.λπ. Μία από αυτές τις νέες μεθόδους άλεσης είναι η κατηγορία Top-down, στην οποία η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων επιτυγχάνεται με την εφαρμογή δύναμης, όπως συμπίεση, κρούση και διάτμηση. Στην κατηγορία αυτή ανήκει και η άλεση με πεπιεσμένο αέρα, που άρχισε να χρησιμοποιείται μετά το 1950 (Prior et al., 1993). Η **Εικόνα 4**, παρουσιάζει τον μύλο με πεπιεσμένο αέρα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή.

Στην άλεση με πεπιεσμένο αέρα, ή πιο σωστά με πεπιεσμένα ρευστά, η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων επιτυγχάνεται με τη χρήση πιδάκων ρευστών υψηλής ταχύτητας και υψηλής πίεσης (συνήθως αέρα) για τη μετάδοση ενέργειας στα σωματίδια, με

αποτέλεσμα τη δημιουργία λεπτόκοκκων σωματιδίων (Chamayou & Dodds, 1997). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για περαιτέρω άλεση προαλεσμένων αλεύρων (Gommeren et al., 2000), ενώ παρέχει, επίσης, τη δυνατότητα άλεσης σκληρών και τραχιών υλικών.



Εικόνα 4: Μύλος άλεσης με πεπιεσμένο αέρα (jet mill) (Εργαστήριο Μηχανικής Τροφίμων, ΓΠΑ)

Στα βασικά πλεονεκτήματα αυτού του μύλου περιλαμβάνονται η δυνατότητα επίτευξης κοκκομετρίας κάτω από 40 μm με στενή κατανομή του μεγέθους των κόκκων, η εγκατάσταση του απαιτούμενου εξοπλισμού σε σχετικά μικρό χώρο, ο μικρός κίνδυνος επιμόλυνσης του προϊόντος με τα μέσα άλεσης, η δυνατότητα χρήσης σε πολλές διαφορετικές πρώτες ύλες κ.ά. (Midoux et al., 1999). Τα βασικά του μειονεκτήματα είναι η μεγάλη κατανάλωση ενέργειας σε σύγκριση με άλλα μέσα άλεσης (π.χ. μηχανική άλεση)

γιατί απαιτείται η παρουσία αεροσυμπιεστή (Mebtoul et al., 1996), καθώς και η μικρή δυναμικότητά του.

Η κοκκομετρία του τελικού προϊόντος καθορίζεται από τις βασικές παραμέτρους σχεδιασμού του μύλου. Αυτές είναι ο ρυθμός τροφοδοσίας του προϊόντος, ο ρυθμός τροφοδοσίας του αέρα και ο αριθμός των «περασμάτων» από τον μύλο (Tuunila & Nystrom, 1998). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η κοκκομετρία μειώνεται όσο αυξάνεται η παροχή του αέρα και όσο μειώνεται ο ρυθμός τροφοδοσίας του προϊόντος (Katz & Kalman, 2007, Teng et al., 2009). Ο αριθμός περασμάτων από το μύλο αλλά και η προάλεση με άλλου τύπου μύλο, επίσης, συνεισφέρουν στη μείωση του τελικού μεγέθους των σωματιδίων.

Αν και η εφαρμογή της ξεκίνησε από τις βιομηχανίες ορυκτών και φαρμάκων (Midoux et al., 1999), τα τελευταία χρόνια, η άλεση με πεπιεσμένο αέρα εφαρμόζεται και σε τρόφιμα. Για παράδειγμα, έχει χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή και μελέτη ρυζάλευρου με μειωμένη κοκκομετρία (<10 μ m) (Hossen et al., 2011). Ρυζάλευρο που προέκυψε από άλεση με πεπιεσμένο αέρα οδήγησε σε άρτους με αυξημένη διόγκωση, όπως αναφέρουν οι Araki et al. (2009) και Ashida et al. (2010). Θετικά ήταν και τα συμπεράσματα όταν ρυζάλευρο από άλεση με πεπιεσμένο αέρα ενσωματώθηκε και σε ζυμαρικά (Heo et al., 2013). Η επίδραση της άλεσης με πεπιεσμένο αέρα στα χαρακτηριστικά του αλεύρου σίτου και η ενσωμάτωση των λεπτόκοκκων αλεσμάτων σε άρτο και μπισκότα έχει επίσης μελετηθεί (Protonotariou et al., 2015 & 2016).

2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΑΛΕΥΡΩΝ

2.1. Μπισκότα

Τα μπισκότα είναι ένα έτοιμο προς κατανάλωση τρόφιμο που τα τελευταία χρόνια έχει αυξημένη κατανάλωση εξαιτίας της μεγάλης διάρκειας ζωής, ικανοποιητικής γεύσης και διατροφικής αξίας, ευκολίας μεταφοράς και χαμηλού κόστους (Chavan & Kadam, 1993). Η ετυμολογία της λέξης μπισκότο έχει προέλευση από τον Μεσαίωνα και από την λατινική λέξη *bis-cuit* που σημαίνει ψημένο δυο φορές. Τα μπισκότα ανήκουν στην κατηγορία των σακχαρούχων δίπυρων, παρασκευάζονται με αποξήρανση σε ειδικούς κλιβάνους και περιέχουν άλευρο, ζάχαρη, λιπαρές ύλες, γάλα, αφρόγαλα, κακάο, καφέ, σοκολάτα και άλλες πρώτες ύλες (ΚΤΠ, 2014).

Η παρασκευή ενός μπισκότου περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια (Almond, 1989, Faridi, 1994):

- ✓ Ανάμιξη όλων των βασικών υλικών στο ζυμωτήριο, οπότε και παρασκευάζεται η ζύμη που στη συνέχεια αφήνεται για μικρό χρονικό διάστημα ώστε να σταθεροποιηθεί και να πάρει την τελική της μορφή.
- ✓ Μορφοποίηση της ζύμης σε μορφή φύλλου που στη συνέχεια ανάλογα με τον τύπο του μπισκότου του δίνεται και το αντίστοιχο σχήμα και σχέδιο.
- ✓ Ψήσιμο των μπισκότων σε φούρνους (κλιβανισμός).
- ✓ Γέμισμα των μπισκότων που έχουν ήδη ψηθεί και κρυώσει με την ανάλογη γέμιση – Επικάλυψη των μπισκότων (όπου απαιτείται)
- ✓ Συσκευασία: Πολύ σημαντικό στάδιο αφού παίζει ρόλο στην προστασία του συσκευασμένου προϊόντος από: (α) Εξωτερικούς παράγοντες, όπως είναι η κρούση, δόνηση, συμπίεση κ.α., που μπορεί να προκαλέσουν αλλοίωση στην μορφή του, (β) Βιολογικούς παράγοντες, όπως είναι διάφοροι μικροοργανισμοί (έντομα, μικρόβια κ.ά.), οι οποίοι καθιστούν το προϊόν ακατάλληλο για βρώση, (γ) Φυσικοχημικούς παράγοντες, όπως είναι η υγρασία, η έλλειψη οξυγόνου, η υπερβολική έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία κ.ά., που μπορεί να προκαλέσουν αλλοίωση των συστατικών του περιεχομένου προϊόντος. Ταυτόχρονα, η συσκευασία

βοηθά στη διατήρηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών (π.χ. γεύση, οσμή κ.ά.), καθώς και στην ενημέρωση των καταναλωτών σχετικά με το προϊόν (ημερομηνία λήξης, συστατικά κ.ά).

Με βάση τη σύσταση, το κύριο συστατικό των μπισκότων σε ποσοστό 70% είναι τα δημητριακά που προσφέρουν στον ανθρώπινο οργανισμό ενέργεια και βοηθούν στην ισορροπία μεταξύ σακχάρων και αμύλου. Ωστόσο, η σύσταση των μπισκότων ποικίλει ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής τους και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν. Τα μπισκότα περιέχουν πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, βιταμίνες και φυτικές ίνες, που έχουν πηγή προέλευσης τα δημητριακά, το γάλα και τα αυγά που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά την παρασκευή τους, ενώ τα λιπαρά που περιέχονται στο μπισκότο είναι συνήθως φυτικής προέλευσης (Mamat et al. 2010).

Το αλεύρι που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των μπισκότων είναι κυρίως του άλευρο σίτου. Παρόλα αυτά τα τελευταία χρόνια έχει αποκτήσει ενδιαφέρον η χρήση μιγμάτων αλεύρων. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ποικιλία στη διατροφή, αξιοποιούνται τα πλεονεκτήματα της σύστασης άλλων αλεύρων και, έτσι, γίνεται ένα βήμα προς μια καλύτερη διατροφή (Fellers & Bean, 1988), ενώ δίνεται λύση και σε χώρες που πρέπει να εισάγουν το άλευρο σίτου γιατί δεν μπορούν να καλλιεργήσουν σιτάρι (Okpara & Egwy, 2015). Στο κομμάτι αυτό της χρήσης μίγματος αλεύρων εστιάζει το 6^ο Κεφάλαιο της παρούσας διατριβής.

Ταυτόχρονα, οι καταναλωτές συνέχεια αναζητούν νέα, υγιή, φυσικά και λειτουργικά τρόφιμα οδηγώντας έτσι τη Βιομηχανία Τροφίμων στην ανάπτυξη νέων προϊόντων με αυξημένη θρεπτική αξία και λειτουργικότητα. Για τα μπισκότα, αυτό είναι δυνατόν με αλλαγή της σύστασής του μέσω του εμπλουτισμού τους σε πρωτεΐνες ή διαιτητικές ίνες, αντικατάστασης της λιπαρής ύλης και της ζάχαρης, αύξησης της αντιοξειδωτικής ικανότητας και βελτίωσης των πρεβιοτικών χαρακτηριστικών (Vitali et al., 2009)

Στο πλαίσιο αυτό, στο Κεφάλαιο 7, χρησιμοποιήθηκε η ινουλίνη για μερική υποκατάσταση της ζάχαρης. Η ινουλίνη ανήκει στην ευρύτερη οικογένεια των φρουκτανών μιας και είναι ένας φρουκτοολιγοσακχαρίτης (FOS). Η ινουλίνη έχει μειωμένη θερμιδική αξία, συμβάλλει στη βελτίωση της υφής και της γεύσης των τροφίμων στα οποία προστίθεται, ενώ συχνά μειώνει και τη δυσάρεστη μετάγευση των τροφίμων που περιέχουν υψηλής έντασης γλυκαντικές ουσίες. Συχνά, χρησιμοποιείται ως αντικαταστάτης λιπαρών

σε γαλακτοκομικά προϊόντα και φαίνεται να έχει θετική επίδραση στη ρεολογία και τη σταθερότητα των προϊόντων (Brien et al., 2003). Ταυτόχρονα, δρα και ως διαιτητική ίνα και βελτιώνει την ομαλή λειτουργία του παχέος εντέρου (Coussement, 1999).

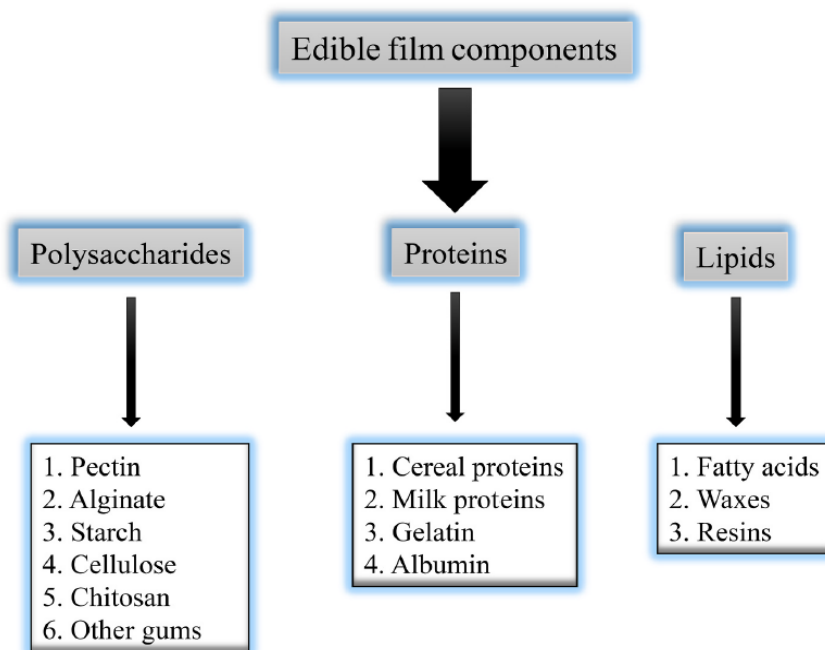
2.2. Εδώδιμες μεμβράνες

Η αυξανόμενη ζήτηση για υγιεινά τρόφιμα με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής έχει στρέψει την αντίστοιχη βιομηχανία στην ανάπτυξη νέων συστημάτων συσκευασίας των τροφίμων. Η παγκόσμια αγορά τα τελευταία χρόνια αναζητά όλο και περισσότερο φυσικά προϊόντα, τα οποία να είναι ασφαλή και ταυτόχρονα υψηλής ποιότητας. Στα πλαίσια αυτά γίνονται προσπάθειες για την αντικατάσταση της πλαστικής συσκευασίας από εδώδιμες μεμβράνες από φυσικά πολυμερή ζωικής και φυτικής προέλευσης. Οι εδώδιμες επικαλύψεις (edible coatings) και μεμβράνες (edible films) παρασκευάζονται από φυσικές πρώτες ύλες και η χρήση τους ενδείκνυται για τη συσκευασία φρέσκων και επεξεργασμένων τροφίμων, όπως φρούτα, λαχανικά, ιχθυρά και κρέας (Falguera et al., 2011).

Οι μεμβράνες είναι αυτόνομα υλικά περιτυλίγματος που αποτελούνται από ένα λεπτό στρώμα με πάχος μικρότερο από 0,3 mm, το οποίο εφαρμόζεται απ' ευθείας στην επιφάνεια του τροφίμου (Abdollahzadeh et al., 2021). Το κύριο πλεονέκτημά τους είναι ότι συμβάλλουν στη μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης, καθώς μπορούν να καταναλωθούν με τα συσκευασμένα προϊόντα. Εκτός από τις πιθανές λειτουργικές και θρεπτικές τους ιδιότητες, παρουσιάζουν και σημαντική βιοαποικοδομησιμότητα (Evageliou, 2013). Η χρήση των εδώδιμων μεμβρανών βελτιώνει τη συντήρηση, την ποιότητα, την ασφάλεια και τη διανομή των τροφίμων (Rojas-Grau et al., 2009). Επίσης, παρέχουν υψηλή προστατευτική δράση παρεμποδίζοντας την απώλεια της υγρασίας, τη μεταφορά του οξυγόνου, την οξείδωση των λιπιδίων και/ή την απώλεια του αρώματος. Επιπλέον, μπορούν να διασφαλίσουν την ακεραιότητα του προϊόντος ενισχύοντας τις μηχανικές του ιδιότητες (Valencia-Chamorro et al., 2011).

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή εδώδιμων μεμβρανών πρέπει γενικά να αναγνωρίζονται ως ασφαλή (Generally Recognized as Safe, GRAS) και να

καταναλώνονται με το τρόφιμο. Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 1**, ως υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως βιοπολυμερή, δηλαδή πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες, και λιπίδια όπως π.χ. λιπαρά οξέα, ή κάποιος συνδυασμός αυτών των δύο (Greener-Donhowe & Fennema, 1994).



Σχήμα 1: Κύρια συστατικά εδώδιμων μεμβρανών (Abdollahzadeh et al., 2021)

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες μεμβρανών με άμυλο, που έχει ως πλεονεκτήματα το χαμηλό κόστος και την ευκολία εξεύρεσής του αλλά και τις ποικιλίες των πηγών του (García et al., 2000). Αρκετές πρωτεΐνες έχουν, επίσης, χρησιμοποιηθεί, όπως οι πρωτεΐνες γάλακτος, η ζελατίνη κ.ά., αλλά οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών που προέκυψαν δεν ήταν οι ιδανικές ενώ και το κόστος τους ήταν μεγαλύτερο από των πλαστικών μεμβρανών (π.χ. Cao et al., 2007).

Ένα άλλο βασικό συστατικό των μεμβρανών είναι οι πλαστικοποιητές. Ουσίες όπως η γλυκερόλη και η σορβιτόλη προστίθενται προκειμένου να βελτιωθούν οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών (Gutiérrez et al., 2016) αφού προσδίδουν ευκαμψία και ευλυγισία στις μεμβράνες (García et al., 2000). Ταυτόχρονα, η παρουσία τους, βοηθά στην αύξηση της διαπερατότητας σε αέρια και νερού λόγω μείωσης των διαμοριακών δυνάμεων στα

πολυμερή (Mohamed et al., 2020). Οι ιδιότητες και η αποτελεσματικότητά τους καθορίζονται από το μέγεθός τους και τον αριθμό υδροξυλομάδων στο μόριό τους. Άλλα βιοενεργά συστατικά, όπως βιταμίνες, αντιοξειδωτικά, διαιτητικές ίνες κ.ά., μπορούν επίσης να υπάρχουν στις μεμβράνες (Tavassoli-Kafrani et al., 2016).

Ήδη από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι η σύσταση της μεμβράνης επηρεάζει το κόστος, τη διαθεσιμότητα, τις μηχανικές και οπτικές ιδιότητες αλλά και τις ιδιότητες φραγής. Επομένως, τα υλικά για την παρασκευή των μεμβρανών πρέπει να επιλέγονται ανάλογα με τις ιδιότητες των τροφίμων που θα χρησιμοποιηθούν. Συγχρόνως, μια μεμβράνη που παρασκευάζεται με ταυτόχρονη χρήση βιοπολυμερών και λιπιδίων, παρουσιάζει όχι μόνο τα πλεονεκτήματα της παρουσίας της κάθε ένωσης αλλά και εκείνα του συνδυασμού τους καθώς τα λιπίδια μειώνουν τη μετάδοση υδρατμών ενώ οι πρωτεΐνες και οι πολυσακχαρίτες προσφέρουν αντοχή στη μεμβράνη (Gontard et al., 1994).

Παρόλα αυτά, όταν έγιναν έρευνες για παρασκευή μεμβρανών με εμπορικά βιοπολυμερή (άμυλο, κυτταρίνες, ζελατίνες κ.ά.) και λιπίδια (πολυόλες, αιθέρια έλαια) (π.χ. Arvanitoyannis et al., 1998), τα αποτελέσματα δεν ήταν θετικά εξαιτίας της θερμοδυναμικής ασυμβατότητας των συστατικών, που μπορεί επίσης να οδηγήσει και σε διαχωρισμό φάσεων (Grinberg & Tolstoguzov, 1997). Μια εναλλακτική λύση για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα είναι η χρήση αλεύρων που είναι φυσικά μείγματα αμύλου, πρωτεϊνών, λιπιδίων και ινών. Παρουσία των αλεύρων, οι ιδιότητες της μεμβράνης εξαρτώνται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραπάνω συστατικών αλλά και τις πειραματικές συνθήκες παρασκευής τους (Araujo-Farro et al., 2010, Dias et al., 2010, Tapia-Blácido et al., 2007, Tapia-Blácido et al., 2011).

Παρόλα αυτά όμως είναι λίγες οι μελέτες σε μεμβράνες από άλευρα. Μέχρι σήμερα έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως άλευρο το οποίο προέρχεται από αμάρανθο, μπανάνα και ρύζι (π.χ. Dias et al., 2010, Pelissari et al., 2013). Πολύ λίγες μελέτες έχουν γίνει για μεμβράνες που προέρχονται από πιο κοινά άλευρα, όπως το άλευρο σίκαλης, καλαμποκιού ή σίτου (Valderrama Solano & Rojas de Gante, 2014). Για το λόγο αυτό, το Κεφάλαιο 7 είναι αφιερωμένο στην παρασκευή μεμβρανών από άλευρα σίτου, σίκαλης και μιγμάτων αυτών.

2.3. Πρωτεΐνες

Οι πρωτεΐνες ανήκουν στην κατηγορία των υδροκολλοειδών και βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία τροφίμων. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι παρουσιάζουν σημαντικές λειτουργικές ιδιότητες, μεταξύ των οποίων η ικανότητα συγκράτησης νερού, η γαλακτωματοποίηση, η πηκτωματοποίηση, και ο αφρισμός (Kinsella, 1982). Εξίσου σημαντικό όμως είναι ότι παρέχουν στον καταναλωτή τα απαραίτητα αμινοξέα για τη διατροφή του.

Οι εμπορικά χρησιμοποιούμενες πρωτεΐνες προέρχονται κατά κύριο λόγο από ζωικές πηγές. Αυτό όμως τείνει να αλλάξει τα τελευταία χρόνια για μια σειρά από λόγους (Henry & Kettlewell, 1996). Ένας από αυτούς τους λόγους είναι ο αυξανόμενος φόβος των καταναλωτών απέναντι στις ζωικές πρωτεΐνες π.χ. με την εμφάνιση της ασθένειας των τρελλών αγελάδων. Επίσης, για πολλούς καταναλωτές, υπάρχουν διατροφικοί περιορισμοί και ιδιαίτερες προτιμήσεις λόγω θρησκευτικών ή ηθικών πεποιθήσεων (Liu et al., 2009). Εξίσου σημαντικός λόγος είναι και η ανεπάρκεια πρωτεΐνης στην ανθρώπινη διατροφή στις υπανάπτυκτες χώρες (Lawal, 2005).

Οι φυτικές πρωτεΐνες έχουν και από μόνες τους πλεονεκτήματα. Έτσι, είναι φθηνές και άφθονες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καλά υποκατάστατα για τις ακριβές ζωικές πρωτεΐνες. Ως αποτέλεσμα, οι φυτικές πρωτεΐνες αποκτούν ένα κυρίαρχο ρόλο στην βιο-οικονομία του 21^{ου} αιώνα (Fetzer et al., 2020). Ταυτόχρονα όμως, αρχίζουν και γίνονται σημαντικές στην παρασκευή νέων τροφίμων μιας και αρχίζει να μειώνεται η προτίμηση των καταναλωτών σε τρόφιμα που βασίζονται στο κρέας (Lo et al., 2020). Υπάρχει όμως και μια άλλη πτυχή στην χρήση των φυτικών πρωτεϊνών. Τα τελευταία χρόνια, αρκετές έρευνες κατέδειξαν την αντιοξειδωτική ικανότητα πεπτιδίων που προέρχονται από φυτικές πρωτεΐνες. Εξαιτίας αυτού, οι φυτικές πρωτεΐνες θεωρούνται νέα πηγή για αντιοξειδωτικά πεπτίδια που αυτό σημαίνει όχι μόνο οικονομία σε ενέργεια αλλά και καθυστέρηση στην οξείδωση των τροφίμων και γενικά καλύτερη ποιότητα ζωής (Wen et al., 2020).

Για όλους τους παραπάνω λόγους, η παρούσα διατριβή ασχολήθηκε με την απομόνωση πρωτεϊνών από άλευρα σίκαλης (4^ο Κεφάλαιο).

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

ΆΛΕΥΡΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

Στην παρούσα διατριβή, μελετήθηκαν άλευρα από σίκαλη και κριθάρι (R και B, αντίστοιχα) που υποβλήθηκαν σε άλεση με πεπιεσμένο αέρα σε πίεση 8 bar και σε δυο διαφορετικές δυναμικότητες ροής πρώτης ύλης (90 και 70%) και άρα σε δυο διαφορετικούς ρυθμούς τροφοδοσίας (~4 και ~1 kg/h). Στα πλαίσια συγκεκριμένων κεφαλαίων χρησιμοποιήθηκαν επικουρικά άλευρο σίτου συμβατικής άλεσης (W) καθώς και ένα δεύτερο άλευρο σίκαλης συμβατικής άλεσης (RC). Όλα τα άλευρα συμβατικής άλεσης (σίτου, κριθαριού και σίκαλης) της παρούσας μελέτης ήταν προσφορά της εταιρείας Μύλοι Λούλη Α.Ε.

Ο Πίνακας 2 παρουσιάζει όλα τα άλευρα που χρησιμοποιήθηκαν και τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 2: Άλευρα που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή

Άλευρα	Βοτανική προέλευση	Χαρακτηριστικά αλεύρων	Μέση διάμετρος κόκκων (μm)*
W	Σίτος	Συμβατικής άλεσης	173,87±1,17
RC	Σίκαλη	Συμβατικής άλεσης	96,73 ^a ±3,02
R	Σίκαλη	Συμβατικής άλεσης	100,91 ^a ±2,39
R1	Σίκαλη	Από άλεση του R με πεπιεσμένο αέρα με ρυθμό τροφοδοσίας 4,2 kg/h	54,59 ^b ±0,16
R2	Σίκαλη	Από άλεση του R με πεπιεσμένο αέρα με ρυθμό τροφοδοσίας 1,33 kg/h	35,66 ^c ±0,56
B	Κριθάρι	Συμβατικής άλεσης	181,65 ^a ±3,32
B1	Κριθάρι	Από άλεση του B με πεπιεσμένο αέρα με ρυθμό τροφοδοσίας 3,35 kg/h	42,99 ^b ±1,22
B2	Κριθάρι	Από άλεση του B με πεπιεσμένο αέρα με ρυθμό τροφοδοσίας 1,17 kg/h	31,34 ^c ±1,12

*: Διαφορετικά γράμματα, για άλευρα της ίδιας βοτανικής προέλευσης, δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

3.ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΒΟΤΑΝΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΣΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΛΕΥΡΩΝ

3.1. Σκοπός

Για κάθε άλευρο τόσο η κοκκομετρία του όσο και η βοτανική του προέλευση είναι σημαντικοί παράγοντες για τις ιδιότητές του. Η άλεση με πεπιεσμένο αέρα είναι μια τεχνική με περιορισμένη εφαρμογή στα τρόφιμα ενώ δεν έχει μελετηθεί ιδιαίτερα στα άλευρα. Για αυτούς τους λόγους, στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκαν άλευρα από κριθάρι και σίκαλη τα οποία υπέστησαν άλεση με πεπιεσμένο αέρα σε δυο διαφορετικούς ρυθμούς τροφοδοσίας. Σκοπός του παρόντος κεφαλαίου ήταν η μελέτη της επίδρασης της μείωσης του μεγέθους των κόκκων των δύο αλεύρων στη σύσταση και στις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες τους και, συγκεκριμένα, στη συγκράτηση διαλυτών, στη συγκράτηση νερού και ελαίου, στην πηκτωματοποίηση, το χρώμα, την πυκνότητα, το πορώδες, το φαινολικό περιεχόμενο και την αντιοξειδωτική ικανότητα.

3.2. Υλικά και αντιδραστήρια

- Άλευρα κριθαριού (B, B1, B2) και σίκαλης (R, R1, R2)
- Απιονισμένο νερό
- Για τον προσδιορισμό της πρωτεΐνης με τη μέθοδο Kjeldahl χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 40%, υδροχλωρικού οξέος (HCl) 0,1 N και βορικού οξέος (H₃BO₃) 4% με δείκτες πράσινο της βρωμοκρεσόλης και ερυθρό του μεθυλίου.
- Για τον προσδιορισμό του κατεστραμμένου αμύλου χρησιμοποιήθηκαν βορικό οξύ (H₃BO₃), ιωδιούχο κάλιο (KI) και διάλυμα θειοθειικού νατρίου (Na₂S₂O₃) 0,1 M.
- Για τον προσδιορισμό της συγκράτησης διαλυτών χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα σακχαρόζης 50% κ.β., ανθρακικού νατρίου (Na₂CO₃) 5% κ.β., γαλακτικού οξέος 5% κ.β. και όξινου ανθρακικού νατρίου (NaHCO₃) 0,1N.

- Για τον προσδιορισμό φαινολικών συστατικών και αντιοξειδωτικής ικανότητας χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, DPPH (διφαινυλοπικρυλυδραζίλιο, 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl radical) και αιθανόλη (καθαρότητας 99,8%).

**Το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, καθώς και τα HCl και NaOH, ήταν της εταιρείας Merck (Darmstadt, Germany), ενώ όλα τα υπόλοιπα αντιδραστήρια ήταν της Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany).

3.3. Φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες αλεύρων

3.3.1. Μέτρηση κοκκομετρίας

Το μέγεθος των κόκκων αλεύρου προσδιορίστηκε με συσκευή κοκκομετρικής ανάλυσης με σκέδαση φωτός Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Worcestershire, UK), εξοπλισμένη με μονάδα ξηρής διασποράς Sirocco (Malvern Instruments, Worcestershire, UK). Ο δείκτης διάθλασης των στερεών σωματιδίων και η παράμετρος απορρόφησης ήταν 1,53 και 0,7, αντίστοιχα. Από τα δεδομένα υπολογίστηκε η μέση διάμετρος όγκου d_{43} ($= \sum n_i d_i^4 / \sum n_i d_i^3$), όπου n_i είναι ο αριθμός των κόκκων με διάμετρο d_i .

3.3.2. Σύσταση αλεύρων

Αναφορικά με τη σύσταση των αλεύρων, οι αναλύσεις περιελάμβαναν τον προσδιορισμό υγρασίας, τέφρας, λίπους και πρωτεΐνης. Η υγρασία και η τέφρα προσδιορίστηκαν με τις μεθόδους 925.10 του AOAC (1998) και 08-01 (2000) του AACC, αντίστοιχα, με τη χρήση φούρνου MEMMERT MODEL 100-800 και φούρνου αποτέφρωσης VULCAN 3-550 NEY με δυνατότητα ρύθμισης στους $550^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$, αντίστοιχα. Ο προσδιορισμός του λίπους πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Soxhlet (AOAC 945.16, 2000). Η περιεκτικότητα σε άζωτο προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Kjeldahl (AACC 46-10, 2000) χρησιμοποιώντας μονάδα απόσταξης Kjeltac 8100 και μετατράπηκε σε πρωτεΐνη με πολλαπλασιασμό με τον γενικό συντελεστή ($N \times 6,25$). Τέλος, έμμεσα από τη διαφορά υπολογίστηκε το ποσοστό των υδατανθράκων.

3.3.3. Προσδιορισμός κατεστραμμένου αμύλου

Ο προσδιορισμός του κατεστραμμένου αμύλου πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του SDmatic (Chopin Technologies, Γαλλία) ακολουθώντας τη μέθοδο 76-33.01 του AACC (2011). Πιο συγκεκριμένα, 3 g βορικού οξέος (H_3BO_3), 3 g ιωδιούχου καλίου (KI) και μία σταγόνα διαλύματος θειοθειικού νατρίου ($Na_2S_2O_3$) 0,1 M προστέθηκαν σε 120 mL απιονισμένου νερού και παρασκευάστηκε ένα διάλυμα μέσα στο οποίο προστέθηκε 1 g δείγματος αλεύρου. Η μέθοδος βασίζεται στη μέτρηση της ταχύτητας απορρόφησης του ιωδίου από τους κόκκους αμύλου χρησιμοποιώντας έναν αμπερομετρικό ανιχνευτή. Οι μετρήσεις για τον προσδιορισμό του κατεστραμμένου αμύλου πραγματοποιήθηκαν στις εγκαταστάσεις της εταιρίας Μύλοι Λούλη Α.Ε.

3.3.4. Ικανότητα συγκράτησης νερού (WAC) και ελαίου (OAC)

Η ικανότητα συγκράτησης νερού και ελαίου προσδιορίστηκε με τη μέθοδο του Beuchat (1977). Σε προζυγισμένο σωλήνα φυγοκέντρησης τοποθετήθηκαν 0,5 g αλεύρου και 5mL νερού (για την ικανότητα συγκράτησης νερού) ή 5mL ελαίου (για την ικανότητα συγκράτησης ελαίου) και, αφού αναδεύτηκαν, αφέθηκαν σε ηρεμία για 30 λεπτά. Ακολούθησε φυγοκέντρηση σε θερμοκρασία δωματίου με ταχύτητα $3000 \times g$ για 30 ή 40 λεπτά για WAC ή OAC, αντίστοιχα. Το υπερκείμενο υγρό απορρίφθηκε και ο σωλήνας με το ίζημα ξαναζυγίστηκε. Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε ο τύπος που ακολουθεί:

$$\%WAC/OAC = \left(\frac{W_2 - W_1}{W_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

όπου:

W_0 : Βάρος του δείγματος

W_1 : Το βάρος του σωλήνα φυγοκέντρησης με το δείγμα

W_2 : Το βάρος του σωλήνα φυγοκέντρησης μετά τη φυγοκέντρηση με το ίζημα

3.3.5. Ικανότητα συγκράτησης διαλυτών (SRC)

Η ικανότητα συγκράτησης διαφόρων διαλυτών (SRC) προσδιορίστηκε με τις μεθόδους 56-11 (AACC, 2000) για το γαλακτικό οξύ (LaSRC), τη σακχαρόζη (SuSRC) και το ανθρακικό νάτριο (SCRC), καθώς και με τη μέθοδο 56-10 (AACC, 2000) για το όξινο ανθρακικό νάτριο (AWRC). Οι μέθοδοι περιελάμβαναν ανάμιξη σε προζυγισμένο σωλήνα φυγοκέντρησης 1 g αλεύρου και 5 mL του εκάστοτε διαλύματος (σακχαρόζης, γαλακτικού οξέος, ανθρακικού νατρίου και όξινου ανθρακικού νατρίου), ανάδευση κάθε 5, 10, 15 και 20 λεπτά, φυγοκέντρηση, απομάκρυνση του υπερκείμενου και επαναζύγιση του σωλήνα φυγοκέντρησης. Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

$$\% \text{ SRC / AWRC} = \left[\frac{\text{βάρους ιζήματος}}{\text{βάρους άλευρου}} \times \left(\frac{86}{100 - \% \text{ υγρασία άλευρου}} \right) - 1 \right] \times 100 \quad (2)$$

Για κάθε δείγμα, πραγματοποιήθηκαν 3 επαναλήψεις του εκάστοτε προσδιορισμού. Οι τιμές εκφράστηκαν για υγρασία 14,0 %.

3.3.6. Προσδιορισμός πραγματικής πυκνότητας, φαινόμενης πυκνότητας και πορώδους

Το πορώδες προσδιορίστηκε με τη βοήθεια πυκνόμετρου (Stereopycnometer SPY-3, Quantachrome, Syosset, N.Y., ΗΠΑ) με ήλιο ως υγρό εκτόπισης. Ορισμένη ποσότητα αλεύρου μάζας m , προστέθηκε σε κύλινδρο με γνωστό όγκο (V_b). Το δείγμα τοποθετήθηκε στο θάλαμο του πυκνομέτρου, συμπιέστηκε και μετρήθηκε ο όγκος των στερεών (V_s). Η πραγματική πυκνότητα του δείγματος (ρ_s), η φαινόμενη πυκνότητα του δείγματος (ρ_b), και το πορώδες του δείγματος υπολογίστηκαν από τις εξισώσεις που ακολουθούν (Krokida et al., 1998):

$$\rho_s = m / V_s \quad (3)$$

$$\rho_b = m / V_b \quad (4)$$

$$\text{Πορώδες} = 1 - (\rho_b / \rho_s) \quad (5)$$

3.3.7. Προσδιορισμός χρώματος

Η μέτρηση των παραμέτρων χρώματος πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια χρωματόμετρου Minolta (CR-200, Minolta Company, Ramsey, NJ, USA). Οι παράμετροι του συστήματος CIELAB που μετρήθηκαν ήταν το $[L^*]$, που εκφράζει την φωτεινότητα ($[L^*] = 100$ αντιστοιχεί στο λευκό και $[L^*] = 0$ αντιστοιχεί στο μαύρο), το χρώμα $[a^*]$ (θετική τιμή $[a^*]$ υποδηλώνει κόκκινο χρώμα, ενώ αρνητική τιμή $[a^*]$ υποδηλώνει πράσινο χρώμα), και η απόχρωση $[b^*]$ (θετική τιμή b^* υποδηλώνει κίτρινο χρώμα, ενώ αρνητική τιμή $[b^*]$ υποδηλώνει μπλε χρώμα). Πραγματοποιήθηκαν τρεις μετρήσεις σε τρεις διαφορετικές θέσεις κάθε δείγματος αλεύρου. Η συνολική χρωματική διαφορά $[\Delta E^*]$ υπολογίστηκε εφαρμόζοντας την εξίσωση:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2} \quad (6)$$

όπου $[L_0^*]=96,98$, $[a_0^*]=-0,81$ και $[b_0^*]=3.19$ ενώ $[L^*]$, $[a^*]$ και $[b^*]$ είναι οι τιμές των παραμέτρων του κάθε δείγματος.

3.3.8. Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε διαλυτά φαινολικά συστατικά και αντιοξειδωτικής ικανότητας των αλεύρων

Για τους παραπάνω προσδιορισμούς αρχικά πραγματοποιήθηκε παραλαβή των διαλυτών φαινολικών ουσιών με υδατικό διάλυμα αιθανόλης 80% (v/v). Σε θερμοκρασία δωματίου, ποσότητα δείγματος αλεύρου ίση με 2 g εκχυλίστηκε δύο φορές με 10 mL διαλύματος αιθανόλης και μία φορά με 5 mL διαλύματος αιθανόλης. Κάθε βήμα εκχύλισης διήρκεσε 10 λεπτά. Τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε ταχύτητα $6200 \times g$ για 10 λεπτά και συλλέχθηκαν τα υπερκείμενα. Στα υπερκείμενα εκχυλίσματα προστέθηκε υδατικό διάλυμα αιθανόλης 80% (v/v) μέχρι ο τελικός όγκος να γίνει 25 mL και στη συνέχεια αποθηκεύτηκαν στους -20°C .

Το **ολικό φαινολικό περιεχόμενο** προσδιορίστηκε βάσει της μεθόδου που περιγράφεται από τους Singleton and Rossi (1965). Η μέθοδος αυτή, που ονομάζεται

Folin-Ciocalteu, λαμβάνοντας το όνομά της από τους δημιουργούς του βασικού αντιδραστηρίου της μεθόδου, είναι φωτομετρική και βασίζεται σε οξειδοαναγωγική αντίδραση με την οποία προσδιορίζεται το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο του δείγματος. Οι φαινολικές ενώσεις οξειδώνονται σε αλκαλικό περιβάλλον από το αντιδραστήριο (Folin-Ciocalteu reagent - FC), που είναι μίγμα από φωσφο-μολυβδαινικά και φωσφο-βολφραμικά ετεροπολυμερή οξέα. Τα παραπάνω οξέα, κατά την οξείδωση των φαινολικών ενώσεων, ανάγονται σε ένα μίγμα κυανών οξειδίων, που αποτελείται από βολφράμιο και μολυβδένιο (Prior et al., 2005). Για τον προσδιορισμό, σε δοκιμαστικό σωλήνα προστέθηκαν 0,5 mL εκχυλίσματος και 2,25 mL απιονισμένου H₂O. Κατόπιν, προστέθηκαν 0,25 mL αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu και το μίγμα αναδεύτηκε ήπια για 1 λεπτό. Μετά την πάροδο 8 λεπτών, προστέθηκαν 2 mL διαλύματος Na₂CO₃ 7,5 % (w/v) και το μείγμα αφέθηκε σε σκοτεινό μέρος και σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ώρα πριν φωτομετρηθεί στα 765 nm με τη χρήση φασματοφωτόμετρου UV-Vis διπλής δέσμης (JascoV-530, Τόκιο, Ιαπωνία) και τη βοήθεια τυφλού δείγματος. Η μέθοδος εφαρμόστηκε εις τριπλούν για κάθε δείγμα. Ο προσδιορισμός του ολικού φαινολικού περιεχομένου επιτεύχθηκε με τη βοήθεια πρότυπης καμπύλης αναφοράς με γαλλικό οξύ. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδύναμα γαλλικού οξέος ανά g δείγματος (mg GAE/g).

Ο προσδιορισμός της **αντιοξειδωτικής ικανότητας** των αλεύρων βασίστηκε στη μέθοδο που προτάθηκε από τους Brand-Williams et al. (1995), με κάποιες τροποποιήσεις. Πρόκειται για μια χρωματομετρική μέθοδο που βασίζεται στη δέσμευση των ελεύθερων ριζών του DPPH από τις πολυφαινόλες του δείγματος και συνοδεύεται από αλλαγή του χρώματος από ιώδες σε ανοιχτό κίτρινο (Balentine et al., 1997). Για τον προσδιορισμό, ποσότητα εκχυλίσματος ίση με 1 mL αναμίχθηκε με 3 mL διαλύματος DPPH 10⁻⁴ M σε υδατικό διάλυμα αιθανόλης 80% (v/v). Το μείγμα αναδεύτηκε και αφέθηκε σε απόλυτο σκοτάδι για 30 λεπτά και σε θερμοκρασία δωματίου πριν φωτομετρηθεί στα 517 nm με τη χρήση φασματοφωτόμετρου UV-Vis διπλής δέσμης (JascoV-530, Τόκιο, Ιαπωνία). Δείγμα το οποίο περιείχε 1 mL υδατικής αιθανόλης 80% (v/v) και 3 mL διαλύματος DPPH 10⁻⁴ M χρησιμοποιήθηκε ως τυφλό. Το ποσοστό δέσμευσης της ρίζας DPPH δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\% \text{ Δέσμευση} = \frac{\text{Απορρόφηση τυφλού} - \text{Απορρόφηση του εκχυλίσματος αλεύρου}}{\text{Απορρόφηση τυφλού}} \times 100\% \quad (7)$$

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των δειγμάτων εκφράστηκε με τη μορφή του δείκτη IC_{50} , ο οποίος εκφράζει τη συγκέντρωση εκείνη του δείγματος που απαιτείται για να μειωθεί η αρχική συγκέντρωση του τυφλού διαλύματος DPPH κατά 50% (Sanchez – Moreno et al., 1998). Η συγκέντρωση αυτή προσδιορίστηκε από τη γραφική παράσταση των ποσοστών δέσμευσης του DPPH με τη συγκέντρωση των δειγμάτων.

3.3.9. Πηκτωματοποίηση αλεύρων

Για να διερευνηθεί η ικανότητα των αλεύρων να σχηματίζουν πηκτές, παρασκευάστηκαν εναιωρήματα αλεύρου σε συγκεντρώσεις 2, 4, 6, 10, 14, 16, 18 και 20% (w/v) σε απεσταγμένο νερό. Τα εναιωρήματα τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο στους 100°C για 1 ώρα. Στη συνέχεια, αναδεύτηκαν σε vortex, τοποθετήθηκαν στο ψυγείο για 2 ώρες και αντιστράφηκαν (Coffman & Garcia, 1977)

Οι διασπορές αλεύρου για εκείνες τις συγκεντρώσεις που δεν παρατηρήθηκε κατακρήμνιση ή ολίσθηση στην παραπάνω δοκιμή πηκτωματοποίησης μελετήθηκαν ως προς τις ιδιότητες των πηκτών τους. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο στους 90°C για 30 λεπτά και στη συνέχεια αποθηκεύθηκαν στο ψυγείο όλη τη νύχτα (Joshi et al., (2013), με τροποποιήσεις). Κυλινδρικά δείγματα ύψους 20 mm και διαμέτρου 16 mm συμπιέστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου μονοαξονικά χρησιμοποιώντας ένα έμβολο διαμέτρου 40 mm με σταθερό ρυθμό 48 mm/min και έως 70% παραμόρφωση με τη βοήθεια του οργάνου Instron Universal (Instron 1011, Massachusetts, USA) (Evageliou et al., 2010).

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος τριών καμπυλών συμπίεσης. Από τις καμπύλες υπολογίστηκαν: (α) η «πραγματική παραμόρφωση» που δείχνει την έκταση της παραμόρφωσης και δίνεται από το $\ln(L_0/L)$ όπου τα L_0 και L είναι το ύψος του δείγματος πριν και κατά τη συμπίεση, (β) η «πραγματική τάση», που είναι η τάση διορθωμένη για τη μεγέθυνση του εμβαδού της επιφάνειας του δείγματος κατά τη

συμπίεση, δίνεται από τον τύπο $\left[\frac{F}{A} \left(\frac{L}{L_0} \right) \right]$ όπου F είναι η δύναμη που ασκείται στο

δείγμα και A το αρχικό εμβαδό επιφάνειας του δείγματος και (γ) ο συντελεστής ελαστικότητας που υπολογίστηκε από το λογισμικό του οργάνου. Στα αποτελέσματα

παρουσιάζονται η μέγιστη τάση και η μέγιστη παραμόρφωση που είναι η πραγματική τάση και παραμόρφωση στο σημείο κατάρρευσης του δείγματος.

3.3.10. Στατιστική ανάλυση

Προκειμένου να προσδιοριστούν σημαντικές διαφορές μεταξύ των μετρήσεων διεξήχθησαν αναλύσεις διασποράς ή διακύμανσης (ANOVA) και τεστ LSD (Least Significant Difference) στα δεδομένα. Σημαντικές θεωρήθηκαν οι τιμές με $p < 0,05$. Το επίπεδο σημαντικότητας ήταν 95%. Τα δεδομένα αναλύθηκαν με το στατιστικό πακέτο λογισμικού Statistica v.8.0 για Windows.

3.4. Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα άλευρα που μελετήθηκαν στο παρόν κεφάλαιο ήταν κριθαριού και σίκαλης. Τα αρχικά (εμπορικά) άλευρα κριθαριού (B) και σίκαλης (R) υποβλήθηκαν σε άλεση με πεπιεσμένο αέρα σε δυο διαφορετικούς ρυθμούς τροφοδοσίας και προέκυψαν τα πιο λεπτόκοκκα άλευρα B1, R1 και B2, R2, αντίστοιχα για κάθε ρυθμό τροφοδοσίας. Όπως φαίνεται στον **Πίνακα 2**, που παρουσιάζει το μέγεθος των κόκκων όλων των αλεύρων, αυτή η μείωση ήταν στατιστικά σημαντική για τα εμπορικά άλευρα και τα άλευρα από άλεση με πεπιεσμένο αέρα. Συγκεκριμένα, ο ρυθμός τροφοδοσίας της πρώτης ύλης ήταν σημαντικός καθώς ο μικρότερος ρυθμός τροφοδοσίας οδήγησε σε μικρότερο μέγεθος κόκκων. Αυτό αποδίδεται στη σχέση του ρυθμού τροφοδοσίας του μύλου με πεπιεσμένο αέρα με τις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων. Με αύξηση του ρυθμού τροφοδοσίας, οι αλληλεπιδράσεις και οι συγκρούσεις των σωματιδίων μεταξύ τους αλλά και με το τοίχωμα του ακροφυσίου αυξάνονται, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ταχύτητά τους και, επομένως, τον περιορισμό της θραύση τους κατά την πρόσκρουση (Ghambari et al., 2012).

Η μείωση του μεγέθους των κόκκων αυξάνει την επιφάνεια ανά μονάδα όγκου (Ayles et al., 1999) κι αυτό αναμένεται να επηρεάσει τόσο τη σύσταση όσο και τις ιδιότητες των αλεύρων. Προκειμένου να διερευνηθεί η έκταση αυτής της επίδρασης, προσδιορίστηκε η σύσταση των αλεύρων και μετρήθηκαν αρκετές φυσικοχημικές και μηχανικές

παράμετροι. Τα αποτελέσματα των παραπάνω προσδιορισμών παρουσιάζονται στους **Πίνακες 3-8**.

3.4.1. Υγρασία, πρωτεΐνες, λίπη, τέφρα και κατεστραμμένο άμυλο των αλεύρων

Η περιεκτικότητα σε υγρασία, πρωτεΐνες, λίπη, τέφρα και κατεστραμμένο άμυλο για όλα τα άλευρα που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3**. Μια πρώτη παρατήρηση είναι ότι και για τα δύο άλευρα, σίκαλης και κριθαριού, η υγρασία μειώθηκε με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων. Έτσι, για το άλευρο από κριθάρι η υγρασία μειώθηκε από 11,53% σε 5,83% και για αυτό της σίκαλης από 9,76% σε 6,03%. Αυτή η μείωση μπορεί να αποδοθεί στην έκθεση του αλεύρου κατά τη διάρκεια της άλεσης σε ξηρό αέρα υψηλής ροής (Protonotariou et al., 2014).

Τα αρχικά εμπορικά άλευρα σίκαλης και κριθαριού (R και B) είχαν περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες ~9,5%, ενώ η περιεκτικότητά τους σε τέφρα ήταν 1,55% και 1,15%, αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και τέφρα των αλεύρων που προέκυψαν από την άλεση παρουσίασαν κάποιες διαφορές σε σχέση με τα άλευρα από τα οποία προήλθαν. Τα R2 και B2 περιείχαν στατιστικά την ίδια ποσότητα πρωτεΐνης αλλά μεγαλύτερη τέφρα από τα R και B, αντίστοιχα. Τα R1 και B1 παρουσίασαν στατιστικά μεγαλύτερες τιμές και για τις δύο παραμέτρους σε σύγκριση με τα μητρικά τους άλευρα. Δεδομένου ότι η ποσότητα πρωτεΐνης δεν πρέπει να αλλάζει με την άλεση με πεπιεσμένο αέρα, μια πιθανή εξήγηση για τις παρατηρούμενες τιμές θα μπορούσε να είναι ότι τα άλευρα που προέκυψαν από την άλεση με πεπιεσμένο αέρα είχαν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία από τα εμπορικά.

Όσον αφορά στο λίπος, η περιεκτικότητά του σε όλα τα άλευρα ήταν 5-6%. Για το άλευρο κριθαριού, η περιεκτικότητα σε λίπος μειώθηκε με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Για το άλευρο σίκαλης, η άλεση με χαμηλή ταχύτητα τροφοδοσίας δεν άλλαξε σημαντικά την περιεκτικότητα σε λίπος ενώ αντίθετα η άλεση με υψηλότερο ρυθμό τροφοδοσίας είχε ως αποτέλεσμα μειωμένη περιεκτικότητα σε λίπος.

Πίνακας 3: Υγρασία, πρωτεΐνες, λίπη, τέφρα και κατεστραμμένο άμυλο των αλεύρων

Άλευρα	Υγρασία (%)	Πρωτεΐνη (%)	Λίπος (%)	Τέφρα (%)	Κατεστραμμένο άμυλο (%)
R	9,76 ^a ±0,02	9,68 ^a ±0,12	5,82 ^a ±0,11	1,55 ^a ±0,016	3,62 ^a ±0,14
R1	7,57 ^b ±0,01	11,75 ^b ±0,06	5,11 ^b ±0,16	2,06 ^b ±0,015	4,08 ^b ±0,08
R2	6,03 ^c ±0,08	9,67 ^a ±0,14	5,91 ^a ±0,08	1,64 ^c ±0,016	3,96 ^b ±0,18
B	11,53 ^a ±0,04	9,52 ^a ±0,13	6,14 ^a ±0,08	1,15 ^a ±0,002	4,72 ^a ±0,00
B1	6,82 ^b ±0,03	10,56 ^b ±0,13	5,39 ^b ±0,05	1,16 ^b ±0,004	7,05 ^b ±0,07
B2	5,83 ^c ±0,06	9,39 ^a ±0,26	5,04 ^c ±0,06	1,25 ^c ±0,002	6,86 ^b ±0,32

*: Διαφορετικά γράμματα σε κάθε στήλη, για άλευρο της ίδιας βοτανικής προέλευσης, δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Στην περίπτωση του κατεστραμμένου αμύλου, η άλεση με πεπιεσμένο αέρα αύξησε την ποσότητα του κατεστραμμένου αμύλου στα άλευρα σίκαλης και κριθαριού. Η περιεκτικότητα σε κατεστραμμένο άμυλο αυξήθηκε από 3,62% σε 4,08% για τα άλευρα σίκαλης και από 4,72% σε 7,05% για τα άλευρα κριθαριού. Ταυτόχρονα, το R1 με το R2 καθώς και το B1 με το B2 παρουσίασαν στατιστικά το ίδιο περιεχόμενο κατεστραμμένου αμύλου. Καθώς η άλεση μπορεί να επηρεάσει τις μοριακές και δομικές ιδιότητες των φυσικών κόκκων αμύλου, η περιεκτικότητα σε κατεστραμμένο άμυλο αποτελεί έναν δείκτη της έκτασης αυτών των τροποποιήσεων. Επιπλέον, οι κόκκοι αμύλου αναμένεται να καταστραφούν από την εκτεταμένη άλεση (Torbica et al., 2012). Στο παρόν πείραμα, η άλεση με πεπιεσμένο αέρα αύξησε το περιεχόμενο του κατεστραμμένου αμύλου. Ωστόσο, για τα συγκεκριμένα δείγματα αλεύρου και υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, η καταστροφή του αμύλου επηρεάστηκε περισσότερο από την ίδια τη διαδικασία της άλεσης κι όχι από τον ρυθμό τροφοδοσίας της πρώτης ύλης.

3.4.2. Δοκιμές συγκράτησης διαλυτών των αλεύρων

Προκειμένου να εκτιμηθεί η καταλληλότητα των αλεύρων για την παραγωγή ενός συγκεκριμένου προϊόντος, διεξάγονται δοκιμές ικανότητας συγκράτησης διαλυτών (Duynejonck et al., 2012). Οι δοκιμές αυτές ποσοτικοποιούν την ικανότητα του αλεύρου να συγκρατεί έναν συγκεκριμένο διαλύτη, συσχετίζοντας με αυτό τον τρόπο την ποιότητα του αλεύρου με συγκεκριμένα συστατικά του (Kweon et al., 2009). Τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4**. Στα δείγματα με τους διπλούς αστερίσκους η διαδικασία φυγοκέντρησης επιμηκύνθηκε σε συνολικό χρόνο 30 λεπτών προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερος διαχωρισμός.

Πίνακας 4: Ικανότητα συγκράτησης διαλυτών

Άλευρα	WAC (%)	OAC (%)	LaSRC (%)	SuSRC (%)	SCSRC (%)	AWRC (%)
R	119,96 ^a ±4,5	96,95 ^a ±2,58	131,22 ^a ±1,06	**163,35 ^a ±4,32	147,7 ^a ±0,99	112,29 ^a ±0,94
R1	143,39 ^b ±3,3	82,49 ^b ±0,44	**159,91 ^b ±3,06	**91,4 ^b ±5,36	150,89 ^a ±1,21	**122,03 ^b ±1,95
R2	149,14 ^c ±1,02	69,48 ^c ±3,08	**167,55 ^c ±3,9	**95,9 ^b ±2,71	181,74 ^b ±12,81	**118,56 ^c ±1,42
B	94,92 ^a ±3,87	101,37 ^a ±2,08	87,67 ^a ±0,60	108,68 ^a ±1,15	101,84 ^a ±3,23	76,75 ^a ±1,53
B1	96,13 ^a ±2,19	76,04 ^b ±0,48	125,43 ^b ±1,63	**137,89 ^b ±1,77	122,50 ^b ±2,06	105,76 ^b ±1,93
B2	123,24 ^b ±1,36	79,89 ^b ±4,00	134,28 ^c ±3,6	**140,49 ^c ±1,86	142,49 ^c ±1,78	112,75 ^c ±0,52

*: Διαφορετικά γράμματα σε κάθε στήλη, για άλευρο της ίδιας βοτανικής προέλευσης δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% ($P < 0.05$).

** : Φυγοκέντρηση 30 λεπτών, προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερος διαχωρισμός, αντί 15 λεπτών, όπως προβλέπει η πρότυπη μέθοδος.

Όσον αφορά στο άλευρο σίκαλης, τα δείγματα άλεσης με πεπιεσμένο αέρα (R1 και R2) παρουσίασαν αυξημένη ικανότητα συγκράτησης νερού (WAC), γαλακτικού οξέος (LaSRC), ανθρακικού νατρίου (SCSRC) και όξινου ανθρακικού νατρίου (AWRC) σε σύγκριση με το εμπορικό (R). Η WAC αυξήθηκε από 119,96% σε 149,14%, η LaSRC από 131,22% σε 167,55%, η SCSRC από 147,7% σε 181,74% και η AWRC από 112,29% σε 122,03%.

Ταυτόχρονα, η ικανότητα συγκράτησης ελαίου και σακχαρόζης ήταν χαμηλότερη. Η OAC μειώθηκε από 96,25% σε 69,48% και η SuSRC από 163,35% σε 95,9%. Όταν πραγματοποιήθηκαν οι ίδιες δοκιμές σε άλευρα κριθαριού, όλες οι ικανότητες συγκράτησης, εκτός από εκείνες του ελαίου, αυξήθηκαν με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Το WAC αυξήθηκε από 94,92% σε 123,24%, η LaSRC από 87,67% σε 134,28%, η SCSRC από 101,84% σε 142,49%, η AWRC από 76,75% σε 112,75% και SuSRC από 108,68% σε 140,49%. Από την άλλη πλευρά, η OAC μειώθηκε από 101,37% σε 76,04%. Οι τιμές που προέκυψαν για τα δείγματα άλεσης με πεπιεσμένο αέρα σίκαλης αλλά και κριθαριού επηρεάστηκαν από τον ρυθμό τροφοδοσίας του μύλου.

Όπως αναφέρθηκε, η συγκράτηση νερού αυξήθηκε με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων (**Πίνακας 4**), γεγονός που ήταν αναμενόμενο λόγω της μεγαλύτερου εμβαδού επιφάνειας των μικρότερων κόκκων, και επομένως, του υψηλότερου ρυθμού ενυδάτωσής τους. Οι ιδιότητες ενυδάτωσης επηρεάζονται τόσο από τις πρωτεΐνες όσο και από τους πολυσακχαρίτες που υπάρχουν στο άλευρο (Gaines & Finney, 1989), αλλά και από τη διαδικασία άλεσης λόγω της καταστροφής που προκαλείται στις δομές των κόκκων. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, η καταστροφή του αμύλου επιφέρει αύξηση της ικανότητας συγκράτησης νερού των αλεύρων από δημητριακά λόγω των αυξημένων επιπέδων αμύλου που μπορούν να ενυδατωθούν (Rao et al., 2016). Βάσει των παραπάνω, η μεγαλύτερη περιεκτικότητα των αλεύρων από άλεση με πεπιεσμένο αέρα σε κατεστραμμένο άμυλο, δικαιολογεί και τη μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης νερού που εμφάνισαν αυτά σε σχέση με τα εμπορικά (**Πίνακες 3 και 4**).

Η συγκράτηση ανθρακικού νατρίου (SCSRC) επίσης σχετίζεται με τα επίπεδα κατεστραμμένου αμύλου του αλεύρου (Bloksma & Bushuk, 1988), ενώ το AWRC συνδέεται τόσο με το κατεστραμμένο άμυλο όσο και με το περιεχόμενο σε υδατοδιαλυτές πεντοζάνες και, κατά συνέπεια, την συγκράτηση ανθρακικού νατρίου (Colombo et al., 2008). Όπως μπορεί εύκολα να φανεί συγκρίνοντας τους **Πίνακες 3 και 4**, η περιεκτικότητα σε κατεστραμμένο άμυλο, η SCSRC και η AWRC είναι ανάλογα μεγέθη.

Η συγκράτηση γαλακτικού οξέος (LaSRC) σχετίζεται με τον σχηματισμό του δικτύου της γλουτένης, την ισχύ της γλουτένης (Kweon et al., 2011) καθώς και την περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες. Μεγαλύτερες τιμές γαλακτικού οξέος σημαίνουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε γλουτένη (Gaines, 2000). Ωστόσο, καθώς τα άλευρα σίκαλης και κριθαριού περιέχουν

μικρή ποσότητα γλουτένης, ο προσδιορισμός της με την τυπική μέθοδο δεν ήταν δυνατός στην παρούσα μελέτη.

Η συγκράτηση σακχαρόζης (SuSRC) σχετίζεται με τις αραβινοξυλάνες του αλεύρου. Οι αραβινοξυλάνες είναι οι πιο σημαντικοί υδατάνθρακες πέραν του αμύλου στα άλευρα. Από τα δεδομένα του **Πίνακα 3**, το ποσοστό των υδατανθράκων στα δείγματα προσδιορίστηκε έμμεσα ως διαφορά δηλαδή αφαιρώντας από το 100% το άθροισμα της συγκέντρωσης όλων των υπόλοιπων συστατικών. Έτσι, η περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες στα άλευρα σίκαλης ήταν 73,19%, 73,51% και 76,75% για τα R, R1 και R2, αντίστοιχα και για το άλευρο κριθαριού 71,66%, 76,07% και 78,49%, για B, B1 και B2, αντίστοιχα, δηλαδή αυξήθηκε με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων. Επιπλέον, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η άλεση με σφαίρες βελτίωσε την ικανότητα εκχύλισης των αραβινοξυλανών (Craeyveld et al., 2008). Σύμφωνα με τον **Πίνακα 4**, στο άλευρο κριθαριού, η μείωση του μεγέθους των κόκκων οδήγησε σε αυξημένη συγκράτηση σακχαρόζης, που συμφωνεί με τα όσα αναφέρθηκαν νωρίτερα για την περιεκτικότητα των αλεύρων σε υδατάνθρακες. Ταυτόχρονα, καθώς η σίκαλη είναι πλουσιότερη σε αραβινοξυλάνες από το κριθάρι, το R παρουσίασε μεγαλύτερη συγκράτηση σακχαρόζης από όλα τα άλευρα κριθαριού, ανεξάρτητα από το μέγεθος των σωματιδίων τους. Ωστόσο, τα δείγματα σίκαλης με άλεση με πεπιεσμένο αέρα έδειξαν χαμηλότερη συγκράτηση σακχαρόζης από τα άλευρα κριθαριού. Αυτή η παρατήρηση αποδόθηκε στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε η οποία δεν επέτρεψε καλό διαχωρισμό με φυγοκέντρηση.

Η συγκράτηση ελαίου (OAC) είναι μια εξίσου σημαντική λειτουργική ιδιότητα. Σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν νωρίτερα, η OAC αναμενόταν επίσης να αυξηθεί με τα μικρά μεγέθη των κόκκων, κάτι που όμως δεν παρατηρήθηκε στην παρούσα διατριβή. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι ο μηχανισμός συγκράτησης ελαίου οφείλεται κυρίως στη φυσική παγίδευση του ελαίου μέσω τριχοειδούς έλξης (Kinsella, 1976).

3.4.3. Πορώδες, πραγματική και φαινόμενη πυκνότητα των αλεύρων

Το πορώδες, η πραγματική και η φαινόμενη πυκνότητα είναι οι επόμενες ιδιότητες που αξιολογήθηκαν. Σύμφωνα με τον **Πίνακα 5**, η πραγματική αλλά και η φαινόμενη πυκνότητα για τα άλευρα κριθαριού μειώθηκαν με τη μείωση της κοκκομετρίας

(η πραγματική πυκνότητα από $1,40 \text{ g/cm}^3$ μειώθηκε σε $1,36 \text{ g/cm}^3$ και η φαινόμενη πυκνότητα από $0,48 \text{ g/cm}^3$ σε $0,39 \text{ g/cm}^3$), ενώ το πορώδες ήταν μεγαλύτερο για τα αλεσμένα δείγματα ($0,72$ αντί για $0,66$ για το εμπορικό). Στην περίπτωση της σίκαλης, αναφέρθηκαν στατιστικά διαφορετικές τιμές μόνο μεταξύ δειγμάτων από διαφορετικές διαδικασίες άλεσης. Έτσι, τα R1 και R2 είχαν στατιστικά τις ίδιες τιμές για τις παραμέτρους που μελετήθηκαν. Ταυτόχρονα, και τα δύο είχαν υψηλότερο πορώδες ($0,71 \text{ g/cm}^3$) και χαμηλότερη φαινόμενη και πραγματική πυκνότητα ($1,39 \text{ g/cm}^3$ και $0,40 \text{ g/cm}^3$, αντίστοιχα) σε σύγκριση με το R ($0,70$, $1,41 \text{ g/cm}^3$ και $0,43 \text{ g/cm}^3$ για πορώδες, φαινόμενη και πραγματική πυκνότητα, αντίστοιχα).

Πίνακας 5: Πορώδες, πραγματική και φαινόμενη πυκνότητα των αλεύρων

Άλευρα	Πορώδες	Πραγματική πυκνότητα (g/cm^3)	Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm^3)
R	$0,70^a \pm 0,005$	$1,41^a \pm 0,002$	$0,43^a \pm 0,008$
R1	$0,71^b \pm 0,004$	$1,39^b \pm 0,003$	$0,40^b \pm 0,007$
R2	$0,71^b \pm 0,001$	$1,39^b \pm 0,004$	$0,40^b \pm 0,000$
B	$0,66^a \pm 0,001$	$1,40^a \pm 0,003$	$0,48^a \pm 0,000$
B1	$0,71^b \pm 0,001$	$1,38^b \pm 0,002$	$0,40^b \pm 0,001$
B2	$0,72^b \pm 0,002$	$1,36^c \pm 0,003$	$0,39^c \pm 0,003$

*: Διαφορετικά γράμματα σε κάθε στήλη, για άλευρο της ίδιας βοτανικής προέλευσης δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Αυτές οι παρατηρήσεις δεν ήταν οι αναμενόμενες, αφού, βάσει της κοκκομετρίας, τα άλευρα από την άλεση με πεπιεσμένο αέρα θα είχαν χαμηλότερο πορώδες από το μητρικό τους άλευρο. Μια πιθανή εξήγηση για αυτήν την απόκλιση θα μπορούσε να είναι ο σχηματισμός συσσωματωμάτων κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Επιπλέον, λόγω της μείωσης της υγρασίας των αλεύρων (**Πίνακας 3**), ο ίδιος όγκος καταλαμβάνεται από

μειωμένο βάρος κόκκων. Έτσι, η πραγματική και η φαινόμενη πυκνότητα μειώνονται με το μέγεθος των κόκκων.

3.4.4. Φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική ικανότητα των αλεύρων

Το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο και η αντιοξειδωτική ικανότητα των αλεύρων παρουσιάζεται στον **Πίνακα 6**. Σύμφωνα με αυτόν, όλα τα άλευρα σίκαλης είχαν στατιστικά το ίδιο συνολικό φαινολικό περιεχόμενο (~ 1,1 mg GAE/g). Όσον αφορά στα άλευρα κριθαριού, το εμπορικό άλευρο Β είχε το μεγαλύτερο συνολικό φαινολικό περιεχόμενο μεταξύ όλων των αλεύρων που μελετήθηκαν (1,33 mg GAE/g). Ταυτόχρονα, για τα άλευρα κριθαριού η μείωση του μεγέθους των κόκκων συνοδεύτηκε από μείωση και στο συνολικό φαινολικό περιεχόμενο. Επιπλέον, η αντιοξειδωτική ικανότητα των αλεύρων κριθαριού ήταν μεγαλύτερη σε σύγκριση με τα άλευρα σίκαλης (IC₅₀: ~ 20 mg/mL και ~ 40 mg/mL, αντίστοιχα). Τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται από τα αναμενόμενα βάσει της κοκκομετρίας, αφού η παραλαβή των φαινολικών θα έπρεπε να διευκολυνθεί με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων. Κατά ανάλογο τρόπο όπως για το πορώδες, ο σχηματισμός συσσωματωμάτων κατά την διαδικασία θα μπορούσε να είναι ένας λόγος για τις συγκεκριμένες παρατηρήσεις.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, παρατηρείται σημαντική διακύμανση στην αντιοξειδωτική δράση και το φυτοχημικό περιεχόμενο μεταξύ των διαφόρων δημητριακών (Zilic et al., 2011). Ταυτόχρονα, το υψηλό φαινολικό περιεχόμενο αναφέρεται ως ένα γνωστό πλεονέκτημα του κριθαριού, κάτι το οποίο επιβεβαίωσαν και οι μετρήσεις μας μιας και το άλευρο κριθαριού Β παρουσίασε τα μεγαλύτερα φαινολικό περιεχόμενο μεταξύ όλων των αλεύρων που μελετήθηκαν. Σύμφωνα με τους Holtekjolen et al. (2006), τα περισσότερα από τα ελεύθερα φαινολικά του κριθαριού είναι φλαβανόλες και τοκοφερόλες, ενώ τα δεσμευμένα φαινολικά είναι κυρίως φαινολικά οξέα (φερουλικό οξύ και p-κουμαρικό οξύ). Καθώς όλα αυτά είναι γνωστό ότι έχουν αντιοξειδωτική δράση (Andreasen et al., 2001), αναμενόταν η υψηλότερη αντιοξειδωτική δράση του κριθαριού έναντι της σίκαλης. Ωστόσο, τα άλευρα σίκαλης έδειξαν συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας σε φαινολικά και της αντιοξειδωτικής δράσης, ενώ τα άλευρα κριθαριού όχι. Η βιβλιογραφία για το θέμα αυτό αναφέρει ότι η αντιοξειδωτική δράση μεμονωμένων φαινολικών ενώσεων μπορεί να είναι

διαφορετική καθώς εξαρτάται από την ικανότητα τους να δράσουν ως δότες πρωτονίων (Rice-Evans et al., 1996).

Πίνακας 6: Φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική ικανότητα των αλεύρων

Άλευρα	Φαινολικό περιεχόμενο (mg GAE/g)	Αντιοξειδωτική ικανότητα (IC ₅₀ mg/mL)
R	1,08 ^a ±0,06	43,59 ^a ±0,64
R1	1,18 ^a ±0,10	39,87 ^b ±0,55
R2	1,07 ^a ±0,11	43,73 ^a ±0,22
B	1,33 ^a ±0,05	22,38 ^a ±0,59
B1	1,19 ^{a,b} ±0,14	19,81 ^b ±0,44
B2	1,01 ^b ±0,15	22,02 ^a ±0,13

*: Διαφορετικά γράμματα σε κάθε στήλη, για άλευρο της ίδιας βοτανικής προέλευσης, δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

3.4.5. Χρώμα των αλεύρων

Οι παράμετροι που αφορούν στο χρώμα των δειγμάτων επίσης μελετήθηκαν και οι τιμές παρουσιάζονται στον **Πίνακα 7**. Η τιμή [α*] παρέμεινε η ίδια για όλα τα άλευρα σίκαλης ανεξάρτητα από το μέγεθος των κόκκων τους (~ -0,3). Κατά τη σύγκριση όλων των αλεύρων σίκαλης, το R1 είχε διαφορετική τιμή [b*] αλλά τις ίδιες τιμές [L*] και [ΔΕ*] σε σύγκριση με το R. Επιπλέον, το R2 είχε διαφορετικές τιμές [L*], [b*] και [ΔΕ*] σε σύγκριση με το R. Ωστόσο, όταν έγινε σύγκριση του καθενός από τα άλευρα από άλεση με πεπιεσμένο αέρα με το R, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της άλεσης με πεπιεσμένο αέρα, η συνολική διαφορά χρώματος ήταν στατιστικά η ίδια. Όσον αφορά στο άλευρο κριθαριού (**Πίνακας 7**), οι παράμετροι χρώματος [α*] και [b*] για τα B1 και B2 είχαν στατιστικά διαφορετικές τιμές τόσο μεταξύ τους όσο και με το B. Επιπλέον, τα B1 και B2 παρουσίασαν στατιστικά τις ίδιες τιμές [L*], που ήταν μεγαλύτερες από αυτή του B. Κατά τη

σύγκριση της τιμής της συνολικής διαφοράς χρώματος καθενός από τα άλευρα από άλεση με πεπιεσμένο αέρα με το Β, τα στατιστικά στοιχεία έδειξαν σημαντική διαφορά. Συνολικά, όσον αφορά στο $[\Delta E^*]$, η άλεση με πεπιεσμένο αέρα είχε επίδραση μόνο στα άλευρα κριθαριού. Ταυτόχρονα, και τα δύο άλευρα όταν υποβλήθηκαν σε άλεση με πεπιεσμένο αέρα και μειώθηκε η κοκκομετρία τους έγιναν πιο φωτεινά. Επιπλέον, με την εξαίρεση του Β2, η κίτρινή τους απόχρωση δεν άλλαξε σημαντικά. Οι Takahashi et al. (2013) επίσης ανέφεραν αύξηση φωτεινότητας σε άλευρο ρυζιού μετά την κονιοποίηση του σε μικροκλίμακα.

Πίνακας 7: Παράμετροι χρώματος των αλεύρων

Άλευρα	[L*]	[α*]	[b*]	[ΔΕ*]
R	84,73 ^a ±0,23	-0,33 ^a ±0,04	7,43 ^a ±0,13	12,97 ^a ±0,26
R1	85,05 ^{a,b} ±0,26	-0,32 ^a ±0,04	7,17 ^b ±0,05	12,58 ^{a,b} ±0,26
R2	85,44 ^b ±0,11	-0,36 ^a ±0,03	8,01 ^c ±0,10	12,51 ^b ±0,14
B	87,44 ^a ±0,21	-0,66 ^a ±0,03	8,36 ^a ±0,07	10,86 ^a ±0,16
B1	88,90 ^b ±0,19	-0,73 ^b ±0,02	7,33 ^b ±0,06	9,07 ^b ±0,19
B2	88,62 ^b ±0,26	-0,80 ^c ±0,01	7,01 ^c ±0,09	9,19 ^b ±0,21

*: Διαφορετικά γράμματα σε κάθε στήλη, για άλευρο της ίδιας βοτανικής προέλευσης, δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Το χρώμα επηρεάζεται επίσης από τη βοτανική προέλευση του αλεύρου (Torbica et al., 2012). Έτσι, το άλευρο σίκαλης είναι πιο σκούρο από αυτό του κριθαριού. Επιπλέον, καθώς το λευκό χρώμα για ένα άλευρο αποτελεί σημαντική παράμετρο για την αποδοχή του από τους καταναλωτές, οι τιμές $[\alpha^*]$ και $[L^*]$ είναι κρίσιμες. Απαιτούνται χαμηλή τιμή $[\alpha^*]$ και υψηλή τιμή $[L^*]$. Το $[L^*]$ (δηλ. Φωτεινότητα) επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη διαδικασία άλεσης, το μέγεθος των κόκκων και το περιεχόμενο πίτουρο, ενώ συσχετίζεται και με την περιεκτικότητά τους σε ανόργανα συστατικά (τέφρα) (Protonotariou et al., 2014).

Τα άλευρα περιέχουν επίσης καροτενοειδή που επηρεάζουν την τιμή [b*] (δηλ. την κίτρινη απόχρωση).

3.4.6. Πηκτωματοποίηση αλεύρων

Η ικανότητα των αλεύρων να σχηματίζουν πηκτές ήταν μια ακόμα ιδιότητα που μελετήθηκε. Από τις αρχικές διασπορές αλεύρου αυξανόμενης συγκέντρωσης μόνο οι συγκεντρώσεις 16, 18 και 20% (w/v) δεν παρουσίασαν κατακρήμνιση ή ολίσθηση και έτσι, θεωρήθηκαν ως πηκτές. Η συγκέντρωση 16% (w/v) ορίστηκε ως η ελάχιστη απαιτούμενη συγκέντρωση του αλεύρου (LGC) ικανή να σχηματίσει πηκτή τόσο για τα άλευρα σίκαλης όσο και αυτά του κριθαριού.

Η μέγιστη τάση, η μέγιστη παραμόρφωση καθώς και ο συντελεστής ελαστικότητας των δειγμάτων στις τρεις συγκεντρώσεις 16, 18 και 20% (w/v) που οδήγησαν σε πηκτή υπολογίστηκαν από δοκιμές συμπίεσης και φαίνονται στον **Πίνακα 8**. Η μέγιστη τάση και η μέγιστη παραμόρφωση είναι ενδεικτικές της ισχύος και της ελαστικότητας του δικτύου, αντίστοιχα, και ο συντελεστής ελαστικότητας σχετίζεται με τη σταθερότητα του δικτύου.

Συνολικά, οι πηκτές του αλεύρου κριθαριού ήταν ισχυρότερες, πιο ελαστικές και πιο σταθερές από αυτές του αλεύρου της σίκαλης. Επιπλέον, για το άλευρο της ίδιας προέλευσης, η ισχύς και η σταθερότητα αυξήθηκαν με τη συγκέντρωση, όπως αναμενόταν, ενώ η ελαστικότητα παρέμεινε στατιστικά η ίδια. Οι πηκτές αλεύρου με πεπιεσμένο αέρα ήταν μαλακότερες και λιγότερο σταθερές από αυτές των εμπορικών αλεύρων, κάτι που ήταν πιο εμφανές στη χαμηλότερη συγκέντρωση. Στην περίπτωση του κριθαριού, ο ρυθμός τροφοδοσίας ήταν επίσης σημαντικός καθώς ο χαμηλότερος ρυθμός, για την ίδια συγκέντρωση αλεύρου, οδήγησε σε ισχυρότερες και πιο σταθερές πηκτές.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ικανότητα των αλεύρων να σχηματίζουν πηκτές εξαρτάται από τη σχετική συγκέντρωση των διαφόρων συστατικών του αλεύρου, όπως πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και λιπίδια (Shad et al., 2011). Σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν νωρίτερα και παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3** όλα τα άλευρα σίκαλης και κριθαριού που μελετήθηκαν είχαν περίπου την ίδια σύσταση. Άρα, το γεγονός ότι όλα τα άλευρα θα είχαν την ίδια LGC (δηλαδή 16% w/v) ήταν αναμενόμενο.

Πίνακας 8: Μέγιστη τάση, μέγιστη παραμόρφωση και συντελεστής ελαστικότητας για τις πηκτές των αλεύρων

Άλευρα	Συγκέντρωση (% w/v)	Μέγιστη παραμόρφωση	Μέγιστη τάση (kPa)	Συντελεστής ελαστικότητας (kPa)
R	16	0,59 ^a ±0,04	6,73 ^a ±0,15	17,57 ^a ±0,74
	18	0,60 ^a ±0,05	5,85 ^b ±0,43	14,19 ^b ±1,83
	20	0,57 ^a ±0,02	5,86 ^b ±0,79	15,93 ^a ±3,13
R1	16	0,68 ^a ±0,09	2,86 ^a ±0,21	7,70 ^a ±0,48
	18	0,70 ^a ±0,05	3,47 ^b ±0,06	7,79 ^a ±0,43
	20	0,71 ^a ±0,04	4,19 ^c ±0,17	10,17 ^b ±0,65
R2	16	0,76 ^a ±0,08	3,07 ^a ±0,27	8,14 ^a ±0,83
	18	0,78 ^a ±0,06	4,47 ^b ±0,14	10,60 ^b ±0,54
	20	0,76 ^a ±0,03	5,58 ^c ±0,18	12,64 ^c ±0,74
B	16	0,86 ^a ±0,05	13,87 ^a ±1,53	28,54 ^a ±3,03
	18	0,87 ^a ±0,06	14,51 ^a ±3,79	29,26 ^a ±3,43
	20	0,90 ^a ±0,04	15,83 ^a ±3,12	33,44 ^a ±8,08
B1	16	0,96 ^a ±0,06	7,75 ^a ±0,33	17,88 ^a ±1,30
	18	1,01 ^a ±0,07	10,54 ^b ±0,42	23,38 ^b ±1,21
	20	0,98 ^a ±0,03	13,70 ^c ±0,64	31,12 ^c ±2,34
B2	16	0,97 ^a ±0,07	10,22 ^a ±0,72	25,17 ^a ±2,40
	18	1,02 ^a ±0,04	14,37 ^b ±1,16	35,31 ^b ±3,63
	20	1,10 ^b ±0,07	19,11 ^c ±1,15	41,89 ^c ±2,03

*: Διαφορετικά γράμματα σε κάθε στήλη, για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις του κάθε αλεύρου, δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Η πηκτωματοποίηση ενός αλεύρου είναι μια θερμική επεξεργασία που περιλαμβάνει μετουσίωση πρωτεϊνών και ζελατινοποίηση αμύλου. Όσον αφορά στις πρωτεΐνες, όπως ήδη έχει αναφερθεί, δεν υπήρξαν μεγάλες διαφορές στην περιεκτικότητα τους μεταξύ των αλεύρων. Σχετικά με το άμυλο, η βιβλιογραφία αναφέρει ότι η καταστροφή του οδηγεί σε πολλά κλάσματα με πολύ διαφορετικούς ρόλους στη ζελατινοποίησή του και στις ιδιότητες διόγκωσής του (Barrera et al., 2013). Επίσης, ήδη αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο ότι η καταστροφή του αμύλου αυξάνει την ικανότητα απορρόφησης νερού. Επιπλέον, ο Tester (1997) δήλωσε ότι η καταστροφή του αμύλου μπορεί να διευκολύνει το σχηματισμό πηκτής λόγω της καταστροφής των δεσμών που εμποδίζουν τη διόγκωση των κόκκων στο νερό. Το γεγονός ότι τα άλευρα κριθαριού είχαν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε κατεστραμμένο άμυλο από αυτά της σίκαλης θα μπορούσε να εξηγήσει τη διαφορά στην ισχύ των πηκτών τους. Με το ίδιο σκεπτικό, και σε αντίθεση με τα ευρήματα του παρόντος Κεφαλαίου, οι πηκτές αλεύρου που έχουν αλεσθεί με πεπιεσμένο αέρα, λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητάς τους σε κατεστραμμένο άμυλο, έπρεπε να ήταν ισχυρότερες από τις πηκτές των εμπορικών αλεύρων. Ο Tester (1997) αναφέρει, επίσης, ότι υπάρχουν άμυλα που ακόμη και μετά από σοβαρή καταστροφή έχουν κάποιους δομικούς παράγοντες που εμποδίζουν τη μεγάλη διαστολή των κόκκων στο νερό.

Συνολικά, η πολυπλοκότητα του υποστρώματος ενός αλεύρου, καθώς και οι παράμετροι άλεσης, έχουν μεγάλη σημασία για το σχηματισμό πηκτής καθώς καθορίζουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων συστατικών καθώς και εκείνες με το νερό.

3.5. Συμπεράσματα

Όπως ήταν αναμενόμενο, η άλεση με πεπιεσμένο αέρα και η μείωση του μεγέθους των κόκκων των αλεύρων που προκαλεί, επηρέασαν τις περισσότερες από τις μελετηθείσες ιδιότητες λόγω της μεταβολής του εμβαδού επιφανείας των κόκκων. Όσον αφορά στη βοτανική προέλευση του αλεύρου, τα άλευρα σίκαλης και κριθαριού είχαν παρόμοια σύσταση με εξαίρεση το κατεστραμμένο άμυλο, του οποίου η περιεκτικότητα ήταν μεγαλύτερη στο άλευρο κριθαριού. Η ικανότητα συγκράτησης διαλυτών επίσης, επηρεάστηκε και συσχετίστηκε με τη σύσταση των αλεύρων. Η αντιοξειδωτική ικανότητα των αλεύρων κριθαριού ήταν μεγαλύτερη αυτών της σίκαλης αλλά αυτό δεν συνέβη και με το φαινολικό περιεχόμενο, σε αντίθεση με τα αναμενόμενα. Η άλεση οδήγησε σε

φωτεινότερα άλευρα σε σχέση με τα μητρικά με τα άλευρα σίκαλης να είναι πιο σκουρόχρωμα. Λόγω της παρόμοιας σύστασής τους, η LGC ήταν η ίδια για τα άλευρα σίκαλης και κριθαριού. Οι πηκτές του αλεύρου κριθαριού ήταν ισχυρότερες, πιο ελαστικές και πιο σταθερές από αυτές του αλεύρου της σίκαλης πιθανότατα λόγω του κατεστραμμένου αμύλου.

4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΛΑΒΗ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΑΠΟ ΑΛΕΥΡΟ ΣΙΚΑΛΗΣ

4.1. Σκοπός

Οι φυτικές πρωτεΐνες αρχίζουν τα τελευταία χρόνια και αποκτούν έναν σημαντικό ρόλο στη βιομηχανία τροφίμων π.χ. για την παρασκευή νέων τροφίμων, την εδωδιμη συσκευασία κ.ά. Το παρόν Κεφάλαιο ασχολείται με την απομόνωση πρωτεϊνών από άλευρο σίκαλης και μελετά την επίδραση του μεγέθους των κόκκων του αλεύρου στην απόδοση της διαδικασίας. Όπως είναι γνωστό, η απομόνωση των πρωτεϊνών περιλαμβάνει δύο στάδια: διαλυτοποίηση και καθίζηση. Το πρώτο μέρος του παρόντος Κεφαλαίου διερεύνησε τις βέλτιστες συνθήκες για απομόνωση πρωτεΐνης από αλεύρι σίκαλης και για τα δυο στάδια. Στο δεύτερο μέρος, οι βέλτιστες συνθήκες που επιλέχθηκαν στο πρώτο μέρος εφαρμόστηκαν σε άλευρα σίκαλης που διέφεραν στο μέγεθος των κόκκων τους και είχαν προκύψει από άλεση με χρήση πεπιεσμένου αέρα. Η συνολική πρωτεΐνη που απομονώθηκε προσδιορίστηκε για καθένα από αυτά και αποτιμήθηκε η επίδραση του μεγέθους των κόκκων των αλεύρων.

4.2. Υλικά και αντιδραστήρια

- Άλευρα σίκαλης (RC, R, R1, R2)
- Διαλύματα υδροχλωρικού οξέος (HCl): 0,1 N, 0,02 M
- Διαλύματα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH): 0,02, 0,05 και 0,07 M
- Απιονισμένο νερό
- Για τον προσδιορισμό της πρωτεΐνης με τη μέθοδο Kjeldahl χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 40%, υδροχλωρικού οξέος (HCl) 0,1 N και βορικού οξέος (H₃BO₃) 4% με δείκτες πράσινο της βρωμοκρεσόλης και ερυθρό του μεθυλίου.

** Τα HCl και NaOH ήταν της Merck (Darmstadt, Germany) ενώ όλα τα υπόλοιπα αντιδραστήρια ήταν της Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany)

4.3. Απομόνωση πρωτεϊνών

4.3.1. Διαλυτοποίηση πρωτεϊνών αλεύρου σίκαλης

Το άλευρο σίκαλης συμβατικής άλεσης RC διαλυτοποιήθηκε με τρεις διαλύτες σε διαφορετικές αναλογίες αλεύρου/διαλύτη όπως περιγράφεται από τον Victor Wu (1978), με κάποιες τροποποιήσεις. Αρχικά, το RC αναμίχθηκε με διαλύματα NaOH διαφορετικής συγκέντρωσης (0,02, 0,05 και 0,07 M) με αναλογίες αλεύρου / διαλύματος NaOH 1:6, 1:9, 1:12 και 1:14 (w/w). Οι άλλοι δύο διαλύτες ήταν το διάλυμα HCl 0,02 M και το απιονισμένο νερό με τους οποίους αναμίχθηκε με αναλογίες 1:6, 1:9 και 1:12 (w/w). Για τη διαλυτοποίηση, 5 g αλεύρου RC αναμίχθηκαν με τον κάθε ένα από τους διαλύτες σε όλες τις επιλεχθείσες αναλογίες. Το μίγμα αναδεύτηκε για 60 λεπτά και προσδιορίστηκε η τιμή του pH. Στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκε για 15 λεπτά σε 3800 × g σε θερμοκρασία δωματίου. Το υπερκείμενο συλλέχθηκε και ξηράνθηκε με λυοφιλίωση. Τα αποξηραμένα υπερκείμενα όλων των δοκιμών μετατράπηκαν σε σκόνη με τη χρήση εργαστηριακού μύλου και στη συνέχεια αναλύθηκαν για την περιεκτικότητά τους σε πρωτεΐνες. Οι βέλτιστες συνθήκες διαλυτοποίησης, όσον αφορά στην περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη, επιλέχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στο επόμενο στάδιο της καταβύθισης των πρωτεϊνών.

4.3.2. Καταβύθιση πρωτεϊνών αλεύρου σίκαλης

Για την καταβύθιση των πρωτεϊνών, 5 g αλεύρου RC αναμίχθηκαν με διάλυμα NaOH 0,02 M σε αναλογία αλεύρου/διαλύματος NaOH 1:14, δηλαδή τις βέλτιστες συνθήκες διαλυτοποίησης όπως αυτές προσδιορίστηκαν στο προηγούμενο βήμα. Το μίγμα αναδεύτηκε για 60 λεπτά και στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκε για 15 λεπτά σε 3800 × g σε θερμοκρασία δωματίου. Το υπερκείμενο υγρό χωρίστηκε σε εννέα ποτήρια ζέσεως. Το περιεχόμενο κάθε ποτηριού ρυθμίστηκε σε μια ορισμένη τιμή pH χρησιμοποιώντας διάλυμα HCl 0,1 M (Victor Wu, 1978). Οι τιμές pH που μελετήθηκαν ήταν οι: 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5 και 7. Τα μίγματα αναδεύτηκαν για 30 λεπτά με περιοδική παρακολούθηση του pH και φυγοκεντρήθηκαν για 15 λεπτά σε 3800 × g σε θερμοκρασία δωματίου. Τα υπερκείμενα υγρά απορρίφθηκαν και τα ιζήματα συλλέχθηκαν, ξηράνθηκαν με λυοφιλίωση και προσδιορίστηκε η περιεκτικότητά τους σε πρωτεΐνες.

4.3.3. Απομόνωση πρωτεϊνών από άλευρα σίκαλης διαφορετικής κοκκομετρίας

Οι βέλτιστες συνθήκες διαλυτοποίησης και καταβύθισης των πρωτεϊνών αλεύρου σίκαλης, όπως αυτές προσδιορίστηκαν στα προηγούμενα βήματα, εφαρμόστηκαν στα άλευρα R, R1 και R2 και προσδιορίστηκε η συνολική πρωτεΐνη που απομονώθηκε για καθένα από αυτά

4.3.4. Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες

Η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες (N x 6,25) προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Kjeldahl χρησιμοποιώντας μια μονάδα απόσταξης Kjeltac (GEHARDT, Παρίσι, Γαλλία) σύμφωνα με τη μέθοδο 46-10 του AACC (2000).

4.3.5. Μέτρηση μεγέθους κόκκων

Το μέσο μέγεθος των κόκκων αλεύρου και η κατανομή του προσδιορίστηκαν με συσκευή κοκκομετρικής ανάλυσης με σκέδαση φωτός Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Worcestershire, UK), εξοπλισμένη με μονάδα ξηρής διασποράς Sirocco (Malvern Instruments, Worcestershire, UK). Ο δείκτης διάθλασης των στερεών σωματιδίων και η παράμετρος απορρόφησης ήταν 1,53 και 0,7, αντίστοιχα.

4.3.6. Επιφανειακή μορφολογία με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)

Για την αξιολόγηση της μορφολογίας των αλεύρων πραγματοποιήθηκε παρατήρηση και ψηφιακή φωτογράφιση της επιφάνειας με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Jeol 6360 Scanning Electron Microscope) στα 20 kV. Τα δείγματα στερεώθηκαν σε στελέχη αλουμινίου με αυτοκόλλητες γλωττίδες άνθρακα (Agar Scientific Ltd., UK) και επικαλύφθηκαν με χρυσό.

4.3.7. Στατιστική ανάλυση

Προκειμένου να προσδιοριστούν σημαντικές διαφορές μεταξύ των μετρήσεων διεξήχθησαν αναλύσεις διασποράς ή διακύμανσης (ANOVA) και τεστ LSD (Least Significant Difference) στα δεδομένα. Σημαντικές θεωρήθηκαν οι τιμές με $p < 0,05$. Το επίπεδο σημαντικότητας ήταν 95%. Τα δεδομένα αναλύθηκαν με το στατιστικό πακέτο λογισμικού Statistica v.8.0 για Windows.

4.4. Αποτελέσματα και συζήτηση

Το παρόν Κεφάλαιο απαρτίζεται από δύο μέρη. Στο πρώτο μέρος καθορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για την απομόνωση της πρωτεΐνης και στο δεύτερο μέρος αυτές οι συνθήκες εφαρμόστηκαν σε άλευρα σίκαλης που διέφεραν στην κοκκομετρία τους. Για όλα τα άλευρα που μελετήθηκαν στο παρόν Κεφάλαιο, η περιεκτικότητά τους σε πρωτεΐνη παρουσιάζεται στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9: Περιεχόμενη πρωτεΐνη των αλεύρων που μελετήθηκαν

Άλευρα	Πρωτεΐνη (%)
RC	9.93 ^a ±0.05
R	9.68 ^a ± 0.12
R1	11.75 ^b ± 0.06
R2	9.67 ^a ± 0.14

*: Διαφορετικά γράμματα δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

4.4.1. Καθορισμός βέλτιστων συνθηκών απομόνωσης πρωτεϊνών από άλευρο σίκαλης

Για το πρώτο μέρος της εργασίας χρησιμοποιήθηκε το άλευρο σίκαλης RC. Επειδή η απομόνωση μιας πρωτεΐνης περιλαμβάνει δύο διαδικασίες, δηλαδή την διαλυτοποίηση και την καταβύθιση, έπρεπε να καθοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες για καθεμία από αυτές.

Πίνακας 10: Επίδραση των διαλυτών στη διαλυτοποίηση των πρωτεϊνών του αλεύρου σίκαλης

Διαλύτης	Αναλογία αλεύρου προς διαλύτη	pH	Περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη του εκχυλίσματος (%)	Συνολική απομονωθείσα πρωτεΐνη (%)
HCl 0,02 M	1:6	4,23 ^a ±0,02	20,78 ^a ±0,36	23,39 ^a ±0,41
	1:9	3,37 ^b ±0,01	21,86 ^{a,b} ±1,67	24,35 ^{a,b} ±1,86
	1:12	2,66 ^c ±0,05	24,06 ^b ±0,12	27,11 ^b ±0,14
H₂O	1:6	6,29 ^a ±0,01	20,77 ^a ±0,29	23,44 ^a ±0,33
	1:9	6,27 ^a ±0,03	21,62 ^b ±0,07	24,80 ^b ±0,08
	1:12	6,28 ^a ±0,01	22,21 ^b ±0,16	25,05 ^b ±0,18
NaOH 0,02 M	1:6	10,24 ^a ±0,22	41,22 ^a ±0,14	46,60 ^a ±0,16
	1:9	10,32 ^a ±0,25	41,07 ^{a,b} ±0,32	65,04 ^b ±0,50
	1:12	10,56 ^b ±0,21	40,21 ^b ±0,53	72,01 ^c ±0,96
	1:14	10,69 ^b ±0,10	38,46 ^c ±0,78	74,27 ^d ±1,50
NaOH 0,05 M	1:6	11,24 ^c ±0,11	38,44 ^c ±0,01	47,43 ^a ±0,01
	1:9	11,58 ^d ±0,07	38,24 ^c ±0,28	64,92 ^b ±0,47
	1:12	11,59 ^d ±0,02	38,29 ^c ±0,59	71,02 ^c ±1,09
	1:14	11,67 ^d ±0,07	35,26 ^d ±0,27	74,05 ^d ±0,56
NaOH 0,07 M	1:6	12,59 ^e ±0,12	36,62 ^e ±0,21	51,44 ^e ±0,29
	1:9	12,92 ^f ±0,06	35,81 ^{d,e} ±0,74	64,56 ^b ±1,34
	1:12	13,14 ^g ±0,03	38,01 ^c ±0,16	71,76 ^c ±0,30
	1:14	13,18 ^g ±0,03	35,27 ^d ±0,17	74,23 ^d ±0,35

*: Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα εντός του ίδιου διαλύτη (NaOH, HCl και απιονισμένο νερό) και για την ίδια συγκέντρωση είναι σημαντικά διαφορετικές (P<0,05)

Έτσι, αρχικά, διαλύματα NaOH σε συγκεντρώσεις 0,02, 0,05 και 0,07 M, διάλυμα HCl συγκέντρωσης 0,02 M και απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκαν για την εκχύλιση αλεύρου σε διάφορες αναλογίες αλεύρου / διαλύτη. Ο Πίνακας 10 δείχνει την περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες του εκχυλίσματος καθώς και τη συνολική εκχυλισμένη πρωτεΐνη. Η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη του εκχυλίσματος είναι το ποσοστό πρωτεΐνης που υπάρχει στο αποξηραμένο υπερκείμενο ενώ η συνολική πρωτεΐνη που εκχυλίζεται από το άλευρο υπολογίστηκε ως η ποσότητα της διαλυτοποιημένης πρωτεΐνης σε σχέση με την περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες του αλεύρου.

Αρχικά, για την εκχύλιση, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HCl 0,02 M και απιονισμένο νερό σε αναλογίες αλεύρου / διαλύτη 1:6, 1:9 και 1:12 (Πίνακας 10). Το pH του μίγματος αλεύρου και διαλύτη διέφερε μεταξύ των διαφορετικών αναλογιών για την όξινη εκχύλιση αλλά ήταν στατιστικά το ίδιο όταν χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό. Και στις δύο περιπτώσεις, η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη του ξηρού εκχυλίσματος κυμαινόταν από ~ 21 έως ~24%. Επιπλέον, η συνολική απομονωθείσα πρωτεΐνη αυξήθηκε με την αύξηση της αναλογίας αλεύρου προς διαλύτη. Έτσι, και για τους δύο τύπους εκχύλισης η αναλογία 1:12 είχε ως αποτέλεσμα μεγαλύτερες τιμές απόδοσης, δηλ. 27,11 και 25,05% για το οξύ και το νερό, αντίστοιχα.

Ακολούθως εφαρμόστηκε αλκαλική εκχύλιση με διαλύματα NaOH αυξανόμενης συγκέντρωσης σε αναλογίες αλεύρου / διαλύτη 1:6, 1:9, 1:12 και 1:14. Σύμφωνα με τον Πίνακα 10 οι διαφορετικοί συνδυασμοί είχαν ως αποτέλεσμα διαφορετικές τιμές pH του μίγματος αλεύρου και διαλύτη (εύρος pH: 10-13). Η τιμή του pH του μίγματος αλεύρου και διαλύτη δεν είχε μεγάλη επίδραση στην περιεκτικότητα του εκχυλίσματος σε πρωτεΐνες καθώς αυτή κυμάνθηκε από ~35 έως ~41%. Το υψηλότερο ποσοστό πρωτεΐνης στο εκχύλισμα αναφέρθηκε για NaOH 0,02M σε αναλογία αλεύρου / διαλύτη 1 : 6, και ήταν 41,22%.

Ωστόσο, για την ίδια συγκέντρωση διαλύματος NaOH, η συνολική απομονωθείσα πρωτεΐνη εξαρτήθηκε σε μεγάλο βαθμό από την αναλογία αλεύρου / διαλύτη, καθώς αυξήθηκε με την αύξηση της αναλογίας αλεύρου / διαλύτη από 1:6 σε 1:14. Ως αποτέλεσμα, για όλες τις συγκεντρώσεις NaOH που μελετήθηκαν, η αναλογία αλεύρου προς διαλύτη 1:14 παρουσίασε την υψηλότερη απόδοση απομονωθείσας πρωτεΐνης.

Συνολικά, η απόδοση της απομονωθείσας πρωτεΐνης της εκχύλισης με διάλυμα NaOH κυμαινόταν από ~ 47 έως ~ 74%, και ήταν σημαντικά υψηλότερη από τις αντίστοιχες τιμές όταν η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε με διάλυμα οξέος ή νερό. Άρα, οι βέλτιστες συνθήκες διαλυτοποίησης όσον αφορά στην ανάκτηση πρωτεΐνης θα πρέπει να επιλεγούν μεταξύ των αλκαλικών εκχυλίσεων και πιο συγκεκριμένα μεταξύ εκείνων που είχαν λόγο αλεύρου προς διαλύτη 1:14. Σύμφωνα με τον πίνακα 10, διάλυμα NaOH 0,02 M (pH = 10,69) είχε απόδοση πρωτεΐνης 74,27%, διάλυμα NaOH 0,05 M (pH = 11,67) 74,05% και διάλυμα NaOH 0,07 M (pH = 13,18) 74,23%. Καθώς η διαφορά μεταξύ αυτών των τιμών δεν είναι στατιστικά σημαντική, το pH του μίγματος αλεύρου και διαλύτη είναι αυτό που θα καθορίσει την επιλογή. Είναι γνωστό ότι η εργασία σε υψηλότερες τιμές pH αυξάνει την πιθανότητα μετουσίωσης πρωτεΐνης. Ταυτόχρονα, για υψηλότερα pH απαιτείται περισσότερο οξύ για την ανάκτηση των πρωτεϊνών. Έτσι, το διάλυμα NaOH 0,02 M σε αναλογία αλεύρου προς διαλύτη 1:14 που έδωσε τη χαμηλότερη τιμή pH επιλέχθηκε ως η βέλτιστη συνθήκη διαλυτοποίησης.

Η αύξηση της διαλυτότητας μιας πρωτεΐνης σε αλκαλικές συνθήκες που παρατηρήθηκε στο παρόν πείραμα έχει επίσης αναφερθεί και για άλλες φυτικές πρωτεΐνες από ρύζι, σόγια, μπιζέλι και αμάραντο (Maruyama et al., 1999, Wang et al., 1999, Anon et al., 2001, Tömösközi et al., 2001, Salcedo-Chavez et al., 2002). Η διαλυτότητα μιας πρωτεΐνης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η φυσικοχημική της κατάσταση και οι δομές της (πρωτοταγής, δευτεροταγής, τριτοταγής και τεταρτοταγής). Σε αλκαλικά διαλύματα, η διαμόρφωση αλλάζει εκθέτοντας περισσότερες υδρόφοβες ομάδες γεγονός που αυξάνει τη διαλυτότητα της πρωτεΐνης αυξάνοντας τις αλληλεπιδράσεις με το νερό (Aceituno-Medina et al., 2013).

Το δεύτερο βήμα αφορούσε στην καταβύθιση των πρωτεϊνών. Το εκχύλισμα του σταδίου της διαλυτοποίησης υπό τις βέλτιστες συνθήκες ρυθμίστηκε σε εννέα διαφορετικές τιμές pH μεταξύ 3 και 7, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του pH καταβύθισης. Το pH καταβύθισης είναι το ισοηλεκτρικό σημείο των εκχυλισμένων πρωτεϊνών, στην περιοχή όπου οι αλληλεπιδράσεις πρωτεΐνης-πρωτεΐνης αυξάνονται ως αποτέλεσμα του ελάχιστου καθαρού ηλεκτροστατικού φορτίου των μορίων (Föste et al., 2015). Ο Πίνακας 11 δείχνει, για κάθε pH, την περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη του ξηρού ιζήματος αλλά και την ολική

πρωτεΐνη που καταβυθίστηκε που υπολογίστηκε ως η ποσότητα πρωτεΐνης που καταβυθίστηκε σε σχέση με την περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη του αλεύρου.

Πίνακας 11: Επίδραση του pH στην αλκαλική εκχύλιση των πρωτεϊνών του αλεύρου σίκαλης

pH	Περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη του ξηρού ιζήματος (%)	Συνολική καταβυθισθείσα πρωτεΐνη(%)
3	49,91 ^a ±1,23	9,42 ^a ±0,55
3,5	47,67 ^b ±0,65	19,84 ^b ±0,27
4	61,35 ^c ±0,35	28,72 ^c ±0,16
4,5	63,02 ^c ±1,92	32,53 ^d ±0,99
5	67,87 ^d ±0,20	39,50 ^e ±0,11
5,5	71,46 ^e ±0,29	41,72 ^f ±0,17
6	69,58 ^{d,e} ±1,32	38,94 ^e ±0,74
6,5	67,41 ^d ±0,10	31,44 ^g ±0,05
7	54,79 ^f ±0,30	9,33 ^a ±0,03

*: Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα εντός της ίδιας στήλης είναι σημαντικά διαφορετικές (P<0,05)

Η ποσότητα πρωτεΐνης στο ξηρό ίζημα κυμαινόταν από 47,67 έως 71,46% ενώ η ολική πρωτεΐνη που καταβυθίστηκε κυμάνθηκε από 9,33 έως 41,72%. Η καλύτερη απόδοση και στις δύο παραμέτρους παρουσιάστηκε σε pH 5,5, και επομένως αυτή ήταν η τιμή pH που επιλέχθηκε ως η βέλτιστη για την καταβύθιση της πρωτεΐνης από το αλκαλικό εκχύλισμα. Συνολικά, λοιπόν, οι βέλτιστες συνθήκες για την απομόνωση της πρωτεΐνης είναι αρχικά εκχύλιση με διάλυμα NaOH 0,02 M σε αναλογία αλεύρου προς διαλύτη 1:14 και μετά καταβύθιση του αλκαλικού εκχυλίσματος σε pH 5,5.

4.4.2. Απομόνωση πρωτεϊνών από άλευρα σίκαλης διαφορετικής κοκκομετρίας

Κατόπιν, οι παραπάνω επιλεγμένες βέλτιστες συνθήκες εφαρμόστηκαν στα άλευρα σίκαλης R, R1 και R2 προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της κοκκομετρίας στην ανάκτηση πρωτεΐνης. Όπως ήδη έχει αναφερθεί (Πίνακας 2), το R αλέστηκε με πεπιεσμένο αέρα σε δύο διαφορετικούς ρυθμούς τροφοδοσίας κι έτσι προέκυψαν R1 και R2 που είχαν στατιστικά μικρότερο μέγεθος σωματιδίων από το R, με το R2 να είναι το πιο λεπτόκοκκο. Όσον αφορά στην περιεκτικότητά τους σε πρωτεΐνες (Πίνακας 9), το R2 περιείχε στατιστικά την ίδια ποσότητα πρωτεΐνης με το R ενώ το R1 στατιστικά μεγαλύτερη ποσότητα σε σύγκριση με το R.

Κατά τη διαδικασία απομόνωσης των πρωτεϊνών, προσδιορίστηκαν η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη του ξηρού ιζήματος και η ολική πρωτεΐνη που καταβυθίστηκε για καθένα από τα τρία άλευρα (R, R1 και R2) και οι αντίστοιχες τιμές παρουσιάζονται στον **Πίνακα 12**. Τα R1 και R2 είχαν στατιστικά την ίδια περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη στο ξηρό ίζημα, που ήταν χαμηλότερη από αυτή του R. Όσον αφορά στην ολική πρωτεΐνη που καταβυθίστηκε, τα άλευρα R και R2 παρουσίασαν τις υψηλότερες αποδόσεις.

Πίνακας 12: Επίδραση της κοκκομετρίας στην απομόνωση πρωτεΐνης από άλευρα σίκαλης

Άλευρα	Περιεκτικότητα σε	Συνολική
	πρωτεΐνη του ξηρού ιζήματος (%)	καταβυθισθείσα πρωτεΐνη (%)
R	68,42 ^a ±0,94	38,01 ^a ±0,52
R1	63,73 ^b ±0,06	33,95 ^b ±0,03
R2	64,96 ^b ±1,25	39,43 ^a ±0,76

*: Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα εντός της ίδιας στήλης είναι σημαντικά διαφορετικές (P<0,05)

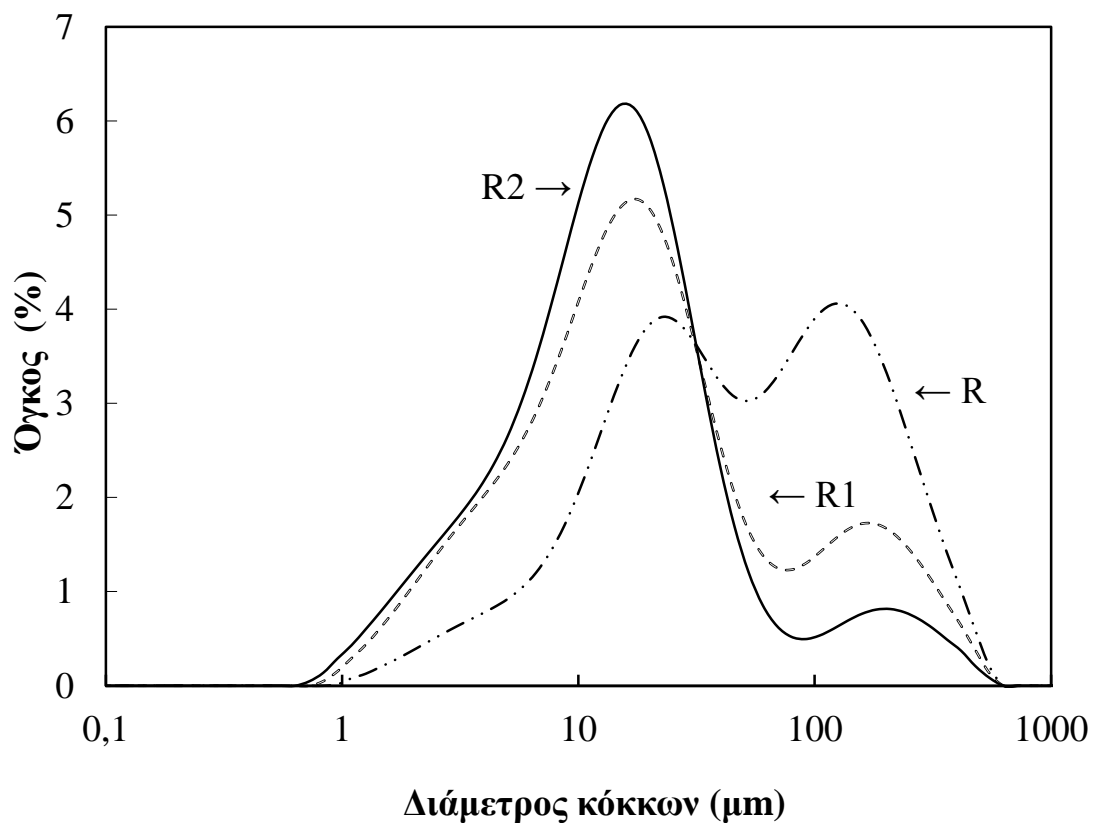
Όπως ήδη αναφέρθηκε, το μέγεθος των κόκκων είναι μια σημαντική παράμετρος για την ποιότητα του αλεύρου και επηρεάζεται από τη διαδικασία άλεσης που εφαρμόζεται για την παραγωγή του αλεύρου. Και στην περίπτωση αυτή, η αύξηση του εμβαδού επιφανείας ανά μονάδα όγκου με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων θα έπρεπε να οδηγούσε σε αποδοτικότερη ανάκτηση πρωτεΐνης. Σε αντίθεση με αυτό, στο παρόν πείραμα, τα άλευρα

από πεπιεσμένο αέρα οδήγησαν σε ιζήματα με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες από το εμπορικό άλευρο. Επιπλέον, δεν βρέθηκε συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες του ιζήματος και της ολικής πρωτεΐνης που καταβυθίστηκε. Ωστόσο, το πιο λεπτόκοκκο άλευρο σίκαλης (R2) έδειξε υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες στο ίζημα που συνοδεύτηκε από μια μεγάλη συνολική ανάκτηση πρωτεΐνης.

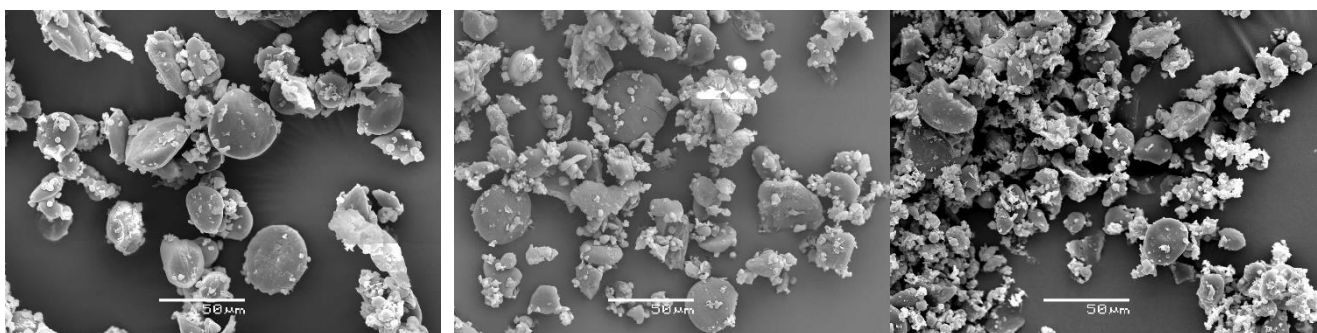
Για να διευκρινιστεί αυτή η συμπεριφορά, δύο είναι οι κύριες παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη: οι πειραματικές διαδικασίες που εφαρμόστηκαν και οι ιδιότητες του αλεύρου. Όσον αφορά στην διαδικασία απομόνωσης, είναι γνωστό ότι συμβαίνουν φυσικοχημικές αλλαγές στις πρωτεΐνες για διαφορετικές συνθήκες εκχύλισης. Για παράδειγμα, οι Scilingo et al. (2002) όταν μελετήθηκε η επίδραση των συνθηκών εκχύλισης και καταβύθισης στη συμπεριφορά των πρωτεϊνών αμάραντου, ανέφεραν ότι οι τιμές pH > 9 και < 5 μείωσαν τη θερμική σταθερότητα και αύξησαν τη μετουσίωση των πρωτεϊνών. Επιπλέον, οι Paralamprou et al. (2009) κατά την απομόνωση πρωτεϊνών από ρεβίθια χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές μεθόδους ανέφεραν προϊόντα απομόνωσης που διέφεραν ως προς τη σύστασή τους και συνεπώς τις ιδιότητές τους. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν από τους Alshaimy et al. (2007) για πρωτεΐνες ρεβιθιού, λούπινου και φακής.

Ο δεύτερος παράγοντας που εξετάστηκε είναι οι αλλαγές που υπέστησαν τα άλευρα κατά την άλεση. Η εφαρμογή και η ένταση της άλεσης επηρεάζουν διάφορες παραμέτρους όπως την κατανομή του μεγέθους των κόκκων, το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων, τις επιφανειακές ιδιότητες, την καταστροφή του αμύλου κ.λ.π. Το **Σχήμα 2** δείχνει την κατανομή του μεγέθους των κόκκων των αλεύρων που μελετήθηκαν. Όλα τα άλευρα παρουσίασαν μια διπλή κατανομή μεγέθους, υποδηλώνοντας τη συνύπαρξη δύο διαφορετικών πληθυσμών κόκκων (Protonotariou et al., 2015). Καθώς ο ρυθμός τροφοδοσίας μειώθηκε και άρα η ένταση της άλεσης αυξήθηκε, ο μεγαλύτερος όγκος μεγέθους σωματιδίων μετατοπίστηκε σε χαμηλότερο μέγεθος σωματιδίων, ενώ η κορυφή στο υψηλότερο μέγεθος σωματιδίων έγινε μικρότερη, σε συμφωνία με τις τιμές μεγέθους σωματιδίων που αναφέρονται στον Πίνακα 2. Η μικροδομή των αλεύρων φαίνεται στην **Εικόνα 5**. Η ετερογένεια στο μέγεθος μπορεί να φανεί για όλα τα άλευρα σύμφωνα με την κατανομή του μεγέθους τους (Εικόνα 5). Η επίδραση της άλεσης με πεπιεσμένο αέρα στο μέγεθος των σωματιδίων είναι, επίσης, εμφανής. Επιπλέον, με την εφαρμογή της άλεσης με

πεπιεσμένο αέρα, παρατηρήθηκε διαχωρισμός των κόκκων αμύλου από τον μανδύα πρωτεΐνης στον οποίο ήταν εγκλωβισμένοι στο αρχικό δείγμα. Ωστόσο, συνολικά, δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές μεταξύ των αλεύρων.



Σχήμα 2: Καμπύλες κατανομής μεγέθους σωματιδίων για τα άλευρα R, R1 και R2



Εικόνα 5: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) για τα άλευρα (α) R, (β) R1 και (γ) R2.

Στο προηγούμενο Κεφάλαιο (Κεφάλαιο 3) και προκειμένου να εξηγηθούν οι τιμές των μετρήσεων του πορώδους, ο σχηματισμός συσσωματωμάτων προτάθηκε ως μια πιθανή αιτία. Και στην περίπτωση της απομόνωσης πρωτεϊνών, η παρουσία συσσωματωμάτων μπορεί να επηρεάσει τη διαδικασία αφού μπορεί να προκαλέσει δυσκολίες στη διάχυση του διαλύτη και να επηρεάσει τις αλληλεπιδράσεις αλεύρου-διαλύτη.

Στο ίδιο Κεφάλαιο επίσης αναφέρθηκε ότι κατά τη μέτρηση της ικανότητας συγκράτησης διαλύτη των αλεύρων σίκαλης με άλεση με πεπιεσμένο αέρα, η διαδικασία φυγοκέντρησης επιμηκύνθηκε για να επιτευχθεί καλύτερος διαχωρισμός. Άρα, και η διαδικασία της φυγοκέντρησης είναι σημαντική για τον διαχωρισμό με κρίσιμες παραμέτρους τόσο τη διάρκεια όσο και την ταχύτητά της. Οι Föste et al. (2015) διερεύνησαν την απομόνωση της πρωτεΐνης quinoa μέσω εκχύλισης με διαλύτη εφαρμόζοντας τρεις ταχύτητες φυγοκέντρησης (4000 x g, 9000 x g και 15000 x g) στο στάδιο της καταβύθισης. Σύμφωνα με τα ευρήματά τους, η απόδοση πρωτεΐνης βελτιώθηκε με αύξηση της ταχύτητας. Στο παρόν πείραμα χρησιμοποιήθηκε ταχύτητα 3500 x g.

Με βάση όλα τα παραπάνω, είναι πιθανό οι συμπεριφορές που παρατηρήθηκαν να οφείλονται στη διαδικασία απομόνωσης που εφαρμόστηκε και στον σχηματισμό συσσωματωμάτων. Επομένως, για να βελτιωθεί η διάχυση του διαλύτη και άρα και η παραλαβή των πρωτεϊνών θα μπορούσαν να επιμηκυνθούν σε διάρκεια τα στάδια της διαλυτότητας και της καταβύθισης και ο διαχωρισμός να πραγματοποιηθεί με φυγοκέντρηση μεγαλύτερης διάρκειας και σε μεγαλύτερες ταχύτητες.

4.5. Συμπεράσματα

Η μείωση της κοκκομετρίας μέσω της άλεσης με πεπιεσμένο αέρα δεν οδήγησε σε καλύτερη απόδοση κατά την απομόνωση της πρωτεΐνης από άλευρα σίκαλης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στις πειραματικές συνθήκες που δεν διευκόλυναν τη διάχυση του διαλύτη. Προτείνεται να επιμηκυνθούν σε διάρκεια τα στάδια της διαλυτότητας και της καταβύθισης και ο διαχωρισμός να πραγματοποιηθεί με φυγοκέντρηση μεγαλύτερης διάρκειας και σε μεγαλύτερες ταχύτητες.

5. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΙΣΚΟΤΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΛΕΥΡΟ ΣΙΚΑΛΗΣ ΚΑΙ ΑΛΕΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ

5.1. Σκοπός

Τα μπισκότα είναι ένα τρόφιμο ευρείας κατανάλωσης που έχει το αλεύρο σίτου ως ένα από τα βασικά του συστατικά. Τα τελευταία χρόνια, προτείνεται η χρήση μίγματος αλεύρων ώστε να αξιοποιηθούν και τα πλεονεκτήματα που έχουν άλευρα άλλης βοτανικής προέλευσης. Για το λόγο αυτό, το παρόν Κεφάλαιο επικεντρώθηκε στην μελέτη μπισκότων που παρασκευάστηκαν με μίγματα αλεύρων σίτου – σίκαλης και σίτου – κριθαριού. Τα άλευρα σίκαλης χαρακτηρίζονται από την παρουσία αραβινοξυλανών ενώ τα άλευρα σίκαλης για τις περιεχόμενες β-γλυκάνες και το υψηλό φαινολικό περιεχόμενο. Ταυτόχρονα, τα άλευρα σίκαλης και κριθαριού που χρησιμοποιήθηκαν διέφεραν στο μέγεθος των κόκκων τους ως αποτέλεσμα της άλεσης με πεπιεσμένο αέρα. Για όλα τα μπισκότα μελετήθηκαν οι διαστάσεις τους, το πορώδες, η πραγματική και η φαινόμενη πυκνότητα, το χρώμα, η υφή, το φαινολικό περιεχόμενο και η αντιοξειδωτική ικανότητα και συγκρίθηκαν με αυτά των μπισκότων με 100% αλεύρι σίτου.

5.2. Υλικά και αντιδραστήρια

- Άλευρα σίτου (W), κριθαριού (B, B1, B2) και σίκαλης (R, R1, R2)
- Απιονισμένο νερό
- Για τον προσδιορισμό φαινολικών συστατικών και αντιοξειδωτικής ικανότητας χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, DPPH (διφαινυλοπικρυλυδραζίλιο, 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl radical) και αιθανόλη (καθαρότητας 99,8%).
- Για την παρασκευή των μπισκότων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω:
 - Φυτικό λίπος (Νέα Φυτίνη, Ελαΐς-Unilever)
 - Κρυσταλλική λευκή ζάχαρη (Ελληνική Βιομηχανία Ζάχαρης)
 - Αλάτι (Κάλας Α.Ε.)
 - Διττανθρακική σόδα (ΗΛΙΟΣ Μπαχαρικά)

** Το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, HCl και NaOH ήταν της Merck (Darmstadt, Germany) ενώ όλα τα εναπομείναντα αντιδραστήρια ήταν της Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany)

5.3. Παρασκευή και μελέτη μπισκότων

5.3.1. Παρασκευή μπισκότων

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και οι αναλογίες τους για 100 g αλεύρου, παραθέτονται στον παρακάτω πίνακα.

Πρώτες ύλες	Ποσότητα για 100 g αλεύρου
Φυτικό λίπος	35,3 g
Κρυσταλλική ζάχαρη	28,3 g
Αλάτι	1,1 g
Διττανθρακική σόδα	1,3 g
Νερό	12,5 g

Στη συνταγή, το αλεύρο σίτου υποκαταστάθηκε από άλευρα σίκαλης και κριθαριού σε ποσοστό 0, 10, 20, 30 και 40%. Για τα άλευρα σίκαλης και κριθαριού χρησιμοποιήθηκαν αλέσματα με τρεις διαφορετικές κοκκομετρίες. Για την παρασκευή της ζύμης, το φυτικό λίπος αναδεύθηκε για 3 λεπτά σε μέτρια ταχύτητα με οικιακό μίξερ (Philips Avance Collection, HR1594). Στη συνέχεια προστέθηκαν η ζάχαρη, το αλάτι και η σόδα και αναμίχθηκαν για να ληφθεί ένα κρεμώδες μίγμα. Μετά την προσθήκη του νερού η κρέμα αναμίχθηκε με μέση ταχύτητα μέχρι να ληφθεί ένα ομοιογενές μίγμα. Τέλος, η απαιτούμενη ποσότητα αλεύρου προστέθηκε σταδιακά και το μείγμα αναμίχθηκε για 4-5 λεπτά. Η ζύμη που προέκυψε μορφοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός πλάστη έτσι ώστε το πάχος να είναι 5 mm. Τα μπισκότα κόπηκαν στην επιθυμητή διάμετρο των 6 cm με κουπάτ και ψήθηκαν στους 180°C για 10 λεπτά σε προθερμασμένο οικιακό φούρνο ψησίματος (Rohnston, Model R200, China). Στη συνέχεια, ψύχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και

συσκευάστηκαν σε αεροστεγή δοχεία για περαιτέρω ανάλυση. Για τις μετρήσεις του πορώδους, παρασκευάστηκαν μπισκότα με διάμετρο 0,5 cm.

5.3.2. Μελέτη μπισκότων

5.3.2.1. Προσδιορισμός διαστάσεων

Προσδιορίστηκαν το βάρος, το πλάτος (διάμετρος) και το πάχος των μπισκότων, αφού παρέμειναν για 30 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να κρυώσουν. Το **πλάτος** των μπισκότων υπολογίστηκε με την τοποθέτηση 6 μπισκότων του κάθε δείγματος το ένα δίπλα στο άλλο με τη βοήθεια αριθμημένης κλίμακας. Στη συνέχεια, τα μπισκότα περιστράφηκαν κατά 90° και η συνολική διάμετρός τους μετρήθηκε ξανά. Οι μετρήσεις καταγράφηκαν και υπολογίστηκε το πλάτος ως ο μέσος όρος των μετρήσεων. Αναφορικά με τη μέτρηση του **πάχους**, 6 μπισκότα από το κάθε δείγμα τοποθετήθηκαν το ένα πάνω στο άλλο και καταγράφηκε το ύψος της στήλης. Στην συνέχεια έγινε αναδιάταξη και περιστροφή κατά 90° και η μέτρηση επαναλήφθηκε. Το πάχος υπολογίστηκε ως ο μέσος όρος των μετρήσεων. Επίσης, υπολογίστηκε και η **αναλογία απλώματος (spread ratio)** ως ο λόγος του πλάτους προς το πάχος των δειγμάτων σύμφωνα με τη μέθοδο 10-50D του AACC (2000). Το **βάρος** εκφράστηκε ως το μέσο βάρος 6 μπισκότων.

5.3.2.2. Προσδιορισμός αντοχής στη θραύση

Η μέθοδος του σπασίματος τριών σημείων χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της αντοχής σε θραύση των μπισκότων (Gaines, 1991), με τη χρήση του μηχανήματος Instron Universal (Instron 1011, Massachusetts, Η.Π.Α.). Τα μπισκότα στηρίχτηκαν σε δύο δοκούς (μήκους 5 cm, ύψους 6 cm) που απέχουν η μια από την άλλη απόσταση 3 cm. Το έμβολο κοπής (μήκους 5 cm, ύψους 4,65 cm) κατερχόταν με συγκεκριμένη ταχύτητα 10 mm/min μέχρι τη θραύση του μπισκότου. Η μέγιστη δύναμη, που αντιπροσωπεύει τη δύναμη θραύσης των μπισκότων, καταγράφηκε ως ο μέσος όρος πειραμάτων σε 6 μπισκότα.

5.3.2.3. Προσδιορισμός πραγματικής πυκνότητας, φαινόμενης πυκνότητας και πορώδους

Η μέτρηση του πορώδους και της πραγματικής και φαινόμενης πυκνότητας πραγματοποιήθηκε στα μπισκότα με διάμετρο 0,5 cm, με τη βοήθεια πυκνόμετρου (Stereopycnometer SPY-3, Quantachrome, Syosset, N.Y., ΗΠΑ). Ο προσδιορισμός των τριών παραμέτρων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο και τις εξισώσεις που περιγράφηκαν στην § 2.3.6. Οι αναφερόμενες τιμές είναι ο μέσος όρος τριών μετρήσεων ανά σύσταση μπισκότου.

5.3.2.4. Προσδιορισμός χρώματος

Η μέτρηση των παραμέτρων $[L^*]$, $[a^*]$ και $[b^*]$ του συστήματος CIELAB πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια χρωματομέτρου Minolta (CR-200, Minolta Company, Ramsey, NJ, USA) σε τρία διαφορετικά σημεία κάθε μπισκότου. Οι τιμές που αναφέρονται είναι ο μέσος όρος μετρήσεων σε τρία μπισκότα. Η συνολική χρωματική διαφορά $[\Delta E^*]$ υπολογίστηκε εφαρμόζοντας την εξίσωση 6 (§ 3.3.7).

5.3.2.5. Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε διαλυτά φαινολικά συστατικά και αντιοξειδωτικής ικανότητας

Τα μπισκότα μετατράπηκαν σε σκόνη με τη βοήθεια εργαστηριακού μύλου. Στη συνέχεια, 2 g σκόνης μπισκότου εκχυλίστηκαν τρεις φορές με υδατικό διάλυμα αιθανόλης 80% (w/v) : δύο φορές με 10 mL αιθανόλης και μία φορά με 5 mL. Κάθε βήμα εκχύλισης διήρκεσε 10 λεπτά. Τα εναιωρήματα φυγοκεντρήθηκαν στα $6200 \times g$ για 10 λεπτά και τα υπερκείμενα συλλέχθηκαν και ενώθηκαν. Ο τελικός όγκος ρυθμίστηκε στα 25 mL με 80% υδατική αιθανόλη (w/v). Τα εκχυλίσματα αποθηκεύτηκαν στους -20°C έως ότου χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της συνολικής περιεκτικότητας **σε διαλυτά φαινολικά συστατικά** και της **αντιοξειδωτικής ικανότητας** των μπισκότων ακολουθώντας τις διαδικασίες και τις εξισώσεις που περιγράφονται στην § 3.3.8 της παρούσας διατριβής.

5.3.3. Στατιστική ανάλυση

Προκειμένου να προσδιοριστούν σημαντικές διαφορές μεταξύ των μετρήσεων διεξήχθησαν αναλύσεις διασποράς ή διακύμανσης (ANOVA) και τεστ LSD (Least Significant Difference) στα δεδομένα. Σημαντικές θεωρήθηκαν οι τιμές με $p < 0,05$. Το επίπεδο σημαντικότητας ήταν 95%. Τα δεδομένα αναλύθηκαν με το στατιστικό πακέτο λογισμικού Statistica v.8.0 για Windows.

5.4. Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα μπισκότα μελετήθηκαν ως προς τις διαστάσεις τους, το πορώδες, την πραγματική και τη φαινόμενη πυκνότητα, το χρώμα, την υφή, το φαινολικό περιεχόμενο και την αντιοξειδωτική ικανότητα. Τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων παρουσιάζονται στους **Πίνακες 13 & 14** για μπισκότα με άλευρο σίκαλης και κριθαριού, αντίστοιχα. Η στατιστική ανάλυση περιελάμβανε τρεις κύριους παράγοντες (άλευρο, βοτανική προέλευση και κοκκομετρία) και παρουσιάζεται στον **Πίνακα 15**.

5.4.1. Βάρος και αναλογία απλώματος των μπισκότων

Η πρώτη ομάδα μπισκότων παρασκευάστηκε με μίγματα αλεύρων σίτου-σίκαλης. Για όλα τα μπισκότα με άλευρα σίκαλης, το επίπεδο υποκατάστασης δεν επηρέασε σημαντικά τόσο το βάρος όσο και την αναλογία απλώματος (**Πίνακας 13**). Η αναλογία απλώματος και το βάρος τους ήταν ~10,6 και ~11 g, αντίστοιχα. Για τα μπισκότα με μίγματα αλεύρων σίτου-κριθαριού (**Πίνακας 14**), το επίπεδο υποκατάστασης ήταν σημαντικό μόνο για τα μπισκότα με το άλευρο B2. Τα μπισκότα με B2 σε περιεκτικότητα 30 και 40% είχαν στατιστικά μεγαλύτερο βάρος και μικρότερη αναλογία απλώματος από τα υπόλοιπα μπισκότα με B2. Συνολικά, για τα μπισκότα με B2, το βάρος κυμαινόταν από ~11 έως ~12,2 g και η αναλογία απλώματος από ~ 10,6 έως ~ 9,8.

Πίνακας 13: Αναλογία απλώματος, βάρος, πορώδες, πραγματική και φαινόμενη πυκνότητα, δύναμη θραύσης, παράμετροι χρώματος, περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά και αντιοξειδωτική ικανότητα μπισκότων από άλευρα σίκαλης

Άλευρα	Υποκατάσταση (%)	Αναλογία απλώματος	Βάρος (g)	Πορώδες	Πραγματική πυκνότητα (g/cm ³)	Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm ³)	Δύναμη θραύσης (N)	[L*]	[ΔΕ*]	Περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά (mg GAE/g)	Αντιοξειδωτική ικανότητα (% Παρεμπόδιση)
R	0	10,71 ^a ± 0,43	11,49 ^a ± 0,26	0,33 ^a ± 0,04	1,12 ^a ± 0,00	0,75 ^a ± 0,05	20,89 ^a ± 0,01	78,88 ^a ±0,49	34,17 ^a ± 0,05	0,30 ^a ±0,01	17,55 ^a ± 1,31
	10	11,29 ^{a,b} ± 0,53	10,70 ^a ± 0,56	0,30 ^b ± 0,04	1,10 ^a ± 0,07	0,77 ^a ± 0,08	25,44 ^b ± 0,06	74,47 ^b ± 0,83	33,83 ^a ±0,25	0,69 ^{b,c} ± 0,12	17,71 ^a ±0,02
	20	11,84 ^b ± 0,38	10,62 ^a ± 0,66	0,33 ^{a,b} ± 0,01	1,12 ^a ± 0,01	0,75 ^a ± 0,00	30,44 ^{a,c} ± 2,23	70,3 ^c ± 0,26	36,08 ^b ±0,16	0,47 ^d ± 0,06	23,44 ^b ±0,38
	30	11,18 ^{a,b} ± 0,92	11,31 ^a ± 0,25	0,31 ^{a,b} ± 0,00	1,11 ^a ± 0,02	0,76 ^a ± 0,01	19,37 ^c ± 2,27	68,66 ^d ± 0,20	37,23 ^c ±0,68	0,72 ^b ± 0,10	31,69 ^c ±0,71
	40	10,49 ^a ± 0,53	11,04 ^a ± 0,79	0,31 ^{a,b} ± 0,04	1,11 ^a ± 0,02	0,76 ^a ± 0,06	16,25 ^d ± 1,94	66,39 ^e ± 0,34	39,25 ^d ±0,67	0,56 ^{c,d} ± 0,02	29,68 ^d ±0,32
R1	0	10,71 ^a ± 0,43	11,49 ^{a,b} ± 0,26	0,33 ^a ± 0,04	1,12 ^a ± 0,00	0,75 ^{a,b} ± 0,05	20,89 ^a ± 0,01	78,88 ^a ±0,49	34,17 ^a ± 0,05	0,30 ^a ±0,01	17,55 ^a ± 1,31
	10	10,63 ^a ± 1,09	11,65 ^a ± 0,29	0,36 ^a ± 0,02	1,11 ^{a,b} ± 0,00	0,71 ^a ± 0,03	25,87 ^b ± 0,02	71,04 ^b ± 0,76	37,52 ^b ± 0,80	0,67 ^b ± 0,04	17,94 ^a ± 0,63
	20	10,50 ^a ± 0,88	11,29 ^b ± 0,14	0,28 ^b ± 0,01	1,10 ^b ± 0,01	0,79 ^b ± 0,00	20,91 ^a ± 0,75	66,05 ^c ± 0,01	40,13 ^c ± 0,15	0,65 ^b ±0,04	22,92 ^b ± 0,29
	30	10,71 ^a ± 0,93	11,58 ^{a,b} ± 0,00	0,23 ^c ± 0,01	1,12 ^a ± 0,01	0,86 ^c ± 0,02	18,70 ^a ± 0,40	63,21 ^d ± 0,54	41,72 ^d ± 0,33	0,76 ^{b,c} ± 0,10	24,01 ^b ± 2,05
	40	10,82 ^a ± 0,85	11,78 ^a ± 0,08	0,19 ^d ± 0,04	1,10 ^b ± 0,01	0,88 ^c ± 0,05	15,13 ^c ± 2,21	61,22 ^e ± 0,90	43,15 ^e ± 1,34	0,82 ^c ± 0,08	28,71 ^c ± 0,57
R2	0	10,71 ^a ± 0,43	11,49 ^{a,c} ± 0,26	0,33 ^a ± 0,04	1,12 ^a ± 0,00	0,75 ^a ± 0,05	20,89 ^a ± 0,01	78,88 ^a ±0,49	34,17 ^a ± 0,05	0,30 ^a ±0,01	17,55 ^a ± 1,31
	10	12,75 ^b ± 0,96	10,47 ^b ± 0,49	0,28 ^a ± 0,13	1,08 ^b ± 0,02	0,78 ^{a,b} ± 0,12	17,63 ^b ± 0,92	69,72 ^b ± 1,00	38,72 ^b ± 1,53	0,34 ^b ± 0,01	17,67 ^a ± 1,14
	20	10,88 ^a ± 0,15	12,16 ^c ± 0,74	0,21 ^b ± 0,03	1,07 ^b ± 0,02	0,85 ^b ± 0,05	20,57 ^b ± 0,12	66,29 ^c ± 0,48	40,31 ^b ± 1,07	0,34 ^b ± 0,02	22,76 ^b ± 1,38
	30	10,69 ^a ± 0,03	11,52 ^{a,c} ± 0,11	0,29 ^a ± 0,02	1,10 ^c ± 0,01	0,78 ^{a,b} ± 0,02	26,55 ^c ± 1,88	63,41 ^d ± 0,41	41,96 ^b ± 1,20	0,42 ^c ± 0,00	24,42 ^{b,c} ± 0,47
	40	11,03 ^a ± 0,55	11,05 ^{a,b} ± 0,27	0,29 ^a ± 0,02	1,11 ^{a,c} ± 0,01	0,78 ^{a,b} ± 0,01	18,05 ^{a,b} ± 0,48	60,99 ^e ± 1,74	43,97 ^b ± 1,28	0,44 ^d ± 0,01	26,79 ^c ± 0,91

*: Για κάθε στήλη, οι μέσες τιμές που συνοδεύονται από τα ίδια γράμματα εντός του ίδιου αλεύρου δεν διαφέρουν σημαντικά (P> 0.05)

Πίνακας 14: Αναλογία απλώματος, βάρος, πορώδες, πραγματική και φαινόμενη πυκνότητα, δύναμη θραύσης, παράμετροι χρώματος, περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά και αντιοξειδωτική ικανότητα μπισκότων από άλευρα κριθαριού

Άλευρα	Υποκατάσταση (%)	Αναλογία απλώματος	Βάρος (g)	Πορώδες	Πραγματική πυκνότητα (g/cm ³)	Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm ³)	Δύναμη θραύσης (N)	[L*]	[ΔΕ*]	Περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά (mg GAE/g)	Αντιοξειδωτική ικανότητα (% Παρεμπόδιση)
B	0	10,71 ^a ± 0,43	11,49 ^{a,c} ± 0,26	0,33 ^{a,c} ± 0,04	1,12 ^{a,b} ± 0,00	0,75 ^{a,b} ± 0,05	20,89 ^a ± 0,01	78,88 ^a ±0,49	34,17 ^a ± 0,05	0,30 ^{a,c} ±0,01	17,55 ^a ± 1,31
	10	12,75 ^b ± 0,96	10,47 ^b ± 0,49	0,30 ^a ± 0,06	1,12 ^{a,b} ± 0,02	0,78 ^a ± 0,04	20,27 ^a ± 1,80	73,92 ^b ± 0,94	35,84 ^a ±0,85	0,54 ^b ± 0,14	20,00 ^{a,b} ±3,64
	20	10,88 ^a ± 0,15	12,16 ^c ± 0,74	0,32 ^a ± 0,05	1,10 ^a ± 0,02	0,75 ^{a,b} ± 0,07	14,60 ^{b,c} ± 2,38	73,80 ^b ± 0,98	33,22 ^a ±0,59	0,51 ^b ± 0,04	24,15 ^b ±1,41
	30	10,69 ^a ± 0,03	11,52 ^{a,c} ± 0,11	0,40 ^b ± 0,02	1,14 ^b ± 0,03	0,68 ^c ± 0,01	17,08 ^b ± 0,19	74,16 ^b ± 1,16	32,43 ^a ±1,83	0,53 ^b ± 0,02	24,68 ^b ±1,49
	40	11,03 ^a ± 0,55	11,05 ^{a,b} ± 0,27	0,37 ^{b,c} ± 0,02	1,12 ^{a,b} ± 0,02	0,71 ^{b,c} ± 0,01	14,25 ^c ± 0,16	74,57 ^b ± 0,25	31,30 ^a ± 0,09	0,43 ^{b,c} ± 0,07	22,27 ^{a,b} ± 0,10
B1	0	10,71 ^a ± 0,43	11,49 ^a ± 0,26	0,33 ^a ± 0,04	1,12 ^a ± 0,00	0,75 ^a ± 0,05	20,89 ^{a,b} ± 0,01	78,88 ^a ±0,49	34,17 ^a ± 0,05	0,30 ^{a,b} ±0,01	17,55 ^a ± 1,31
	10	10,95 ^a ± 0,10	11,56 ^a ± 0,56	0,29 ^a ± 0,06	1,05 ^b ± 0,02	0,74 ^a ± 0,04	20,08 ^a ± 0,30	73,34 ^b ± 1,43	35,66 ^b ± 2,01	0,27 ^b ± 0,03	16,49 ^{a,b} ± 0,21
	20	10,35 ^a ± 0,82	11,71 ^a ± 0,16	0,31 ^a ± 0,09	1,08 ^c ± 0,01	0,75 ^a ± 0,09	20,17 ^{a,b} ± 3,49	70,0 ^c ± 0,76	37,75 ^c ± 0,94	0,41 ^c ± 0,03	14,78 ^b ± 1,11
	30	10,10 ^a ± 0,18	11,67 ^a ± 0,56	0,29 ^a ± 0,03	1,09 ^c ± 0,01	0,78 ^a ± 0,03	17,38 ^{b,c} ± 1,70	68,86 ^d ± 1,54	38,14 ^c ± 2,10	0,33 ^a ± 0,01	18,07 ^a ± 0,58
	40	10,68 ^a ± 1,07	11,16 ^a ± 0,01	0,21 ^b ± 0,04	1,09 ^c ± 0,02	0,86 ^b ± 0,05	16,62 ^c ± 0,58	67,24 ^e ± 1,05	39,08 ^c ± 0,98	0,38 ^c ± 0,00	24,92 ^c ± 0,54
B2	0	10,71 ^{a,c} ± 0,43	11,49 ^a ± 0,26	0,33 ^a ± 0,04	1,12 ^a ± 0,00	0,75 ^a ± 0,05	20,89 ^a ± 0,01	78,88 ^a ±0,49	34,17 ^a ± 0,05	0,30 ^a ±0,01	17,55 ^a ± 1,31
	10	12,01 ^{a,b} ± 0,78	10,62 ^b ± 0,13	0,29 ^a ± 0,02	1,11 ^{a,b} ± 0,02	0,78 ^{a,b} ± 0,04	23,96 ^b ± 2,19	70,46 ^b ± 0,69	38,49 ^b ± 0,31	0,34 ^b ± 0,01	17,71 ^a ± 1,92
	20	12,35 ^b ± 0,83	10,84 ^b ± 0,10	0,31 ^a ± 0,02	1,10 ^{a,b} ± 0,01	0,74 ^a ± 0,04	15,63 ^c ± 0,53	67,8 ^c ± 2,23	38,96 ^b ± 1,62	0,36 ^b ± 0,00	13,76 ^b ± 0,89
	30	11,39 ^a ± 1,23	12,11 ^c ± 0,01	0,25 ^b ± 0,00	1,10 ^{a,b} ± 0,02	0,82 ^b ± 0,02	14,29 ^c ± 1,25	65,37 ^d ± 0,72	40,99 ^c ± 0,45	0,40 ^c ± 0,03	18,37 ^a ± 0,34
	40	9,75 ^c ± 0,32	12,24 ^c ± 0,01	0,25 ^b ± 0,05	1,08 ^b ± 0,01	0,81 ^b ± 0,06	19,54 ^b ± 0,58	65,55 ^d ± 0,01	40,32 ^d ± 0,03	0,49 ^d ± 0,02	30,53 ^c ± 1,15

*: Για κάθε στήλη, οι μέσες τιμές που συνοδεύονται από τα ίδια γράμματα εντός του ίδιου αλεύρου δεν διαφέρουν σημαντικά (P> 0.05)

Πίνακας 15: Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων [τρεις κύριοι παράγοντες: υποκατάσταση του αλεύρου σίτου (άλευρο), άλευρο κριθαριού ή σίκαλης (βοτανική προέλευση) και κοκκομετρία των αλεύρων κριθαριού και σίκαλης (κοκκομετρία)]

Παράγοντας	Αναλογία απλώματος	Βάρος	Πορώδες	Πραγματική πυκνότητα	Φαινόμενη πυκνότητα	Δύναμη θραύσης	[L*]	[ΔΕ*]	Φαινολικό περιεχόμενο	Αντιοξειδωτική ικανότητα
Άλευρο	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Βοτανική προέλευση	*	NS	*	NS	*	*	*	*	*	*
Κοκκομετρία	*	NS	*	*	*	NS	*	*	*	*
Άλευρο x Βοτανική προέλευση	NS	NS	*	NS	NS	*	*	*	*	*
Άλευρο x Κοκκομετρία	*	NS	*	NS	*	*	*	*	*	*
Βοτανική προέλευση x Κοκκομετρία	*	*	NS	*	NS	*	*	*	*	*
Άλευρο x Βοτανική προέλευση x Κοκκομετρία	*	*	*	*	*	*	*	*	NS	*

NS: όχι σημαντική επίδραση ($P > 0.05$)

*: $P < 0.05$

Σύμφωνα με την στατιστική ανάλυση, (**Πίνακας 15**), όλοι οι παράγοντες, με εξαίρεση την αλληλεπίδραση μεταξύ υποκατάστασης αλεύρου και βοτανικής προέλευσης του υποκατάστατου αλεύρου, είχαν σημαντική επίδραση στο βάρος των μπισκότων. Επιπλέον, η υποκατάσταση αλεύρου, η αλληλεπίδραση μεταξύ βοτανικής προέλευσης του υποκατάστατου αλεύρου και του μεγέθους των σωματιδίων καθώς και η αλληλεπίδραση και των τριών παραμέτρων ήταν σημαντικές για την αναλογία απλώματος.

Στη βιβλιογραφία αναφορικά με μπισκότα παρασκευασμένα με μίγματα αλεύρων, η γενική τάση που έχει αναφερθεί είναι ότι η υποκατάσταση αλεύρου σίτου συνοδεύεται από αύξηση του βάρους και μείωση της αναλογίας απλώματος (π.χ. Hooda & Jood, 2005, Zucco et al., 2011). Σε ορισμένες περιπτώσεις, η μείωση παρατηρείται μόνο σε υψηλότερα επίπεδα υποκατάστασης (π.χ. Arsha et al., 2007). Προκειμένου να εξηγηθεί η παρατηρηθείσα μείωση της αναλογίας εξάπλωσης έχουν διατυπωθεί δύο προσεγγίσεις. Η πρώτη προσέγγιση θεωρεί ότι όλα τα συστατικά ενός μπισκότου που μπορούν να απορροφήσουν νερό κατά το ψήσιμο επηρεάζουν την αναλογία απλώματος λόγω του ανταγωνισμού τους για το διαθέσιμο νερό (Fuhr, 1962). Μεταξύ αυτών των συστατικών, η πρωτεΐνη και το κατεστραμμένο άμυλο είναι πολύ σημαντικά (Pareyt & Delcour, 2008). Η δεύτερη προσέγγιση θεωρεί ότι τα μίγματα αλεύρων, λόγω των διαφορετικών ικανοτήτων συγκράτησης νερού των συστατικών τους, σχηματίζουν συσσωματώματα με αποτέλεσμα ο αριθμός των υδρόφιλων θέσεων που μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το νερό να αυξάνεται (McWatters, 1978). Τα άλευρα του παρόντος πειράματος διαφέρουν ως προς την ικανότητα συγκράτησης νερού και την περιεκτικότητά τους σε κατεστραμμένο άμυλο, αλλά όχι στην περιεκτικότητά τους σε πρωτεΐνες (Πίνακες 3 και 4, Κεφάλαιο 3 παρούσας διατριβής). Άρα, το άμυλο θα μπορούσε να είναι ο κυρίαρχος παράγοντας για τις αναφερθείσες αποκλίσεις.

5.4.2. Αντοχή στη θραύση των μπισκότων

Η επόμενη παράμετρος που αξιολογήθηκε ήταν η υφή. Η δύναμη θραύσης των μπισκότων, η οποία σχετίζεται με τη σκληρότητά τους, μετρήθηκε και τα αποτελέσματα για τα μπισκότα με άλευρο σίκαλης και κριθαριού φαίνονται στους **Πίνακες 13** και **14**, αντίστοιχα. Σύμφωνα με την στατιστική ανάλυση (**Πίνακας 15**), όλοι οι παράγοντες, εκτός

από το μέγεθος των κόκκων των αλεύρων σίκαλης και κριθαριού, ήταν σημαντικοί για τη θραύση των μπισκότων. Για τα μπισκότα με άλευρο ίδιας βοτανικής προέλευσης, τόσο το επίπεδο υποκατάστασης του αλεύρου σίτου όσο και το μέγεθος των κόκκων του υποκατάστατου αλεύρου ήταν στατιστικά σημαντικά. Για το σύνολο των μπισκότων, η υποκατάσταση του αλεύρου σίτου από άλευρο σίκαλης ή κριθαριού είχε ως αποτέλεσμα μαλακότερα μπισκότα, με αυτό να είναι πιο εμφανές στα δύο υψηλότερα ποσοστά υποκατάστασης των 30 και 40%. Η δύναμη θραύσης για το μπισκότο αναφοράς ήταν ~21 N και μειώθηκε σε ~15-19 N για τα μπισκότα που παρασκευάστηκαν με μίγματα αλεύρων. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Οι Gurta et al. (2011) μελέτησαν διάφορες ιδιότητες των μπισκότων που ενισχύθηκαν με άλευρο κριθαριού και ανέφεραν ότι η ενσωμάτωση αλεύρου κριθαριού οδήγησε σε μπισκότα που απαιτούσαν σημαντικά μειωμένη δύναμη για να σπάσουν. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν και για μίγματα αλεύρου σίτου με άλευρο σόργου και βρώμης (Chavan & Kadam, 1993) καθώς και άλευρο καλαμποκιού και πατάτας (Singh et al., 2003). Όσον αφορά στην επίδραση του μεγέθους των κόκκων, η βιβλιογραφία αναφέρει ότι τα λεπτόκοκκα άλευρα οδήγησαν σε σκληρότερα μπισκότα (π.χ. Dayakar Rao et al., 2016). Παρόμοια ευρήματα αναφέρονται και στο παρόν κεφάλαιο, για τα περισσότερα από τα μπισκότα που μελετήθηκαν και ειδικά για εκείνα με άλευρο κριθαριού. Και στην περίπτωση αυτή, μια πιθανή εξήγηση για αυτές τις παρατηρήσεις μπορεί να είναι ο ανταγωνισμός για το διαθέσιμο νερό. Εκτός από την πρωτεΐνη και το κατεστραμμένο άμυλο, ένα λεπτόκοκκο σωματίδιο μπορεί να απορροφήσει περισσότερο νερό από ένα πιο χονδρόκοκκο (π.χ. Protonotariou et al., 2016). Επιπλέον, οι φυσικοχημικές ιδιότητες και οι ιδιότητες του κόκκου του αμύλου μπορούν επίσης να συμβάλλουν στην παρατηρούμενη συμπεριφορά. Σύμφωνα με τους Singh et al. (2003), οι κόκκοι αμύλου των διαφόρων αλεύρων δείχνουν διαφορετικές συμπεριφορές διόγκωσης που μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό ζωνών αέρα διαφορετικών όγκων. Έτσι, η δύναμη θραύσης των μπισκότων μπορεί να ποικίλει ανάλογα με το άλευρο που χρησιμοποιείται. Οι Kaur et al. (2014) ανέφεραν ότι η αντοχή στη θραύση μπορεί να συσχετιστεί θετικά, μεταξύ άλλων, με την ικανότητα συγκράτησης γαλακτικού οξέος και ανθρακικού νατρίου. Γενικά, οι δοκιμές ικανότητας συγκράτησης διαλυτών διεξάγονται προκειμένου να αξιολογηθεί η καταλληλότητα του αλεύρου για την

παραγωγή ενός συγκεκριμένου προϊόντος αρτοποιίας (Duyvejonck et al., 2012). Για τα άλευρα κριθαριού και σίκαλης που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν πείραμα για την παρασκευή των μπισκότων, οι ικανότητες συγκράτησης γαλακτικού οξέος και ανθρακικού νατρίου αυξήθηκαν με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων (Πίνακας 4, Κεφάλαιο 3 παρούσας διατριβής) άρα οι πραγματοποιηθείσες μετρήσεις δεν υποστηρίζουν την συσχέτιση μεταξύ της σκληρότητας και της ικανότητας συγκράτησης γαλακτικού οξέος και ανθρακικού νατρίου.

5.4.3. Πορώδες, πραγματική και φαινόμενη πυκνότητα των μπισκότων

Στους Πίνακες 13 και 14 επίσης παρουσιάζονται οι τιμές για το πορώδες και την πραγματική και τη φαινόμενη πυκνότητα για τα μπισκότα σίκαλης και κριθαριού, αντίστοιχα. Οι ιδιότητες αυτές είναι σημαντικές παράμετροι για την αποθήκευση, την μεταφορά και την συσκευασία των μπισκότων. Η στατιστική ανάλυση (Πίνακας 15) έδειξε ότι για μπισκότα με άλευρο ίδιας βοτανικής προέλευσης, μόνο το μέγεθος των κόκκων ήταν στατιστικά σημαντικό και για τις τρεις παραμέτρους. Για όλα τα μπισκότα με μίγματα αλεύρων, εκτός από αυτά με τα μίγματα με τα εμπορικά άλευρα (δηλαδή τα R και B), η φαινόμενη πυκνότητα αυξήθηκε με το επίπεδο υποκατάστασης. Η φαινόμενη πυκνότητα του μπισκότου μάρτυρα ήταν $0,75 \text{ g/cm}^3$ και αυξήθηκε σε $0,88$ και $0,86 \text{ g/cm}^3$ για τα μπισκότα με υποκατάσταση του αλεύρου σίτου κατά 40% με τα R1 και B1, αντίστοιχα. Επιπλέον, η πραγματική πυκνότητα δεν παρουσίασε μεγάλες διαφορές όταν χρησιμοποιήθηκαν άλευρα σίτου-σίκαλης ($\sim 1,11 \text{ g/cm}^3$), ενώ έδειξε την τάση να μειώνεται όταν χρησιμοποιήθηκαν τα άλευρα κριθαριού από άλεση με πεπιεσμένο αέρα ($1,11$ έως $1,08 \text{ g/cm}^3$). Το πορώδες κυμάνθηκε από $0,19$ έως $0,40$ και για τα περισσότερα μπισκότα με μίγματα αλεύρων, μειώθηκε με την υποκατάσταση του αλεύρου σίτου. Καθώς τα εμπορικά άλευρα σίτου, κριθαριού και σίκαλης έχουν παρόμοια μεγέθη σωματιδίων, οι παρατηρήσεις του παρόντος πειράματος ήταν μάλλον αναμενόμενες. Ταυτόχρονα, το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων των αλεύρων με άλεση με πεπιεσμένο αέρα θα μπορούσε να εξηγήσει τις παρατηρούμενες τιμές πορώδους.

5.4.4. Χρώμα μπισκότων

Επόμενη ιδιότητα που μελετήθηκε ήταν το χρώμα των μπισκότων. Οι τιμές για τις παραμέτρους $[L^*]$ και ολική διαφορά χρώματος $[\Delta E^*]$ παρουσιάζονται στους **Πίνακες 13** και **14**, για τα μπισκότα σίκαλης και κριθαριού, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα στατιστικά αποτελέσματα (**Πίνακας 15**), όλοι οι παράγοντες και όλες οι αλληλεπιδράσεις ήταν σημαντικές και για τις δύο παραμέτρους χρώματος. Για όλα τα μπισκότα με μίγματα αλεύρων, το $[\Delta E^*]$ αυξήθηκε με την υποκατάσταση του αλεύρου σίτου.

Τα μπισκότα με 100% άλευρο σίτου ήταν τα πιο φωτεινά ($[L^*] \approx 79$). Επιπλέον, για όλα τα άλευρα σίτου-σίκαλης και σίτου-κριθαριού, τα μπισκότα έγιναν πιο σκούρα καθώς αυξανόταν το επίπεδο υποκατάστασης του αλεύρου σίτου. Για παράδειγμα, για υποκατάσταση 40% το $[L^*]$ κυμαινόταν από ~ 61 έως 75, μεταξύ των μπισκότων με μίγματα αλεύρων. Σε συμφωνία με τα παραπάνω, οι Gurta et al. (2011) μελέτησαν μπισκότα με μερική υποκατάσταση σίτου από άλευρο κριθαριού και ανέφεραν ότι το χρώμα τους άλλαξε με την ενσωμάτωση αλεύρου κριθαριού από ανοιχτό κρέμ σε χρυσό καφέ. Το αυξημένο επίπεδο υποκατάστασης οδήγησε, επίσης, σε πιο σκούρα μπισκότα όταν το άλευρο σίτου συνδυάστηκε με άλευρα από όσπρια (Zucco et al., 2011) ή άλευρο καλαμποκιού και πατάτας (Singh et al., 2003).

Μεταξύ των μπισκότων του ίδιου μίγματος αλεύρων, η φωτεινότητα μειώθηκε με την υποκατάσταση του αλεύρου σίτου. Τα μπισκότα με 40% υποκατάσταση και με τα τρία άλευρα σίκαλης παρουσίασαν τις χαμηλότερες τιμές $[L^*]$ (66,39, 61,22 και 60,99 για μπισκότα με R, R1 και R2, αντίστοιχα). Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο προηγούμενο Κεφάλαιο, το χρώμα ενός αλεύρου επηρεάζεται από τη βοτανική του πηγή και την περιεκτικότητά του σε χρωστικές ουσίες. Το άλευρο σίκαλης είναι πιο σκούρο από τα άλλα δύο άλευρα και, έτσι, η ενσωμάτωσή του σε μεγάλες ποσότητες στη ζύμη οδηγεί σε πιο σκούρα μπισκότα.

Επιπλέον, κατά το ψήσιμο των μπισκότων, λαμβάνουν χώρα μη ενζυματικές αντιδράσεις αμαύρωσης (Maillard και καραμελοποίηση σακχάρων) (Chevallier et al., 2000). Άρα και η ίδια η διαδικασία του ψήσιματος συμβάλλει στο χρώμα ενός μπισκότου. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται περαιτέρω από τις φωτογραφίες επιλεγμένων μπισκότων (**Εικόνα 6**).



Εικόνα 6: Φωτογραφίες μπισκότων που παρασκευάστηκαν με υποκατάσταση του αλεύρου σίτου από εμπορικά και αλεσμένα με πεπιεσμένο αέρα άλευρα σίκαλης και κριθαριού σε ποσοστό 10% και 40%. Συμπεριλαμβάνεται το μπισκότο με 100% άλευρο σίτου (μπισκότο αναφοράς)

5.4.5. Φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική ικανότητα των μπισκότων

Το τελευταίο μέρος του πειράματος περιελάμβανε τον προσδιορισμό της συνολικής περιεκτικότητας σε φαινολικά συστατικά και της αντιοξειδωτικής ικανότητας των μπισκότων (Πίνακες 13 και 14). Με βάση τη στατιστική ανάλυση (Πίνακας 15), όλοι οι παράγοντες και οι αλληλεπιδράσεις ήταν σημαντικές για την αντιοξειδωτική ικανότητα. Για το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο, μόνο η αλληλεπίδραση και των τριών παραμέτρων (άλευρο, βοτανική προέλευση και κοκκομετρία) δεν είχε σημαντική επίδραση. Η ενσωμάτωση αλεύρου κριθαριού και σίκαλης στα μπισκότα αύξησε το συνολικό φαινολικό περιεχόμενό τους, με την αύξηση να είναι πιο εμφανής για τα άλευρα R και R1. Το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο του μπισκότου αναφοράς ήταν 0,30 mg GAE/g, ενώ τα μπισκότα με R και R1 παρουσίασαν τιμές έως 0,7-0,8 mg GAE/g. Επιπλέον, τα μπισκότα με μίγματα αλεύρων παρουσίασαν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση από τον μάρτυρα, ειδικά στις δύο μεγαλύτερες υποκαταστάσεις. Η αντιοξειδωτική δράση κυμαινόταν από ~ 17,6 (μπισκότο αναφοράς) έως ~31 (μπισκότο με 40% B2 και 30% R). Το γεγονός ότι η παρουσία του με υψηλό φαινολικό περιεχόμενο άλευρο κριθαριού δεν οδήγησε σε υψηλές τιμές του συνολικού φαινολικού περιεχομένου των μπισκότων κριθαριού, θα μπορούσε ίσως να αποδοθεί στον σχηματισμό συσσωματωμάτων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εκχύλισης. Επίσης, η σύσταση σε φαινολικές ενώσεις ποικίλλει μεταξύ των αλεύρων ενώ, ταυτόχρονα, μερικές από τις ενώσεις αυτές μπορεί να αποσυντίθενται και να εξατμίζονται κατά το ψήσιμο. Στο πείραμά μας δε βρέθηκε καλή συσχέτιση μεταξύ φαινολικού περιεχομένου και αντιοξειδωτικής ικανότητας που μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η αντιοξειδωτική δράση των μεμονωμένων φαινολικών ενώσεων μπορεί να ποικίλει (Rice-Evans et al., 1996).

5.5. Συμπεράσματα

Η γενική τάση όσον αφορά στο βάρος και την αναλογία απλώματος των μπισκότων ήταν ότι δεν επηρεάστηκαν από την υποκατάσταση του αλεύρου σίτου από άλευρο κριθαριού. Αντίθετα, τα μπισκότα με μίγμα αλεύρων ήταν πιο μαλακά και πιο σκούρα σε σχέση με το μπισκότο αναφοράς. Η σύσταση των αλεύρων, και ιδιαίτερα η περιεκτικότητα

σε κατεστραμμένο άμυλο και το πιο σκούρο χρώμα των αλεύρων σίκαλης και κριθαριού σε σχέση με αυτό του σίτου θα μπορούσαν να εξηγήσουν αυτά τα ευρήματα. Ταυτόχρονα, τα μπισκότα με μίγμα αλεύρων είχαν μεγαλύτερο φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική ικανότητα από το μπισκότο αναφοράς. Παρόλα αυτά, τα μπισκότα με άλευρο κριθαριού δεν εμφάνισαν τις υψηλότερες τιμές σε συνολικό φαινολικό περιεχόμενο, όπως θα ήταν αναμενόμενο, πιθανότατα λόγω συσσωματωμάτων ή εξάτμισης των φαινολικών ουσιών κατά το ψήσιμο. Το πορώδες και οι πυκνότητες επηρεάστηκαν από τη μείωση της κοκκομετρίας των αλεύρων.

6. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΙΣΚΟΤΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΛΕΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΚΑΙ ΙΝΟΥΛΙΝΗ

6.1. Σκοπός

Η παρασκευή μπισκότων με αυξημένη θρεπτική αξία και λειτουργικότητα, επιτυγχάνεται με αντικατάσταση της ζάχαρης, εμπλουτισμό με διαιτητικές ίνες, αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας κ.ά. Στο πλαίσιο αυτό, στο παρόν Κεφάλαιο μελετήθηκαν μπισκότα τα οποία παρασκευάστηκαν με μερική υποκατάσταση: (α) του αλεύρου σίτου από άλευρο κριθαριού (κατά 0, 10, 20, 30 και 40%) και (β) της ζάχαρης από ινουλίνη (κατά 0, 10, 20 και 30%). Χρησιμοποιήθηκαν ένα εμπορικό και ένα λεπτόκοκκο κατόπιν άλεσης με πεπιεσμένο αέρα άλευρα κριθαριού. Τα μπισκότα μελετήθηκαν ως προς τις διαστάσεις τους, την αντοχή στη θραύση, το χρώμα, το φαινολικό περιεχόμενο και την αντιοξειδωτική ικανότητα.

6.2. Υλικά και αντιδραστήρια

- Άλευρα σίτου (W) και κριθαριού (B, B1)
- Απιονισμένο νερό
- Ινουλίνη με ελάχιστο μέσο βαθμό πολυμερισμού 10 [“Beneo™ GR inulin” (ORAFIT Group, Belgium)]
- Για τον προσδιορισμό φαινολικών συστατικών και αντιοξειδωτικής ικανότητας χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, DPPH (διφαινυλοπικρυλυδραζίλιο, 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl radical) και αιθανόλη (καθαρότητας 99,8%).
- Για την παρασκευή των μπισκότων χρησιμοποιήθηκαν οι εξής πρώτες ύλες:
 - Φυτικό λίπος (Νέα Φυτίνη, Ελαίς-Unilever)
 - Κρυσταλλική λευκή ζάχαρη (Ελληνική Βιομηχανία Ζάχαρης)
 - Αλάτι (Κάλας Α.Ε.)
 - Διττανθρακική σόδα (ΗΛΙΟΣ Μπαχαρικά)

** Το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, τα HCl και NaOH ήταν της Merck (Darmstadt, Germany) ενώ όλα τα εναπομείναντα αντιδραστήρια ήταν της Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany).

6.3. Παρασκευή και μελέτη μπισκότων

6.3.1. Παρασκευή μπισκότων

Για την παρασκευή των μπισκότων, δύο άλευρα κριθαριού που διέφεραν στην κοκκομετρία καθώς και η ινουλίνη ενσωματώθηκαν στη συνταγή ως μερικοί υποκαταστάτες του αλεύρου σίτου και της ζάχαρης, αντίστοιχα. Έτσι, το άλευρο σίτου υποκαταστάθηκε κατά 0, 10, 20, 30 και 40% και η ζάχαρη κατά 0, 10, 20 και 30%. Τα μπισκότα με 100% άλευρο σίτου και χωρίς ινουλίνη θεωρήθηκαν ως μπισκότα αναφοράς. Η σύσταση των παραχθέντων μπισκότων παρατίθεται στον **Πίνακα 16**.

Για την παρασκευή της ζύμης, το φυτικό λίπος αναδεύθηκε για 3 λεπτά σε μέτρια ταχύτητα με οικιακό μίξερ (Philips Avance Collection, HR1594). Στη συνέχεια προστέθηκαν η ζάχαρη, η ινουλίνη, το αλάτι και η σόδα και αναμίχθηκαν για να ληφθεί ένα κρεμώδες μίγμα. Μετά την προσθήκη του νερού η κρέμα αναμίχθηκε με μέση ταχύτητα μέχρι να ληφθεί ένα ομοιογενές μίγμα. Τέλος, η απαιτούμενη ποσότητα αλεύρου προστέθηκε σταδιακά και το μείγμα αναμίχθηκε για 4-5 λεπτά. Η ζύμη που προέκυψε μορφοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός πλάστη έτσι ώστε το πάχος να είναι 5 mm. Τα μπισκότα κόπηκαν στην επιθυμητή διάμετρο των 6 cm με κουπάτ και ψήθηκαν στους 180°C για 10 λεπτά σε προθερμασμένο οικιακό φούρνο ψησίματος (Rohnston, Model R200, China). Στη συνέχεια, ψύχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και συσκευάστηκαν σε αεροστεγή δοχεία για περαιτέρω ανάλυση.

Πίνακας 16: Ποσότητες υλικών για την παρασκευή των μπισκότων

Άλευρο σίτου (W) (g)	Άλευρο κριθαριού (B ή B1) (g)	Ζάχαρη (g)	Ινουλίνη (I) (g)	Λίπος (g)	Νερό (g)	Διττανθρακική σόδα (g)	Αλάτι (g)
100	0	28,3	0	35,3	12,5	1,3	1,1
		25,47	2,83				
		22,64	5,66				
		19,81	8,49				
90	10	28,3	0				
		25,47	2,83				
		22,64	5,66				
		19,81	8,49				
80	20	28,3	0				
		25,47	2,83				
		22,64	5,66				
		19,81	8,49				
70	30	28,3	0				
		25,47	2,83				
		22,64	5,66				
		19,81	8,49				
60	40	28,3	0				
		25,47	2,83				
		22,64	5,66				
		19,81	8,49				

6.3.2. Μελέτη μπισκότων

6.3.2.1. Προσδιορισμός διαστάσεων

Προσδιορίστηκαν το βάρος, το πλάτος και το πάχος των μπισκότων αφού παρέμειναν για 30 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να κρυώσουν. Επίσης, υπολογίσθηκε και η αναλογία απλώματος (spread ratio) ως ο λόγος της διαμέτρου προς το πάχος των δειγμάτων. Οι προσδιορισμοί πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με όσα αναφέρονται στην § 5.3.2.1

6.3.2.2. Προσδιορισμός αντοχής στη θραύση

Η μέθοδος του σπασίματος τριών σημείων χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της αντοχής σε θραύση των μπισκότων, σύμφωνα με όσα αναφέρονται στην § 5.3.2.2.

6.3.2.3. Προσδιορισμός χρώματος

Μετρήθηκαν οι παράμετροι [L*], [a*] και [b*] του συστήματος CIELAB, σύμφωνα με τα λεγόμενα της § 5.3.2.4., και υπολογίστηκε η συνολική χρωματική διαφορά [ΔΕ*] εφαρμόζοντας την εξίσωση 6(§ 3.3.7).

6.3.2.4. Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε διαλυτά φαινολικά

Η παραλαβή και ο προσδιορισμός της συνολικής περιεκτικότητας **σε διαλυτά φαινολικά** των μπισκότων πραγματοποιήθηκε με τις διαδικασίες και τις εξισώσεις που περιγράφονται στην § 5.3.2.5 της παρούσας διατριβής.

6.3.2.5. Στατιστική ανάλυση

Προκειμένου να προσδιοριστούν σημαντικές διαφορές μεταξύ των μετρήσεων διεξήχθησαν αναλύσεις διασποράς ή διακύμανσης (ANOVA) και τεστ LSD (Least Significant Difference) στα δεδομένα. Σημαντικές θεωρήθηκαν οι τιμές με $p < 0,05$. Το επίπεδο σημαντικότητας ήταν 95%. Τα δεδομένα αναλύθηκαν με το στατιστικό πακέτο λογισμικού Statistica v.8.0 για Windows.

6.4. Αποτελέσματα και συζήτηση

6.4.1. Βάρος και αναλογία απλώματος των μπισκότων

Τα φυσικά χαρακτηριστικά είναι πολύ σημαντικά για την ποιότητα ενός μπισκότου. Για αυτό, μετρήθηκαν το βάρος, το πλάτος, το πάχος και η αναλογία απλώματος όλων των μπισκότων. Καθώς οι μεταβολές στο πλάτος και το πάχος αντικατοπτρίζονται στην

αναλογία απλώματος, ο **Πίνακας 17** παρουσιάζει τα αποτελέσματα για το βάρος και την αναλογία απλώματος για όλα τα μπισκότα που μελετήθηκαν.

Αρχικά, μελετήθηκαν μπισκότα με 100% αλεύρο σίτου (W) και αυξανόμενες ποσότητες ινουλίνης. Η ενσωμάτωση ινουλίνης στα μπισκότα με υποκατάσταση έως και 20%, οδήγησε σε αύξηση του βάρους των μπισκότων. Έτσι, τα μπισκότα με 0% ινουλίνη ζύγιζαν 11,58 g και αυτά με 20% ινουλίνη 12,73 g. Αντίθετα, στα μπισκότα με 30% υποκατάσταση το βάρος μειώθηκε (11,57 g).

Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν μπισκότα στα οποία μέρος του αλεύρου σίτου είχε υποκατασταθεί με αλεύρο κριθαριού. Χρησιμοποιήθηκαν ένα εμπορικό αλεύρο κριθαριού και ένα λεπτόκοκκο αλεύρο κριθαριού που προέκυψε από άλεση με πεπιεσμένο αέρα (B και B1, αντίστοιχα). Σύμφωνα με τον **Πίνακα 17**, και για το εμπορικό αλεύρο κριθαριού (B), το βάρος για μπισκότα με 10% υποκατάσταση του αλεύρου σίτου από αλεύρο κριθαριού αυξήθηκε με υποκατάσταση της ζάχαρης από την ινουλίνη έως 20%, ενώ μειώθηκε για υποκατάσταση 30%. Για μπισκότα με 30 και 40% αλεύρο B, το βάρος αυξήθηκε με αύξηση της ινουλίνης για όλες τις συγκεντρώσεις ινουλίνης που μελετήθηκαν, ενώ για τα 20%, η συγκέντρωση ινουλίνης δεν ήταν στατιστικά σημαντική. Ταυτόχρονα, και για όλες τις υποκαταστάσεις αλεύρου κριθαριού, η ενσωμάτωση ινουλίνης οδήγησε σε μπισκότα με μικρότερη αναλογία απλώματος. Για παράδειγμα, η αναλογία απλώματος για 10% B υποκατεστημένα μπισκότα μειώθηκε από 11,26 απουσία ινουλίνης σε 8,35 παρουσία 30% ινουλίνης.

Η επίδραση της ενσωμάτωσης του λεπτόκοκκου αλεύρου B1 στις ίδιες παραμέτρους επίσης παρουσιάζεται στον **Πίνακα 17**. Η γενική τάση είναι ότι για όλα τα ποσοστά υποκατάστασης του αλεύρου σίτου, οι αυξημένες ποσότητες ινουλίνης οδήγησαν σε αύξηση του βάρους των μπισκότων και μείωση στην αναλογία εξάπλωσής τους. Για παράδειγμα, για μπισκότα με 20% B1, το βάρος αυξήθηκε από 11,12 σε 12,05 και η αναλογία απλώματος μειώθηκε από 9,99 σε 7,42 παρουσία 0% και 30% ινουλίνης, αντίστοιχα.

Πίνακας 17: Βάρος και αναλογία απλώματος των μπισκότων

		Βάρος (g)					Αναλογία απλώματος				
Άλευρα	Ινουλίνη (%)	Άλευρο κριθαριού					Άλευρο κριθαριού				
		0%	10%	20%	30%	40%	0%	10%	20%	30%	40%
B	0	11,58 ^a ± 0,71	11,72 ^{a,b} ± 1,15	12,20 ^a ± 1,47	10,99 ^a ± 1,15	9,82 ^a ± 1,39	11,08 ^a ± 0,11	11,26 ^a ± 0,20	10,13 ^a ± 0,15	9,43 ^a ± 0,08	10,83 ^a ± 0,24
	10	12,72 ^b ± 1,02	12,40 ^b ± 0,92	12,69 ^a ± 1,01	13,21 ^b ± 0,96	12,80 ^b ± 0,58	10,16 ^b ± 0,30	8,25 ^b ± 0,10	8,49 ^b ± 0,25	8,03 ^b ± 0,11	8,56 ^b ± 0,26
	20	12,73 ^b ± 0,44	12,70 ^b ± 0,22	12,48 ^a ± 0,49	12,18 ^c ± 0,56	12,31 ^b ± 0,44	8,32 ^c ± 0,32	8,55 ^b ± 0,07	7,44 ^c ± 0,21	8,51 ^b ± 0,46	9,21 ^c ± 0,30
	30	11,57 ^a ± 0,41	11,33 ^a ± 0,63	12,99 ^a ± 0,49	12,75 ^{b,c} ± 0,55	13,06 ^b ± 0,66	9,13 ^d ± 0,22	8,35 ^b ± 0,17	8,68 ^b ± 0,18	8,56 ^b ± 0,22	7,42 ^d ± 0,05
B1	0	11,58 ^a ± 0,71	11,47 ^a ± 0,44	11,12 ^a ± 0,99	11,29 ^a ± 0,68	12,60 ^{a,b} ± 1,09	11,08 ^a ± 0,11	9,59 ^a ± 0,20	9,99 ^{a,b} ± 0,13	9,70 ^a ± 0,02	11,11 ^a ± 0,44
	10	12,72 ^b ± 1,02	11,12 ^a ± 1,28	14,02 ^b ± 0,70	12,99 ^b ± 0,53	12,32 ^a ± 0,19	10,16 ^b ± 0,30	10,36 ^b ± 0,12	8,24 ^{b,c} ± 0,58	8,54 ^b ± 0,19	8,60 ^b ± 0,27
	20	12,73 ^b ± 0,44	12,58 ^b ± 0,52	12,50 ^c ± 0,57	13,33 ^b ± 0,46	12,96 ^{a,b} ± 0,45	8,32 ^c ± 0,32	7,94 ^c ± 0,28	11,72 ^a ± 1,10	10,10 ^a ± 0,38	11,59 ^a ± 0,40
	30	11,57 ^a ± 0,41	12,01 ^{a,b} ± 0,32	12,05 ^c ± 0,52	13,37 ^b ± 0,44	13,08 ^b ± 0,35	9,13 ^d ± 0,22	8,24 ^c ± 0,18	7,42 ^c ± 0,41	6,81 ^c ± 0,21	7,56 ^c ± 0,19

*: Διαφορετικά γράμματα σε κάθε στήλη, για μπισκότα με το ίδιο άλευρο κριθαριού δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Πίνακας 18: Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων [τρεις κύριοι παράγοντες: υποκατάσταση του αλεύρου σίτου (άλευρο), υποκατάσταση από ινουλίνη (ινουλίνη) και κοκκομετρία των αλεύρων κριθαριού (κοκκομετρία)]

Παράγοντας	Βάρος	Αναλογία απλώματος	Σκληρότητα	Φαινολικά	[L*]	[ΔΕ*]
Άλευρο	*	*	NS	*	*	*
Ινουλίνη	*	*	*	*	*	*
Κοκκομετρία	NS	*	NS	NS	*	*
Άλευρο x Ινουλίνη	*	*	*	*	*	*
Άλευρο x Κοκκομετρία	*	*	*	*	*	*
Ινουλίνη x Κοκκομετρία	NS	*	*	*	*	*
Άλευρο x Ινουλίνη x Κοκκομετρία	*	*	*	*	*	*

NS: όχι σημαντική επίδραση ($P > 0.05$)

*: $P < 0.05$

Η στατιστική ανάλυση περιελάμβανε τρεις κύριους παράγοντες: την υποκατάσταση του αλεύρου σίτου (άλευρο), την υποκατάσταση από ινουλίνη (ινουλίνη) και την κοκκομετρία των αλεύρων κριθαριού (κοκκομετρία). Σύμφωνα με αυτήν (**Πίνακας 18**), μόνο η κοκκομετρία του αλεύρου κριθαριού και η αλληλεπίδραση μεταξύ υποκατάστασης από ινουλίνη και κοκκομετρίας του αλεύρου κριθαριού δεν είχαν σημαντική επίδραση στο βάρος των μπισκότων. Όσον αφορά στην αναλογία απλώματος, όλες οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων ήταν σημαντικές.

Οι Padmalshwarya & Prabhasankar (2013) μελέτησαν μπισκότα με 0-30% μερική υποκατάσταση της ζάχαρης από FOS (φρουκτο-ολιγοσακχαρίτες) και, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του παρόντος Κεφαλαίου, ανέφεραν ότι το βάρος των μπισκότων αυξήθηκε για υποκατάσταση με ινουλίνη έως και 20% ενώ μειώθηκε σε υποκατάσταση 30%. Αυτό εξηγήθηκε με βάση τη διαφορετική ικανότητα συγκράτησης νερού των μιγμάτων αλεύρου-ινουλίνης. Η ίδια εργασία ανέφερε επίσης τη μείωση της αναλογίας εξάπλωσης με αυξημένη συγκέντρωση FOS, που επίσης συμφωνεί με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής. Οι Baljeet et al. (2010), οι οποίοι μελέτησαν την υποκατάσταση αλεύρου σίτου από άλευρο φαγόπυρου, επίσης έκαναν παρόμοιες παρατηρήσεις.

Όσον αφορά στην αναλογία απλώματος, οι Tangkanakul et al. (1995) πρότειναν ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε ίνες μπορεί να οδηγήσει σε μειωμένη αναλογία απλώματος. Στο παρόν πείραμα παρασκευάστηκαν μπισκότα χρησιμοποιώντας μίγματα αλεύρων σιταριού-κριθαριού. Όπως ήδη αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος της διατριβής, το άλευρο κριθαριού είναι πιο πλούσιο σε φυτικές ίνες από το σιτάρι. Επιπλέον, ο McWatters (1978), όταν μελέτησε μίγματα αλεύρων, ανέφερε ότι άλευρα ενισχυμένα με συστατικά που είχαν διαφορετικές ικανότητες συγκράτησης νερού παρουσίασαν μικρότερες αναλογίες εξάπλωσης. Αυτό αποδόθηκε στον σχηματισμό συσσωματωμάτων στα μίγματα αλεύρων με περισσότερες υδρόφιλες θέσεις διαθέσιμες να ανταγωνιστούν για το περιορισμένο ελεύθερο νερό στη ζύμη των μπισκότων. Η ικανότητα συγκράτησης νερού των αλεύρων που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν Κεφάλαιο είναι 68,04%, 96,13% και 123,34% για τα W, B και B1, αντίστοιχα (Πίνακας 4, Κεφάλαιο 3 της παρούσας διατριβής).

Επιπλέον, η αναλογία απλώματος συνδέεται με την περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη και κατεστραμμένο άμυλο των αλεύρων (Pareyt & Delcour, 2008). Υψηλότερη

περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες σημαίνει μεγαλύτερος αριθμός υδρόφιλων θέσεων που ανταγωνίζονται για το περιορισμένο ελεύθερο νερό. Ο γρήγορος διαμερισμός του ελεύθερου νερού από αυτές τις υδρόφιλες τοποθεσίες οδηγεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σακχάρου στη φάση του νερού, υψηλότερο ιξώδες εσωτερικής ζύμης και άρα, περιορισμένο άπλωμα των μπισκότων (Hooda & Jood, 2005). Το ίδιο ισχύει και για το άμυλο αφού η υψηλή περιεκτικότητα σε κατεστραμμένο άμυλο συνδέεται με μεγαλύτερη συγκράτηση νερού από το άλευρο και άρα, περιορισμένο άπλωμα των μπισκότων. Όσον αφορά στα άλευρα κριθαριού που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν Κεφάλαιο για την παρασκευή των μπισκότων, το λεπτόκοκκο παρουσιάζει υψηλότερη πρωτεΐνη (B1: 10,56% - B: 9,52%) και περιεκτικότητα σε κατεστραμμένο άμυλο (B1: 7,05% - B: 4,72%) από το εμπορικό (Πίνακας 3, Κεφάλαιο 3 της παρούσας διατριβής). Το άλευρο W έχει περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες 10,74% και περιεκτικότητα σε κατεστραμμένο άμυλο 1,93%.

6.4.2. Αντοχή στη θραύση των μπισκότων

Ο Πίνακας 19 παρουσιάζει τις μετρήσεις για την αντοχή θραύσης των μπισκότων η οποία, όπως ήδη έχει αναφερθεί, σχετίζεται με τη σκληρότητά τους. Η στατιστική ανάλυση έδειξε (Πίνακας 18) ότι η υποκατάσταση ινουλίνης ήταν σημαντική για την σκληρότητα. Η σκληρότητα επηρεάστηκε επίσης από όλες τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο εκ των τριών κυρίων παραγόντων.

Τα μπισκότα με ινουλίνη, για την ίδια σύσταση αλεύρου, ήταν μαλακότερα από εκείνα χωρίς ινουλίνη, αλλά η επίδραση της συγκέντρωσης της ινουλίνης δεν ήταν στατιστικά σημαντική. Για παράδειγμα, η σκληρότητα για μπισκότα με 10% B μειώθηκε από 12,50 N σε 5,87 N όταν προστέθηκε ινουλίνη σε συγκέντρωση 30%. Τα παραπάνω συμφωνούν με τα όσα αναφέρθηκαν από τους Padmalshwarya & Prabhaskar (2013) και Handa et al. (2012) που μελέτησαν τις ιδιότητες υφής των εμπλουτισμένων με FOS μπισκότων. Πρότειναν ότι η παρατηρούμενη μείωση της αντοχής θραύσης μπορεί να αποδοθεί στην ικανότητα της ινουλίνης να δεσμεύει περισσότερο νερό με αποτέλεσμα, πιο μαλακά μπισκότα.

Πίνακας 19: Αντοχή στη θραύση και περιεχόμενο σε διαλυτά φαινολικά των μπισκότων

		Δύναμη θραύσης (N)					Περιεχόμενο σε διαλυτά φαινολικά (mgGAE/g)				
Άλευρα	Ινουλίνη	Άλευρο κριθαριού					Άλευρο κριθαριού				
	(%)	0%	10%	20%	30%	40%	0%	10%	20%	30%	40%
B	0	13,95 ^a ± 3,51	12,50 ^a ± 1,02	15,46 ^a ± 5,84	22,38 ^a ± 4,66	14,89 ^a ± 2,63	0,479 ^a ± 0,003	0,609 ^a ± 0,061	0,451 ^a ± 0,012	1,082 ^a ± 0,017	0,597 ^a ± 0,045
	10	5,88 ^b ± 0,40	7,63 ^b ± 1,28	4,54 ^b ± 0,98	4,23 ^b ± 0,63	6,46 ^{b,c} ± 0,95	0,490 ^a ± 0,048	0,621 ^a ± 0,007	0,700 ^b ± 0,075	0,721 ^b ± 0,027	0,745 ^a ± 0,062
	20	4,10 ^b ± 0,67	5,21 ^c ± 0,84	6,20 ^b ± 0,88	5,00 ^b ± 1,48	7,48 ^b ± 0,92	0,567 ^a ± 0,096	0,660 ^a ± 0,028	0,661 ^b ± 0,091	0,830 ^c ± 0,006	0,705 ^a ± 0,096
	30	4,87 ^b ± 0,95	5,87 ^c ± 1,46	5,97 ^b ± 1,38	5,02 ^b ± 1,19	4,55 ^c ± 1,02	0,534 ^a ± 0,065	0,860 ^b ± 0,124	0,660 ^b ± 0,024	0,747 ^b ± 0,002	0,755 ^a ± 0,023
B1	0	13,95 ^a ± 3,51	21,04 ^a ± 3,75	19,19 ^a ± 3,56	13,91 ^a ± 2,02	6,38 ^a ± 1,30	0,479 ^a ± 0,003	0,718 ^a ± 0,144	0,809 ^a ± 0,000	0,782 ^a ± 0,051	0,713 ^a ± 0,050
	10	5,88 ^b ± 0,40	7,92 ^b ± 2,39	4,95 ^b ± 0,46	6,63 ^b ± 0,98	8,92 ^{b,c} ± 2,71	0,490 ^a ± 0,048	0,706 ^a ± 0,003	0,599 ^b ± 0,041	0,480 ^b ± 0,006	0,634 ^a ± 0,004
	20	4,10 ^b ± 0,67	4,90 ^c ± 0,85	4,38 ^b ± 0,67	6,73 ^b ± 1,65	5,58 ^a ± 0,65	0,567 ^a ± 0,096	0,779 ^a ± 0,086	0,716 ^c ± 0,040	0,559 ^{b,c} ± 0,077	1,292 ^b ± 0,050
	30	4,87 ^b ± 0,95	2,98 ^c ± 0,79	3,87 ^b ± 0,63	6,44 ^b ± 0,91	7,40 ^{a,c} ± 0,83	0,534 ^a ± 0,065	0,595 ^a ± 0,046	0,822 ^a ± 0,020	0,658 ^c ± 0,066	0,721 ^a ± 0,019

*: Διαφορετικά γράμματα σε κάθε στήλη, για μπισκότα με το ίδιο άλευρο κριθαριού δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Το επίπεδο υποκατάστασης του αλεύρου σίτου είχε στατιστικώς σημαντική επίδραση μόνο στην περίπτωση των μπισκότων που παρασκευάσθηκαν με το λεπτόκοκκο άλευρο κριθαριού (B1). Τα μπισκότα με την υψηλότερη υποκατάσταση αλεύρου B1 (40%) απουσία ινουλίνης ήταν τα πιο μαλακά (6,38 N). Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι η σκληρότητα αυξάνεται όταν το μέγεθος των σωματιδίων του αλεύρου μειώνεται αφού για ένα άλευρο μικρότερης κοκκομετρίας απαιτείται περισσότερο νερό να απορροφηθεί για να προετοιμαστεί η ζύμη (π.χ. Dayakar Rao et al., 2016, McWatters et al., 2003, Zucco et al., 2011), περιορίζοντας έτσι το διαθέσιμο νερό για τα άλλα συστατικά όπως η πρωτεΐνη και το άμυλο (Protonotariou et al., 2016). Στο παρόν Κεφάλαιο, χρησιμοποιήθηκαν μίγματα αλεύρων που διαφέρουν στην κοκκομετρία τους, καθώς και στη σύσταση και τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους. Αυτές οι διαφορές μπορεί να επηρεάσουν τη σχέση μεταξύ πρωτεΐνης και αμύλου με αποτέλεσμα μπισκότα με διαφορετική σκληρότητα (Hoseney & Rogers, 1994, Zucco et al., 2011).

Ταυτόχρονα, είδαμε ότι η υποκατάσταση του αλεύρου σίτου από άλευρο κριθαριού δεν ήταν στατιστικά σημαντική για την αντοχή των μπισκότων στη θραύση. Αντίθετα, η βιβλιογραφία αναφέρει ότι η ενσωμάτωση αλεύρου κριθαριού στο άλευρο σίτου οδήγησε σε μπισκότα για τα οποία η δύναμη που απαιτείται για να τα σπάσει μειώθηκε σημαντικά (Gurta et al., 2011).

Παρόμοια ευρήματα αναφέρθηκαν επίσης για άλλα μίγματα του αλεύρου σίτου όπως π.χ. με το άλευρο βρώμης (Chavan & Kadam, 1993). Η διαφορετική σύσταση και οι διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες των αλεύρων που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν πείραμα θα μπορούσαν να εξηγήσουν τη διαφορετική συμπεριφορά.

6.4.3. Φαινολικό περιεχόμενο μπισκότων

Το επόμενο βήμα περιελάμβανε τον προσδιορισμό της συνολικής περιεκτικότητας των μπισκότων σε φαινολικά συστατικά (**Πίνακας 19**). Βάσει της στατιστικής ανάλυσης (**Πίνακας 18**) μόνο η κοκκομετρία του αλεύρου κριθαριού δεν είχε σημαντική επίδραση σε αυτήν την παράμετρο. Όλες οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων βρέθηκαν να είναι σημαντικές. Απουσία ινουλίνης, η προσθήκη του πλούσιου σε φαινολικά αλεύρου κριθαριού είχε ως αποτέλεσμα μεγαλύτερο συνολικό φαινολικό περιεχόμενο.

Πίνακας 20: Χρωματικές παράμετροι [L*] και [ΔΕ*] των μπισκότων

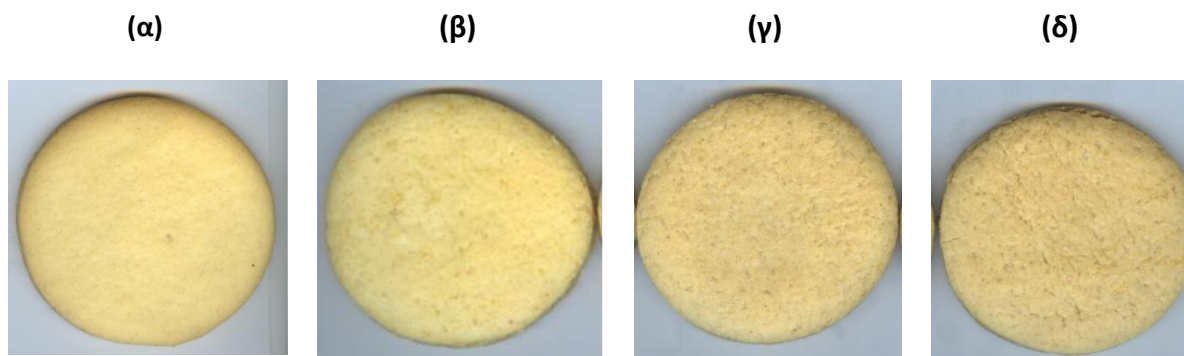
		[L*]					[ΔΕ*]				
Άλευρα	Ινουλίνη	Άλευρο κριθαριού					Άλευρο κριθαριού				
	(%)	0%	10%	20%	30%	40%	0%	10%	20%	30%	40%
B	0	81,87 ^a ± 0,38	79,96 ^a ± 0,41	77,53 ^a ± 0,30	76,35 ^a ± 0,33	75,51 ^a ± 0,63	31,15 ^a ± 0,41	29,16 ^a ± 0,91	29,42 ^a ± 0,47	30,57 ^a ± 0,38	29,91 ^a ± 0,52
	10	81,34 ^{a,b} ± 0,58	78,97 ^b ± 0,50	76,50 ^b ± 0,57	76,39 ^a ± 0,79	75,64 ^a ± 0,50	29,88 ^b ± 0,16	32,28 ^b ± 0,54	32,02 ^b ± 0,85	30,43 ^a ± 0,70	31,01 ^b ± 0,14
	20	81,88 ^a ± 0,50	79,22 ^b ± 0,47	76,04 ^b ± 0,53	76,09 ^{a,b} ± 0,28	75,06 ^{a,b} ± 0,49	32,68 ^c ± 0,67	30,92 ^c ± 0,46	31,95 ^b ± 0,46	31,08 ^a ± 0,78	32,26 ^c ± 0,33
	30	81,31 ^b ± 0,33	77,14 ^c ± 0,40	76,50 ^b ± 0,40	75,55 ^b ± 0,52	74,52 ^b ± 0,50	33,18 ^c ± 0,77	34,21 ^d ± 1,26	32,90 ^c ± 0,92	33,07 ^b ± 0,76	33,40 ^d ± 0,87
B1	0	81,87 ^a ± 0,38	75,65 ^a ± 0,33	73,34 ^a ± 0,48	73,14 ^a ± 0,38	71,10 ^a ± 0,70	31,15 ^a ± 0,41	34,03 ^a ± 0,24	34,12 ^a ± 0,46	33,02 ^a ± 0,24	34,18 ^a ± 0,71
	10	81,34 ^{a,b} ± 0,58	76,98 ^b ± 0,51	74,02 ^b ± 0,27	72,19 ^b ± 0,79	71,70 ^a ± 0,58	29,88 ^b ± 0,16	32,62 ^b ± 0,94	33,04 ^b ± 0,34	34,36 ^b ± 0,59	34,68 ^a ± 0,44
	20	81,88 ^a ± 0,50	77,19 ^b ± 0,18	72,20 ^c ± 0,89	71,76 ^b ± 0,69	71,84 ^a ± 1,51	32,68 ^c ± 0,67	32,65 ^b ± 0,28	36,06 ^c ± 0,51	34,93 ^{b,c} ± 0,67	34,51 ^a ± 0,90
	30	81,31 ^b ± 0,33	77,29 ^b ± 0,37	73,37 ^{a,b} ± 0,33	72,45 ^{a,b} ± 1,07	71,83 ^a ± 0,24	33,18 ^c ± 0,77	33,40 ^a ± 0,70	36,10 ^c ± 0,55	35,89 ^c ± 1,42	35,66 ^b ± 0,43

*: Διαφορετικά γράμματα σε κάθε στήλη, για μπισκότα με το ίδιο άλευρο κριθαριού δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Για παράδειγμα, η υποκατάσταση αλεύρου σίτου κατά 10% από άλευρο Β αύξησε το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο των μπισκότων από 0,479 σε 0,609 mg GAE/g. Η εργασία των Gurta et al. (2011) ανέφερε, επίσης, παρόμοια ευρήματα. Όσον αφορά στα μπισκότα με 100% W, η ενσωμάτωση ινουλίνης δεν είχε στατιστικά σημαντική επίδραση στο φαινολικό περιεχόμενο (~ 0,5 mg GAE/g). Αυτές οι παρατηρήσεις μπορούν να συνδεθούν με τη συμπεριφορά των φαινολικών ενώσεων, όπως οι αλληλεπιδράσεις τους με τα άλλα συστατικά του μπισκότου, καθώς και η αποσύνθεση και η εξάτμισή τους λόγω των υψηλών θερμοκρασιών της διαδικασίας ψησίματος.

6.4.4. Χρώμα μπισκότων

Το χρώμα είναι ένας εξίσου σημαντικός παράγοντας για την αποδοχή ενός ψημένου προϊόντος από τους καταναλωτές. Τα $[\Delta E^*]$ και $[L^*]$ για όλα τα μπισκότα που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στον **Πίνακα 20**. Η στατιστική ανάλυση έδειξε ότι όλοι οι κύριοι παράγοντες και όλες οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις δεν ήταν σημαντικές και για τις δυο παραμέτρους χρώματος (**Πίνακας 18**). Τα μπισκότα με 100% W, παρουσία και απουσία ινουλίνης, ήταν τα φωτεινότερα όλων με $[L^*] \sim 81$. Η ενσωμάτωση αλεύρου κριθαριού είχε ως αποτέλεσμα μειωμένη φωτεινότητα που ήταν πιο εμφανής στην περίπτωση του B1 ($[L^*] \sim 71-77$). Η παρουσία ινουλίνης επηρέασε, επίσης, τη φωτεινότητα των μπισκότων. Το $[\Delta E^*]$ ήταν μεγαλύτερο όταν χρησιμοποιήθηκε το λεπτόκοκκο αλεύρι στη συνταγή, π.χ. παρουσία ινουλίνης 0% το $[\Delta E^*]$ ήταν ~ 30 και ~ 34 για μπισκότα με αλεύρι Β και Β1, αντίστοιχα. Η ενσωμάτωση της ινουλίνης επηρέασε το $[\Delta E^*]$ με την κύρια τάση να είναι ότι η συγκέντρωση της ινουλίνης οδήγησε σε αύξηση του $[\Delta E^*]$. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από τις φωτογραφίες επιλεγμένων μπισκότων που παρουσιάζονται στην **Εικόνα 7**. Από τις φωτογραφίες, είναι προφανές ότι η ενσωμάτωση του κριθαριού οδήγησε σε πιο σκούρα μπισκότα, αλλά και σε ρωγμές στην επιφάνεια των μπισκότων.



Εικόνα 7: Φωτογραφίες μπισκότων με (α) 100% αλεύρο σίτου - 0% ινουλίνη, (β) 100% αλεύρο σίτου -30% ινουλίνη, (γ) 60% αλεύρο σίτου -40% αλεύρο κριθαριού Β -30% ινουλίνη και (δ) 60% αλεύρο σίτου -40% αλεύρο κριθαριού Β1 -30% ινουλίνη.

Το σκούρο χρώμα παρουσία του αλεύρου κριθαριού αναφέρθηκε και στο προηγούμενο Κεφάλαιο της παρούσας διατριβής και ήταν σε συμφωνία και με τη βιβλιογραφία (π.χ. Gupta et al., 2011, Zucco et al., 2011). Οι Gupta et al. (2011) πέραν του χρώματος, ανέφεραν και ρωγμές στην επιφάνεια των μπισκότων με αλεύρο κριθαριού, όπως παρατηρήθηκε και στο παρόν πείραμα. Στο προηγούμενο Κεφάλαιο, επίσης, αναφέρθηκε ότι το χρώμα των μπισκότων οφείλεται και στη διαδικασία ψήσιματος και πιο συγκεκριμένα σε μη-ενζυματικές αντιδράσεις αμαύρωσης (Maillard) και καραμελοποίησης σακχάρων (Chevallier et al., 2000). Οι αντιδράσεις Maillard συνδέονται με την περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες του αλεύρου. Έτσι, όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες τόσο πιο σκούρο είναι το μπισκότο. Επιπλέον, η ινουλίνη έχει μεγαλύτερο ισοδύναμο γλυκόζης από τη σακχαρόζη και άρα είναι πιο έντονες οι αντιδράσεις Maillard με αποτέλεσμα να παράγεται περισσότερο χρώμα κατά το ψήσιμο (Padmalshwarya & Prabhasankar, 2013). Η επίδραση του μεγέθους των κόκκων του αλεύρου στο παρατηρούμενο χρώμα μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες του λεπτόκοκκου αλεύρου κριθαριού.

6.5. Συμπεράσματα

Για όλα τα ποσοστά υποκατάστασης του αλεύρου σίτου, η αύξηση της συγκέντρωσης σε ινουλίνη οδήγησε σε αύξηση του βάρους, πιθανότατα λόγω της διαφορετικής

ικανότητας συγκράτησης νερού από τα μίγματα αλεύρου-ινουλίνης. Ταυτόχρονα, παρατηρήθηκε μείωση της αναλογίας απλώματος των μπισκότων που αποδίδεται στις φυτικές ίνες και την περιεκτικότητα σε κατεστραμμένο άμυλο του αλεύρου κριθαριού. Για την ίδια σύσταση σε άλευρο, τα μπισκότα με ινουλίνη ήταν πιο σκληρά από αυτά χωρίς, πιθανά λόγω της ικανότητας της ινουλίνης να δεσμεύει νερό. Το χρώμα και το φαινολικό περιεχόμενο των μπισκότων επηρεάστηκε από την παρουσία του αλεύρου κριθαριού, όπως ήταν αναμενόμενο.

7. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΑΠΟ ΑΛΕΥΡΑ

7.1. Σκοπός

Οι εδώδιμες μεμβράνες μελετώνται εκτενώς τα τελευταία χρόνια λόγω των πλεονεκτημάτων τους έναντι της πλαστικής συσκευασίας. Οι πρωτεΐνες, οι πολυσακχαρίτες και τα λιπίδια είναι τα βασικά συστατικά για την παρασκευή τους. Τα άλευρα είναι φυσικά μίγματα όλων των παραπάνω και κατά την παρασκευή των μεμβρανών δεν παρατηρείται το πρόβλημα της θερμοδυναμικής ασυμβατότητας τους. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα μελέτη, παρασκευάστηκαν μεμβράνες από άλευρα σίτου, σίκαλης ή μίγματα των δύο αλεύρων (50:50 w/w). Ταυτόχρονα, μελετήθηκε και η επίδραση του μεγέθους των κόκκων του αλεύρου στην παρασκευή και τις ιδιότητες των μεμβρανών αφού χρησιμοποιήθηκαν τρία άλευρα σίκαλης, ένα εμπορικό και δύο με μικρότερο μέγεθος κόκκων που προήλθαν από άλεση με πεπιεσμένο αέρα (R, R1 και R2). Οι παραχθείσες μεμβράνες μελετήθηκαν ως προς το χρώμα, την υγρασία, τη διαλυτότητα, το πάχος, το ιξώδες, τη μικροδομή και τις μηχανικές τους ιδιότητες. Για τις μεμβράνες με ένα άλευρο, χρησιμοποιήθηκαν αυξανόμενες συγκεντρώσεις γλυκερόλης ως πλαστικοποιητής. Οι μεμβράνες με μίγματα αλεύρων παρασκευάστηκαν σε σταθερή συγκέντρωση γλυκερόλης.

7.2. Υλικά και αντιδραστήρια

- Άλευρα σίτου (W) και σίκαλης (R, R1, R2)
- Γλυκερόλη (0,5, 0,7 και 1 g/g αλεύρου)
- Απιονισμένο νερό

** Η γλυκερόλη ήταν της Merck (Darmstadt, Germany)

7.3. Παρασκευή και μελέτη μεμβρανών

7.3.1. Παρασκευή διαλυμάτων για σχηματισμό μεμβρανών

Στην πρώτη ομάδα δειγμάτων, τα διαλύματα από τα οποία προέκυψαν οι μεμβράνες περιείχαν ένα από τα άλευρα W, R, R1 ή R2 καθώς και γλυκερόλη (ως πλαστικοποιητής) σε διάφορες συγκεντρώσεις (0,5, 0,7 και 1 g/g αλεύρου). Στη δεύτερη ομάδα δειγμάτων, τα διαλύματα περιείχαν μίγματα του αλεύρου σίτου με τα τρία άλευρα σίκαλης σε αναλογία 50:50 (w/w). Η γλυκερόλη προστέθηκε σε σταθερή συγκέντρωση 0,7 g/g αλεύρου. Η συγκέντρωση του αλεύρου / των αλεύρων ήταν 5% κ.β. (επί ξηρού) για αυτό και η περιεκτικότητα σε υγρασία κάθε αλεύρου (Πίνακας 3, Κεφάλαιο 3 παρούσας διατριβής) ελήφθη υπόψιν στους υπολογισμούς.

Για την παρασκευή των διαλυμάτων, προστέθηκαν 5 g αλεύρου (ξηρό βάρος) και η απαιτούμενη ποσότητα γλυκερόλης σε 100 mL απιονισμένου νερού. Το μίγμα αναδεύτηκε για 10 λεπτά για να διασπαρεί το άλευρο και στη συνέχεια θερμάνθηκε στους 90°C για 10 λεπτά.

7.3.2. Παρασκευή μεμβρανών

Κατόπιν προκαταρκτικών πειραμάτων, για τη δημιουργία των μεμβρανών, 20 g κάθε διαλύματος σχηματισμού μεμβρανών μεταφέρθηκαν σε 3 γυάλινα τρυβλία petri διαμέτρου 9 cm και ξηράνθηκαν σε φούρνο κυκλοφορίας αέρα (Memmert, Schwabach, Germany) στους 30°C για 48 ώρες. Οι μεμβράνες τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα με silica gel μέχρι να αναλυθούν περαιτέρω.

7.3.3. Καμπύλες ροής διαλυμάτων για σχηματισμό μεμβρανών

Για όλα τα διαλύματα από τα οποία προέκυψαν οι μεμβράνες, κατασκευάστηκαν καμπύλες ροής, δηλαδή γραφήματα ιξώδους συναρτήσεως της ταχύτητας διάτμησης. Το ιξώδες μετρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) χρησιμοποιώντας ιξωδόμετρο Fungilab Viscolead Alpha L σε ρυθμούς διάτμησης από 1 έως 100 rpm. Μετρήθηκαν τρία διαλύματα ανά σύσταση.

7.3.4. Μέτρηση πάχους μεμβρανών

Το πάχος των μεμβρανών μετρήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ψηφιακό μικρόμετρο σε 5 τυχαία σημεία κατά μήκος της μεμβράνης. Μετρήθηκαν τρεις μεμβράνες ανά σύσταση και υπολογίστηκε ο μέσος όρος για κάθε σύσταση.

7.3.5. Προσδιορισμός υγρασίας μεμβρανών

Οι μεμβράνες κόπηκαν σε τετράγωνα τεμάχια εμβαδού 4 cm^2 , τοποθετήθηκαν σε τρυβλίο και το συνολικό βάρος τρυβλίου και μεμβράνης (m_i) καταγράφηκε με τη βοήθεια αναλυτικού ζυγού (Kern ABS, Germany). Έπειτα, οι μεμβράνες ξηράθηκαν σε φούρνο αέρα (Memmert, Schwabach, Germany) στους $105 \text{ }^\circ\text{C}$ για 18 ώρες και το βάρος τρυβλίου και ξηρής μεμβράνης καταγράφηκε εκ νέου (m_d)

Η υγρασία (%) υπολογίζεται από τον τύπο (Li et al., 2014) :

$$\text{Υγρασία (\%)} = (m_i - m_d) \times m_i^{-1} \times 100 \quad (8)$$

Η υγρασία μετρήθηκε σε τρεις μεμβράνες ανά σύσταση και υπολογίστηκε ο μέσος όρος της.

7.3.6. Προσδιορισμός διαλυτότητας μεμβρανών

Τετράγωνα τεμάχια μεμβράνης εμβαδού 4 cm^2 , ζυγίστηκαν με αναλυτικό ζυγό (Kern ABS, Germany) (W_i) και αφέθηκαν να εμποτιστούν σε 30 mL απιονισμένου νερού για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου (25°C). Έπειτα, οι μεμβράνες ξηράθηκαν σε φούρνο αέρα (Memmert, Schwabach, Germany) στους $105 \text{ }^\circ\text{C}$ για 18 ώρες και κατόπι ζυγίστηκαν ξανά (W_d). Το ποσοστό διαλυτότητας (S) υπολογίστηκε ως εξής (Gontard et al., 1994).

$$S (\%) = (W_i - W_d) \times W_i^{-1} \times 100 \quad (9)$$

Η διαλυτότητα μετρήθηκε σε τρεις μεμβράνες ανά σύσταση και υπολογίστηκε ο μέσος όρος της.

7.3.7. Μέτρηση χρώματος μεμβρανών

Οι παράμετροι χρώματος του συστήματος CIELAB [L*], [a*] και [b*] μετρήθηκαν με χρωματόμετρο Minolta (CR-200, Minolta Company, Ramsey, NJ, USA) σε πέντε τυχαία σημεία των μεμβρανών. Οι τιμές που καταγράφηκαν, χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της συνολικής διαφοράς χρώματος [ΔE^*] σύμφωνα με την εξίσωση 6 (§ 3.3.7)

7.3.8. Θολερότητα μεμβρανών

Ο προσδιορισμός της θολερότητας βασίστηκε στη μέθοδο που περιγράφεται από τους Gontard et al. (1994). Πιο συγκεκριμένα, μια ορθογώνια λωρίδα της μεμβράνης (1cm × 4cm) τοποθετήθηκε στο εσωτερικό κυψελίδας και μετρήθηκε το φάσμα απορρόφησής της (400-800 nm) σε φασματοφωτόμετρο UV-Vis διπλής δέσμης (Shimadzu UV-1800, Japan). Το εμβαδόν κάτω από την καταγεγραμμένη καμπύλη ορίστηκε ως θολερότητα. Μετρήθηκαν τρεις μεμβράνες ανά σύσταση.

7.3.9. Μηχανικές ιδιότητες μεμβρανών

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διάτρησης, σύμφωνα με τους Mali et al. (2004) με μικρές τροποποιήσεις, με τη βοήθεια του οργάνου Instron Universal (Instron 1011, Norwood, Massachusetts, USA) χρησιμοποιώντας ένα κυλινδρικό έμβολο διαμέτρου 3 mm, το οποίο κινήθηκε κάθετα στην επιφάνεια της μεμβράνης με σταθερή ταχύτητα 1 mm/s μέχρι να διαπεράσει τη μεμβράνη. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μεμβράνες που είχαν αποθηκευτεί για χρονικό διάστημα 5 και 15 ημερών σε ξηραντήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μέγιστη τάση και ο συντελεστής ελαστικότητας υπολογίστηκαν από καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε τρία τυχαία σημεία των μεμβρανών. Μετρήθηκαν τρεις μεμβράνες ανά σύσταση.

7.3.10. Μορφολογία επιφανείας μεμβρανών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Για την αξιολόγηση της μικροδομής των μεμβρανών, πραγματοποιήθηκε παρατήρηση και ψηφιακή φωτογράφιση της επιφάνειας και της διατομής των

μεμβρανών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Jeol 6360 Scanning Electron Microscope) στα 20 kV. Πριν από την ανάλυση, οι μεμβράνες αφέθηκαν να ξηρανθούν σε ξηραντήρα με silica gel για 3 εβδομάδες. Στη συνέχεια, οι μεμβράνες κόπηκαν σε μικρά κομμάτια με τη βοήθεια λαβίδας. Τα δείγματα στερεώθηκαν σε στέλεχος αλουμινίου με αυτοκόλλητες γλωττίδες άνθρακα (Agar Scientific Ltd., U.K.) και επικαλύφθηκαν με χρυσό. Μετρήθηκαν τρεις μεμβράνες ανά σύσταση.

7.3.11. Στατιστική ανάλυση

Προκειμένου να προσδιοριστούν σημαντικές διαφορές μεταξύ των μετρήσεων διεξήχθησαν αναλύσεις διασποράς ή διακύμανσης (ANOVA) και τεστ LSD (Least Significant Difference) στα δεδομένα. Σημαντικές θεωρήθηκαν οι τιμές με $p < 0,05$. Το επίπεδο σημαντικότητας ήταν 95%. Τα δεδομένα αναλύθηκαν με το στατιστικό πακέτο λογισμικού Statistica v.8.0 για Windows.

7.4. Αποτελέσματα και συζήτηση

Όλες οι παραχθείσες μεμβράνες ξεκολλούσαν εύκολα από το τρυβλίο και δεν ήταν κολλώδεις ή εύθραυστες. Επιπλέον, δεν υπήρχαν φυσαλίδες στην επιφάνειά τους και, στη συντριπτική πλειοψηφία τους, ούτε και κάποια ρωγμή. Επειδή οι εδώδιμες μεμβράνες χρησιμοποιούνται ως υλικά συσκευασίας, οι οπτικές τους ιδιότητες όπως η θολερότητα, το χρώμα και η φωτεινότητα, έχουν μεγάλη σημασία, καθώς μπορούν να επηρεάσουν την αποδοχή του προϊόντος από τους καταναλωτές. Έτσι, για ορισμένα προϊόντα, οι μεμβράνες πρέπει να είναι διαφανείς για να είναι το προϊόν ορατό σε όλη την έκταση της μεμβράνης. Σε άλλες περιπτώσεις, χρειάζονται αδιαφανείς μεμβράνες για προϊόντα που είναι ευαίσθητα στο φως. Οι μηχανικές ιδιότητες μιας μεμβράνης είναι επίσης σημαντικές και μπορούν να ποικίλλουν από μία μεμβράνη που παραμορφώνεται εύκολα μέχρι μία που παραμορφώνεται δύσκολα προκειμένου να διατηρείται η ακεραιότητα ενός προϊόντος (Gontard et al., 1992). Η αντοχή στο νερό μιας εδώδιμης μεμβράνης είναι επίσης σημαντική ιδιότητα, καθώς σε ορισμένες περιπτώσεις η μεμβράνη πρέπει να διατηρήσει το σχήμα, το μέγεθος και τη μορφή της όταν η

ενεργότητα του νερού του προϊόντος είναι υψηλή ή όταν η μεμβράνη είναι σε επαφή με νερό κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του επικαλυμμένου προϊόντος (Gontard et al., 1994). Άλλες σημαντικές ιδιότητες είναι η περιεχόμενη υγρασία, το πάχος και η μικροδομή.

7.4.1. Μεμβράνες ενός αλεύρου

Ο Πίνακας 21 παρουσιάζει τις τιμές για τις παραμέτρους χρώματος των μεμβρανών αλεύρου που σχηματίστηκαν είτε με άλευρο σίτου είτε με άλευρα σίκαλης, παρουσία γλυκερόλης σε συγκεντρώσεις 0,5, 0,7 και 1 g/g αλεύρου. Όπως προέκυψε, στις μεμβράνες σίτου τα $[L^*]$, $[b^*]$ και $[\Delta E^*]$ δε μεταβλήθηκαν σημαντικά με τη συγκέντρωση γλυκερόλης, ενώ το $[a^*]$ είχε τη χαμηλότερη τιμή (δηλαδή -1,13) στις δύο υψηλότερες συγκεντρώσεις γλυκερόλης.

Για τις μεμβράνες σίκαλης με το εμπορικό άλευρο (R), οι τιμές $[a^*]$, $[b^*]$ και $[\Delta E^*]$ μειώθηκαν όσο η συγκέντρωση γλυκερόλης αυξανόταν. Ωστόσο, οι μεμβράνες έγιναν φωτεινότερες καθώς η τιμή $[L^*]$ αυξήθηκε από 46,6 σε 47,9. Όταν χρησιμοποιήθηκαν τα δύο λεπτόκοκκα άλευρα σίκαλης (R1 και R2), η επίδραση της συγκέντρωσης γλυκερόλης δεν ήταν στατιστικά σημαντική για τις μετρούμενες παραμέτρους χρώματος.

Συνολικά, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης και για την ίδια περιεκτικότητα σε γλυκερόλη, οι μεμβράνες που σχηματίστηκαν με διαλύματα αλεύρου σίτου ήταν φωτεινότερες από αυτές που σχηματίστηκαν με διαλύματα αλεύρου σίκαλης και είχαν πιο ομοιόμορφο χρώμα, όπως υποδηλώνεται από τις υψηλές τιμές $[L^*]$ (~51) και τις χαμηλές τιμές $[\Delta E^*]$ (~46), αντίστοιχα. Αυτό είναι αποτέλεσμα του διαφορετικού χρώματος των αλεύρων που χρησιμοποιήθηκαν, αφού το άλευρο σίκαλης είναι πιο σκούρο από του σίτου και, άρα, οι μεμβράνες με άλευρο σίκαλης είναι σκουρότερες από αυτές του σίτου. Για τις μεμβράνες σίκαλης, η φωτεινότητα δεν εμφάνισε μεγάλες διαφορές μεταξύ αυτών με την ίδια περιεκτικότητα σε γλυκερόλη ($[L^*] \approx 46$). Επιπλέον, για τις δύο υψηλότερες συγκεντρώσεις γλυκερόλης, οι μεμβράνες με τα λεπτόκοκκα άλευρα σίκαλης διαφοροποιήθηκαν από εκείνες με το μητρικό άλευρο R ως προς την τιμή του $[\Delta E^*]$. Στο Κεφάλαιο 3 της παρούσας διατριβής, αναφέρθηκε ότι η άλεση με πεπιεσμένο αέρα είχε ως αποτέλεσμα ελαφρώς φωτεινότερα άλευρα σίκαλης

με στατιστικά την ίδια συνολική διαφορά χρώματος. Άρα, η παρουσία της άχρωμης γλυκερόλης στις μεμβράνες επηρέασε το χρώμα λόγω αραίωσης.

Οι τιμές για το πάχος, τη θολερότητα και τη διαλυτότητα των παραγόμενων μεμβρανών επίσης παρουσιάζονται στον **Πίνακα 21**. Όπως φαίνεται, η αύξηση της συγκέντρωσης γλυκερόλης επέφερε στατιστικώς σημαντικές μεταβολές στο πάχος και την θολερότητα των μεμβρανών σίτου και σίκαλης αλλά όχι στη διαλυτότητά τους. Οι μεμβράνες έγιναν παχύτερες και πιο αδιαφανείς, καθώς η περιεκτικότητα σε γλυκερόλη αυξήθηκε. Για παράδειγμα, στις μεμβράνες με άλευρο W και σε αυτές με R1, το πάχος αυξήθηκε από 0,66 σε 0,70 mm. Οι μεμβράνες με άλευρο W ήταν λιγότερο αδιαφανείς από όλες τις μεμβράνες σίκαλης. Με αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκερόλης η θολερότητα για τις μεμβράνες σίτου αυξήθηκε από 114 σε 173 και για π.χ. τις μεμβράνες με R2 από 288 έως 471. Από την άλλη, η διαλυτότητα δεν επηρεάστηκε από τη συγκέντρωση της γλυκερόλης. Οι τιμές της ήταν ~ 45, 55, 52 και 53%, για μεμβράνες με άλευρο W, R, R1 και R2, αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές είναι μάλλον υψηλότερες από αυτές που αναφέρθηκαν για άλλες μεμβράνες αλεύρου (π.χ. Pelissari et al., 2013).

Το πάχος είναι μια σημαντική παράμετρος για τις ιδιότητες φραγμού των μεμβρανών. Η αύξηση του πάχους με τη συγκέντρωση γλυκερόλης που αναφέρθηκε νωρίτερα συμφωνεί με τη βιβλιογραφία (π.χ. Farhan & Hani, 2017, Yan et al., 2012). Ενδεχομένως, τα διασπαρμένα μόρια πλαστικοποιητή στο υπόστρωμα της μεμβράνης να αύξησαν τον διάμεσο χώρο μεταξύ των πολυμερών αλυσίδων του υποστρώματος (Farhan & Hani, 2017). Επιπλέον, οι αυξημένες αλληλεπιδράσεις αμύλου-πλαστικοποιητή κατά τη διάρκεια της ζελατινοποίησης μπορούν επίσης να συμβάλουν στις παρατηρήσεις του παρόντος πειράματος (Gutiérrez et al., 2016). Το πάχος και το χρώμα είναι πολύ σημαντικοί παράγοντες για τη θολερότητα (Sun et al., 2013) και, μάλιστα, αυξημένη θολερότητα αναφέρεται συνήθως για παχύτερες μεμβράνες (π.χ. Andrade-Mahecha et al., 2012, Mali et al., 2004), όπως ακριβώς παρατηρήθηκε και στο παρόν Κεφάλαιο.

Πίνακας 21: Παράμετροι χρώματος, υγρασία, διαλυτότητα, πάχος και θολερότητα μεμβρανών με άλευρο σίτου (W) ή άλευρα σίκαλης (R, R1, R2)

Άλευρα	Γλυκερόλη (g/g αλεύρου)	[L*]	[α*]	[b*]	[ΔΕ*]	Υγρασία (%)	Διαλυτότητα (%)	Πάχος (mm)	Θολερότητα
W	0,5	52,12 ^a ±4,27	-0,90 ^a ±0,10	2,99 ^a ±0,66	44,85 ^a ±4,27	25,06 ^a ±3,79	42,98 ^a ±3,41	0,66 ^a ±0,03	114,15 ^a ±0,73
	0,7	49,45 ^a ±1,08	-1,13 ^b ±0,12	2,75 ^a ±0,27	47,54 ^a ±1,08	23,67 ^a ±3,49	46,71 ^a ±0,07	0,68 ^{a,b} ±0,03	135,08 ^b ±3,18
	1	51,43 ^a ±1,20	-1,12 ^b ±0,12	2,59 ^a ±0,16	45,55 ^a ±1,19	26,34 ^a ±1,84	45,93 ^a ±0,53	0,70 ^b ±0,03	173,08 ^c ±0,48
R	0,5	46,57 ^a ±0,077	0,65 ^a ±0,42	14,30 ^a ±1,86	51,67 ^a ±0,87	25,75 ^a ±4,72	51,00 ^a ±1,64	0,69 ^a ±0,04	294,43 ^a ±1,15
	0,7	46,45 ^a ±1,25	0,08 ^b ±0,54	11,69 ^b ±1,30	51,27 ^a ±1,32	23,35 ^a ±1,05	58,38 ^a ±3,99	0,72 ^b ±0,03	341,74 ^b ±4,69
	1	47,86 ^b ±0,66	0,26 ^{a,b} ±0,37	12,60 ^b ±0,65	50,02 ^b ±0,72	25,14 ^a ±3,22	56,89 ^a ±1,20	0,73 ^b ±0,03	343,79 ^b ±0,92
R1	0,5	44,04 ^{a,b} ±3,80	0,60 ^a ±0,35	13,35 ^a ±1,36	53,95 ^a ±3,67	19,36 ^a ±0,28	49,90 ^a ±1,78	0,66 ^a ±0,03	315,79 ^a ±0,11
	0,7	45,93 ^a ±2,39	1,44 ^b ±0,53	15,21 ^a ±2,25	52,55 ^a ±2,03	34,89 ^b ±0,37	53,30 ^a ±1,50	0,68 ^{a,b} ±0,03	371,16 ^b ±0,56
	1	42,92 ^b ±1,85	1,38 ^b ±0,87	14,39 ^a ±1,72	55,29 ^a ±1,82	35,48 ^b ±4,25	54,24 ^a ±1,38	0,70 ^b ±0,04	438,74 ^c ±0,12
R2	0,5	46,76 ^a ±0,066	-0,20 ^a ±0,18	12,31 ^a ±0,36	52,03 ^a ±0,71	27,16 ^a ±0,37	49,61 ^a ±0,18	0,67 ^a ±0,04	287,95 ^a ±0,76
	0,7	45,90 ^b ±1,35	0,05 ^b ±0,23	13,89 ^b ±0,90	54,17 ^b ±1,23	33,37 ^b ±2,27	53,36 ^a ±0,67	0,69 ^{a,b} ±0,04	369,54 ^b ±1,12
	1	46,90 ^{a,b} ±0,97	-0,17 ^{a,b} ±0,24	12,72 ^a ±0,60	52,95 ^a ±0,87	35,55 ^b ±1,31	56,65 ^a ±1,10	0,71 ^b ±0,03	470,75 ^c ±7,73

*: Διαφορετικά γράμματα σε κάθε στήλη, για μπισκότα με το ίδιο άλευρο δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Η διαλυτότητα συνδέεται με τη συνοχή της μεμβράνης και εξαρτάται από τη σύσταση του αλεύρου και την τεχνική σχηματισμού της μεμβράνης (Pelissari et al., 2013). Η στατιστική ανάλυση έδειξε ότι για την ίδια συγκέντρωση γλυκερόλης, όλες οι μεμβράνες με άλευρα σίκαλης παρουσίασαν την ίδια διαλυτότητα. Επομένως, αφού οι μεμβράνες που μελετήθηκαν έχουν παρόμοιες διαλυτότητες, η συνοχή του υποστρώματός τους πρέπει επίσης να είναι παρόμοια. Η συνοχή συνδέεται με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων συστατικών του αλεύρου, π.χ. τις αλληλεπιδράσεις μέσω δεσμών υδρογόνου πρωτεΐνης - πολυσακχαρίτη μεταξύ των πολυμερών αλυσίδων (Pelissari et al., 2013). Σύμφωνα με τα λεγόμενα του Κεφαλαίου 3 της παρούσας διατριβής, η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και υδατάνθρακες των αλεύρων που μελετήθηκαν δεν παρουσίασαν μεγάλες διαφορές και επομένως, θα ήταν αναμενόμενη η παρόμοια συνοχή των μεμβρανών που προέκυψαν με την χρήση των αλεύρων. Επιπλέον, η διαλυτότητα μεταξύ μεμβρανών αλεύρων σίτου και σίκαλης ήταν στατιστικά διαφορετική μόνο στην υψηλότερη συγκέντρωση γλυκερόλης που χρησιμοποιήθηκε (1 g/g αλεύρου). Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι η διαλυτότητα συνδέεται θετικά με τη συγκέντρωση γλυκερόλης (Valderrama Solano & Rojas de Gante, 2014), ως αποτέλεσμα των αυξημένων υδρόφιλων χαρακτηριστικών της γλυκερόλης λόγω της υδρόφιλης φύσης της (Farhat & Hani, 2017). Στο παρόν Κεφάλαιο, η επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκερόλης είναι σημαντική μόνο στην υψηλότερη τιμή της.

Όπως αναφέρεται στον **Πίνακα 21**, η περιεκτικότητα των μεμβρανών των λεπτόκοκκων αλεύρων σίκαλης σε υγρασία αυξήθηκε με τη συγκέντρωση γλυκερόλης (από 19 σε 35% και από 27 σε 35%, για τις μεμβράνες που σχηματίστηκαν με τα R1 και R2, αντίστοιχα), ενώ για τις μεμβράνες του εμπορικού αλεύρου σίκαλης και του αλεύρου σίτου παρέμεινε στατιστικά η ίδια για όλες τις συγκεντρώσεις γλυκερόλης (και για τα δύο ~25%). Αρκετές εργασίες, στις οποίες μελετήθηκε ο σχηματισμός μεμβρανών με χρήση αλεύρων, ανέφεραν αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας με αύξηση της συγκέντρωσης γλυκερόλης που και πάλι αποδόθηκε στον υδρόφιλο χαρακτήρα της γλυκερόλης (π.χ. Pelissari et al., 2013, Valderrama Solano & Rojas de Gante, 2014). Στο παρόν πείραμα, η υγρασία των μεμβρανών με τα εμπορικά άλευρα σίτου και σίκαλης ήταν ανεξάρτητη της συγκέντρωσης της γλυκερόλης. Οι Psomiadou et al. (1996) πρότειναν ότι η πρόσδεση του νερού εξαρτάται περισσότερο από την πυκνότητα και την κανονικότητα της στοίχισης των

αλυσίδων των πολυσακχαριτών. Επιπλέον, τόσο το άλευρο σίτου όσο και το εμπορικό άλευρο σίκαλης, που χρησιμοποιήθηκαν στις μεμβράνες, έχουν συγκριτικά μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων (δηλ. 173,87 και 100,91 μm , αντίστοιχα) σε σύγκριση με τα άλευρα σίκαλης με άλεση (54,59 και 35,66 μm , για τα R1 και R2, αντίστοιχα) με πεπιεσμένο αέρα, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν μειωμένη ελεύθερη επιφάνεια, γεγονός που δε διευκολύνει την απομάκρυνση του νερού κατά τον προσδιορισμό της υγρασίας.

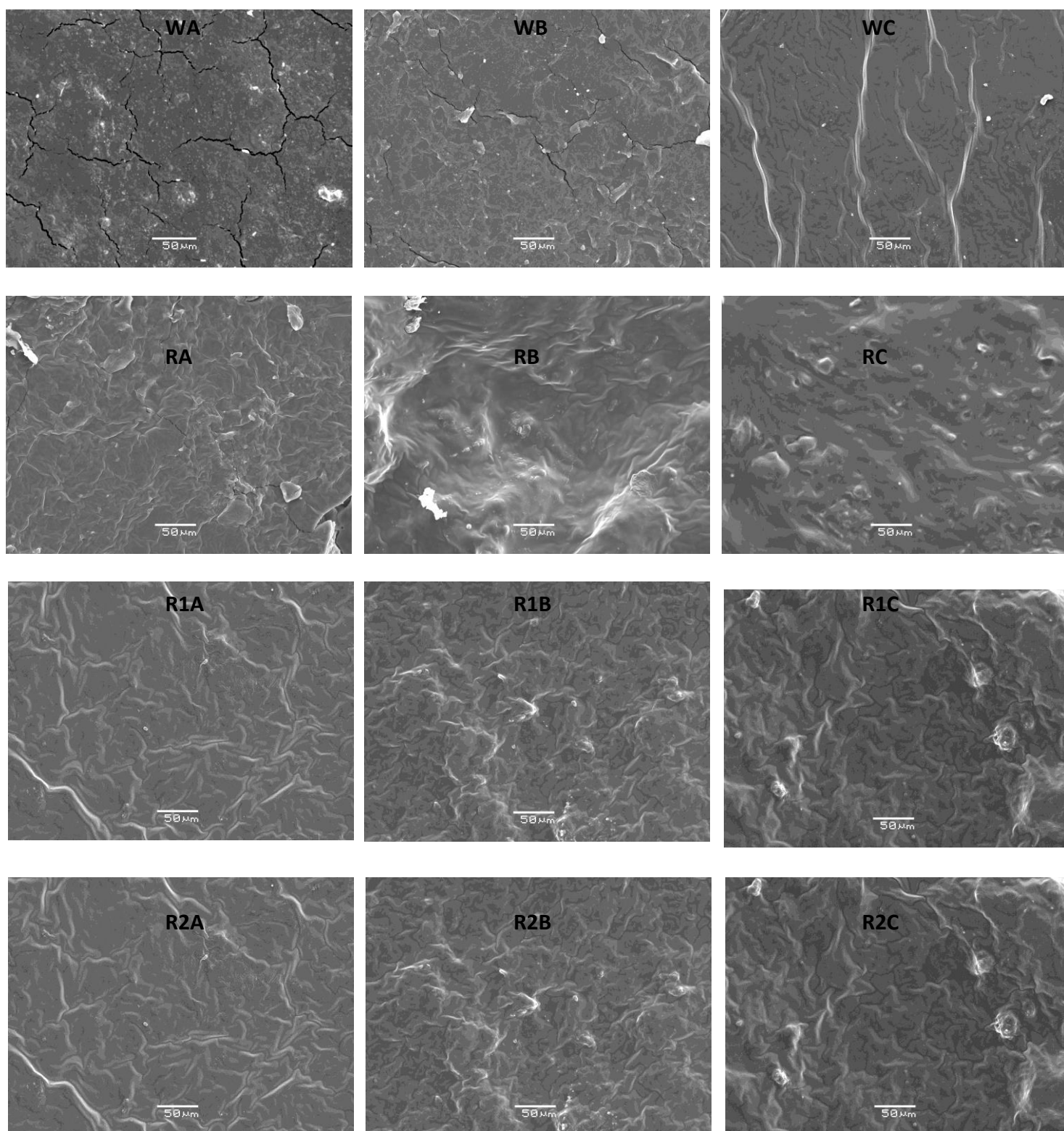
Στη συνέχεια προσδιορίστηκε η αντοχή και η ακαμψία των μεμβρανών, που υποδηλώνονται από τη μέγιστη τάση και τον συντελεστή ελαστικότητας, οι τιμές των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 22. Για τις μεμβράνες σίτου, και οι δύο παράμετροι μειώθηκαν με την αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκερόλης. Για παράδειγμα, για μεμβράνες κατά την 5^η ημέρα της αποθήκευσης, η τάση μειώθηκε από ~1 σε 0,43 MPa και ο συντελεστής από 35 σε ~9 MPa. Ο χρόνος αποθήκευσης ήταν, επίσης, σημαντικός καθώς για την ίδια συγκέντρωση γλυκερόλης οι τιμές τόσο της αντοχής όσο και του συντελεστή αυξήθηκαν με το χρόνο (π.χ. η μέγιστη τάση αυξήθηκε από ~1 σε ~3 MPa και ο συντελεστής από 35 σε 207 MPa, για συγκέντρωση γλυκερόλης ίση με 0,5 g/g αλεύρου). Συνολικά, και για τους δύο χρόνους αποθήκευσης, η μεμβράνη με 1 g γλυκερόλης /g αλεύρου παρουσίασε τις χαμηλότερες τιμές τόσο για τη μέγιστη τάση όσο και για τον συντελεστή ελαστικότητας (0,43 και 31 MPa, αντίστοιχα).

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τις μεμβράνες σίκαλης παρουσιάζονται, επίσης, στον Πίνακα 22. Εδώ θα πρέπει να αναφερθεί ότι λόγω ανάπτυξης μούχλας οι μεμβράνες με τα λεπτόκοκκα άλευρα σίκαλης δε μετρήθηκαν την 15^η ημέρα. Όπως και στις μεμβράνες σίτου, οι μεμβράνες με το εμπορικό άλευρο σίκαλης R, για την ίδια συγκέντρωση γλυκερόλης, παρουσίασαν αύξηση και στις δύο παραμέτρους με τον χρόνο. Επιπλέον, την 5^η ημέρα, και ανεξάρτητα από το μέγεθος των κόκκων, οι τιμές τόσο της μέγιστης τάσης όσο και του συντελεστή ελαστικότητας μειώθηκαν με τη συγκέντρωση γλυκερόλης. Ωστόσο, την 15^η ημέρα, η μέγιστη τάση για τις μεμβράνες με το εμπορικό άλευρο σίκαλης R ήταν στατιστικά η ίδια για όλες τις συγκεντρώσεις γλυκερόλης, ενώ ο συντελεστής μειώθηκε με τις δύο υψηλότερες συγκεντρώσεις γλυκερόλης να έχουν στατιστικά την ίδια τιμή.

Πίνακας 22: Μέγιστη τάση και συντελεστής ελαστικότητας των μεμβρανών που μελετήθηκαν.

Άλευρα	Γλυκερόλη (g/g αλεύρου)	5 ημέρες		15 ημέρες	
		Συντελεστής ελαστικότητας (MPa)	Μέγιστη τάση (MPa)	Συντελεστής ελαστικότητας (MPa)	Μέγιστη τάση (MPa)
W	0,5	35,42 ^a ±4,32	1,04 ^a ±0,18	207,02 ^a ±40,27	2,87 ^a ±0,49
	0,7	20,53 ^b ±3,01	0,68 ^b ±0,10	129,53 ^b ±23,21	3,23 ^a ±0,16
	1	8,60 ^c ±0,60	0,43 ^c ±0,01	30,92 ^c ±2,82	0,43 ^b ±0,01
R	0,5	54,94 ^a ±2,81	1,72 ^a ±0,15	88,92 ^a ±11,30	2,44 ^a ±0,38
	0,7	55,49 ^a ±13,06	1,66 ^a ±0,04	72,75 ^b ±11,73	2,35 ^a ±0,44
	1	17,71 ^b ±1,61	0,56 ^b ±0,07	68,85 ^b ±13,68	2,35 ^a ±0,44
R1	0,5	53,36 ^a ±5,32	1,33 ^a ±0,16		
	0,7	21,99 ^b ±5,64	0,67 ^b ±0,14		
	1	5,09 ^c ±0,91	0,30 ^c ±0,01		
R2	0,5	161,20 ^a ±5,00	1,94 ^a ±0,25		
	0,7	58,89 ^b ±5,64	1,40 ^b ±0,06		
	1	13,31 ^c ±0,91	0,01 ^c ±0,00		

*: Διαφορετικά γράμματα σε κάθε στήλη για μπισκότα με το ίδιο άλευρο δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

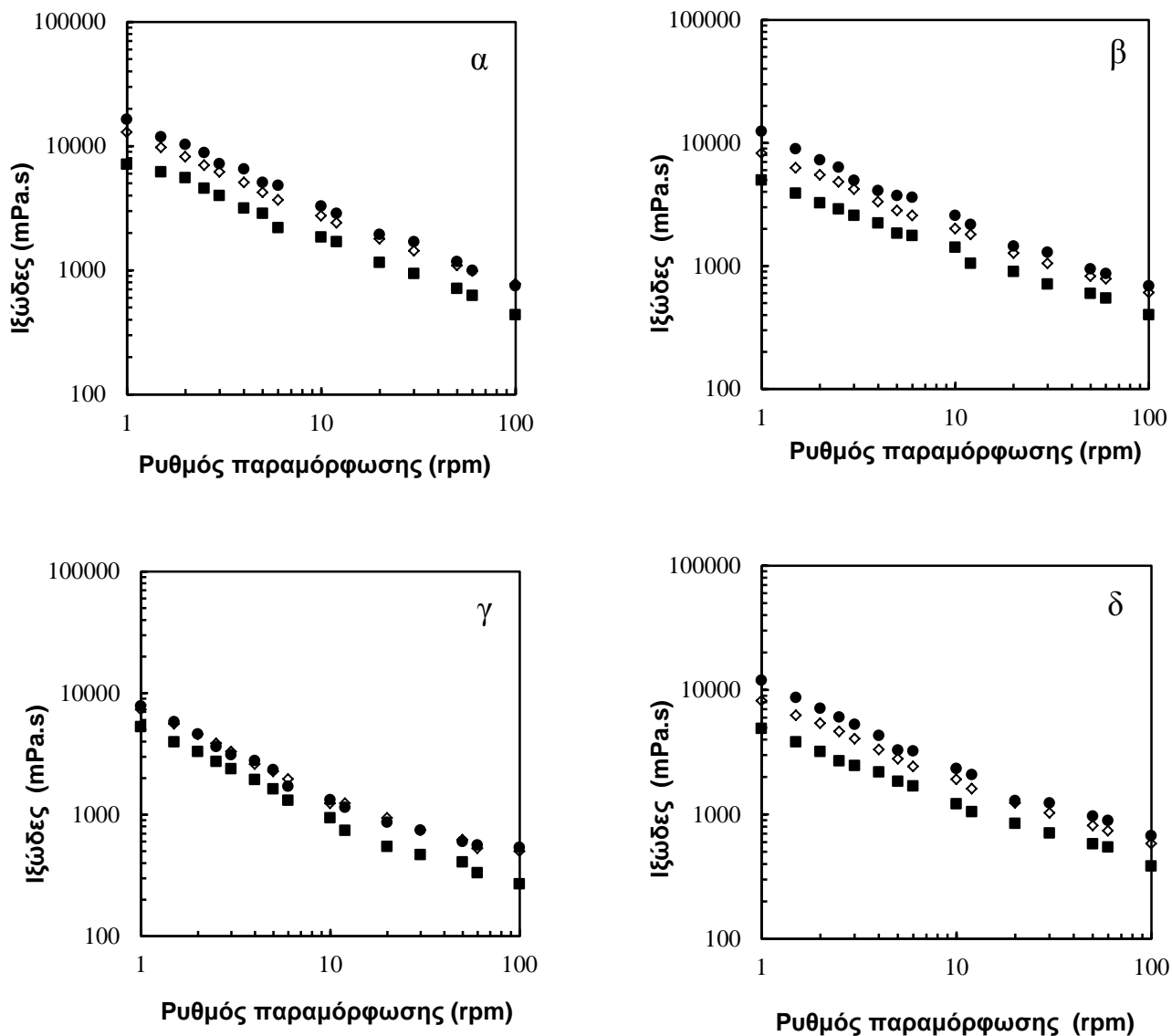


Εικόνα 8: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου φάσματος (SEM) μεμβρανών με άλεуро σίτου (W) ή σίκαλης (R, R1, R2): η στήλη A είναι για μεμβράνες με 0,5 g γλυκερόλης /g αλεύρου, η Β για 0,7 g γλυκερόλης/g αλεύρου και η Γ για 1 g γλυκερόλης/g αλεύρου

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες για τη μηχανική συμπεριφορά των μεμβρανών που περιείχαν άλευρα και οι παρατηρήσεις κυρίως αφορούν στην αντοχή σε εφελκυσμό, τον συντελεστή ελαστικότητας, το ποσοστό επιμήκυνσης στο σημείο κατάρρευσης και τις δυνάμεις διάτρησης. Σχετικά με την επίδραση του πλαστικοποιητή, αναφέρεται ότι η τάση και ο συντελεστής συσχετίζονται αρνητικά με τη συγκέντρωση γλυκερόλης (Andrade-Mahecha et al., 2012, Pelissari et al., 2013). Ένας υδρόφιλος πλαστικοποιητής, όπως είναι η γλυκερόλη, εισέρχεται μεταξύ των αλυσίδων των πολυμερών και ως αποτέλεσμα οι διαμοριακές δυνάμεις μειώνονται και η μοριακή κινητικότητα των αλυσίδων των πολυμερών αυξάνεται (Jongjareonrak et al., 2006, Mali et al., 2014).

Όσον αφορά στον χρόνο αποθήκευσης, η βιβλιογραφία αναφέρει ότι η αύξησή του επιφέρει μείωση του ποσοστού επιμήκυνσης στο σημείο κατάρρευσης, ενώ προκαλεί αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό, του συντελεστή ελαστικότητας και της δύναμης διάτρησης (Borneo et al., 2016, Olabarrieta et al., 2006). Γενικά, οι μηχανικές ιδιότητες συνδέονται με το δίκτυο της μεμβράνης, ενώ αλλαγές των μηχανικών ιδιοτήτων μπορούν να αποδοθούν στο σχηματισμό νέων δεσμών μεταξύ των αλυσίδων κατά την αποθήκευση. Επιπλέον, οι Leceta et al. (2015) πρότειναν ότι οι παρατηρούμενες αλλαγές θα μπορούσαν να σχετίζονται με την απώλεια δεσμευμένου νερού, ενώ οι Artharn et al. (2009) ανέφεραν ότι οι αλλαγές θα μπορούσαν να είναι αποτέλεσμα της μείωσης του ελεύθερου όγκου στο υπόστρωμα της μεμβράνης λόγω της αυξημένης συσσωμάτωσης και / ή της αναδιάταξης των μορίων των πολυμερών ως αποτέλεσμα της μοριακής κίνησης.

Από τις φωτογραφίες SEM των μεμβρανών που περιέχουν ένα μόνο άλευρο (**Εικόνα 8**) παρατηρείται μια ομοιογενής και συνεχής δομή χωρίς πόρους ή ρωγμές. Εξαίρεση αποτελούν οι μεμβράνες αλεύρου σίτου στις δύο μικρότερες συγκεντρώσεις γλυκερόλης. Στις μεμβράνες με άλευρα W και R, φαίνονται μερικοί διογκωμένοι κόκκοι αμύλου, γεγονός που υποδηλώνει ότι το άμυλο δε ζελατινοποιήθηκε πλήρως υπό τις συνθήκες παρασκευής των μεμβρανών. Οι Sun et al. (2013) και Zhang & Han (2006), επίσης, αναφέρουν ανάλογες παρατηρήσεις.



Σχήμα 3: Καμπύλες ροής για τα διαλύματα σχηματισμού μεμβρανών με (α) W, (β) R, (γ) R1 και (δ) R2 άλευρα με 0,5 (■), 0,7 (◇) and 1 (●) g γλυκερόλης/g αλεύρου

Η συμπεριφορά ροής των διαλυμάτων από τα οποία προέκυψαν οι μεμβράνες, επίσης, μελετήθηκε, καθώς επηρεάζει μεταξύ άλλων την ικανότητα απλώματος, τις μηχανικές ιδιότητες και το πάχος της μεμβράνης. Τα **Σχήματα 3(α-δ)** είναι οι καμπύλες ροής, δηλ. οι γραφικές παραστάσεις του ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού παραμόρφωσης (ταχύτητα περιστροφής του ιξωδόμετρου), για μεμβράνες αλεύρου σίτου ή σίκαλης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις γλυκερόλης. Η καμπύλη ροής δίνει πληροφορίες αναφορικά με το αν το μελετώμενο υγρό είναι Νευτώνειο ή μη Νευτώνειο. Στην περίπτωση των

διαλυμάτων αλεύρων, όπως φαίνεται από το **Σχήμα 3**, όλα ήταν μη-Νευτώνεια καθώς εμφάνισαν ψευδοπλαστική συμπεριφορά.

Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στη δυσκολία στοίχισης των κόκκων του αλεύρου αλλά και στη ζελατινοποίηση του αμύλου. Ταυτόχρονα, για όλες τις μεμβράνες, το ιξώδες αυξήθηκε με τη συγκέντρωση γλυκερόλης. Σύμφωνα με τους Chen et al. (2009), η επίδραση της γλυκερόλης στο ιξώδες ενός διαλύματος εξαρτάται από τη σύστασή του και τον διαλύτη που χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα, η γλυκερόλη είναι ένα μικρό μόριο σε σύγκριση με τις πρωτεΐνες και τους πολυσακχαρίτες, και το νερό ως διαλύτης δρα επίσης ως πλαστικοποιητής. Από το **Σχήμα 3**, επίσης, φαίνεται ότι για την ίδια συγκέντρωση γλυκερόλης τα διαλύματα σίτου είχαν μεγαλύτερο ιξώδες από τα διαλύματα σίκαλης, πιθανότατα λόγω της παρουσίας της γλουτένης. Όσον αφορά στην επίδραση του μεγέθους των κόκκων των αλεύρων, θα περιμέναμε υψηλότερο ιξώδες για τα διαλύματα των λεπτόκοκκων αλεύρων σίκαλης καθώς, λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας, τα διαλυτά συστατικά θα εξέρχονταν ταχύτερα με αποτέλεσμα οι ιδιότητες της συνεχούς φάσης να μεταβάλλονταν (Iwuoha & Nwakanma, 1998). Μιας και τέτοια συμπεριφορά δεν παρατηρήθηκε, θα μπορούσε να βγει το συμπέρασμα ότι για ακόμα μια φορά η παρόμοια περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και υδατάνθρακες των αλεύρων είναι σημαντικότερη από την κοκκομετρία τους.

7.4.2. Μεμβράνες από μίγματα αλεύρων

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η δυνατότητα παρασκευής μεμβρανών με μίγμα αλεύρων σίτου-σίκαλης (50:50 w/w). Βάσει της συνολικής απόδοσης των μεμβρανών που μελετήθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, η συγκέντρωση 0,7 g γλυκερόλης/g αλεύρου επιλέχθηκε για τις μεμβράνες των μιγμάτων. Οι τιμές των φυσικοχημικών και οπτικών ιδιοτήτων των μεμβρανών παρουσιάζονται στον **Πίνακα 23**. Η επίδραση της παρουσίας των αλεύρων σίκαλης στις παραμέτρους χρώματος ($[L^*] \sim 49$, $[\alpha^*] \sim -0,20$, $[b^*] \sim 9$ και $[\Delta E^*] \sim 48$) και την περιεχόμενη υγρασία των μεμβρανών ($\sim 26,5\%$) βρέθηκε ανεξάρτητη από το μέγεθος των κόκκων τους. Ταυτόχρονα, η διαλυτότητα αυξήθηκε με τη μείωση της κοκκομετρίας από 43 σε 47%, ενώ το πάχος και η θολερότητα μειώθηκαν από 0,70 σε 0,66 mm και από 245 σε 202, αντίστοιχα.

Πίνακας 23: Παράμετροι χρώματος, υγρασία, διαλυτότητα, πάχος και θολερότητα μεμβρανών με μίγματα αλεύρου σίτου (W) και αλεύρων σίκαλης (R, R1, R2)

Άλευρα	[L*]	[α*]	[b*]	[ΔΕ*]	Υγρασία (%)	Διαλυτότητα (%)	Πάχος (mm)	Θολερότητα
W- R	48,49 ^a ±2,61	-0,79 ^a ±0,34	8,34 ^a ±0,79	48,77 ^a ±2,55	27,56 ^a ±1,26	43,46 ^a ±0,08	0,70 ^a ±0,03	245,24 ^a ±0,03
W-R1	49,09 ^a ±1,13	-0,75 ^a ±0,19	9,49 ^b ±1,27	48,30 ^a ±1,21	25,92 ^a ±1,25	46,77 ^b ±0,19	0,68 ^{a,b} ±0,03	242,07 ^b ±0,16
W-R2	49,84 ^a ±1,32	0,93 ^a ±0,17	8,12 ^a ±0,79	47,39 ^a ±1,26	25,91 ^a ±3,60	46,64 ^b ±1,43	0,66 ^b ±0,03	202,54 ^c ±0,08

*: Διαφορετικά γράμματα σε κάθε στήλη δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Πίνακας 24: Μέγιστη τάση και συντελεστής ελαστικότητας των μεμβρανών

Άλευρα	5 ημέρες		15 ημέρες	
	Συντελεστής ελαστικότητας (MPa)	Μέγιστη τάση (MPa)	Συντελεστής Ελαστικότητας (MPa)	Μέγιστη τάση (MPa)
W-R	27,46 ^a ±2,43	1,00 ^a ±0,10	94,23 ^a ±4,21	2,19 ^a ±0,36
W-R1	32,60 ^b ±1,21	1,25 ^a ±0,05	68,30 ^b ±4,5	1,93 ^a ±0,17
W-R2	23,77 ^c ±2,17	0,89 ^b ±0,07	130,2 ^c ±7,1	2,71 ^b ±0,28

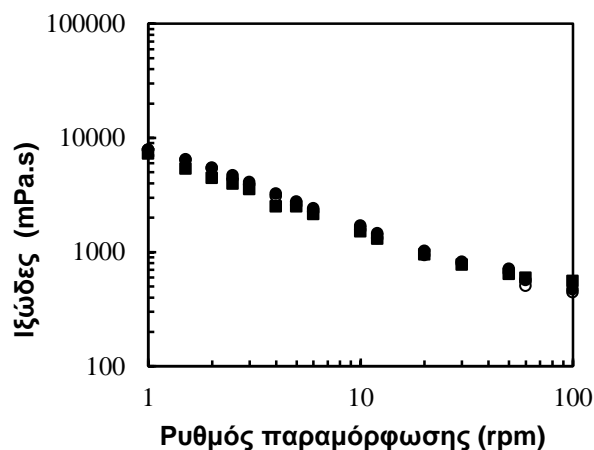
*: Διαφορετικά γράμματα σε κάθε στήλη δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Σε σύγκριση με τις μεμβράνες του αλεύρου σίτου, οι μεμβράνες από μίγματα αλεύρων ήταν πιο αδιαφανείς και είχαν στατιστικά το ίδιο πάχος και υγρασία. Οι μεμβράνες με τα δύο λεπτόκοκκα άλευρα σίκαλης είχαν την ίδια διαλυτότητα με τις μεμβράνες σίτου. Επομένως, φαίνεται ότι για αυτό το επίπεδο υποκατάστασης οι φυσικοχημικές και οπτικές ιδιότητες των μεμβρανών επηρεάστηκαν περισσότερο από το άλευρο σίτου. Επιπλέον, έχοντας υπόψιν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 20** για τις μεμβράνες σίκαλης, οι παρατηρήσεις που καταγράφηκαν για τις μεμβράνες από μίγματα αλεύρων είναι μάλλον αναμενόμενες.

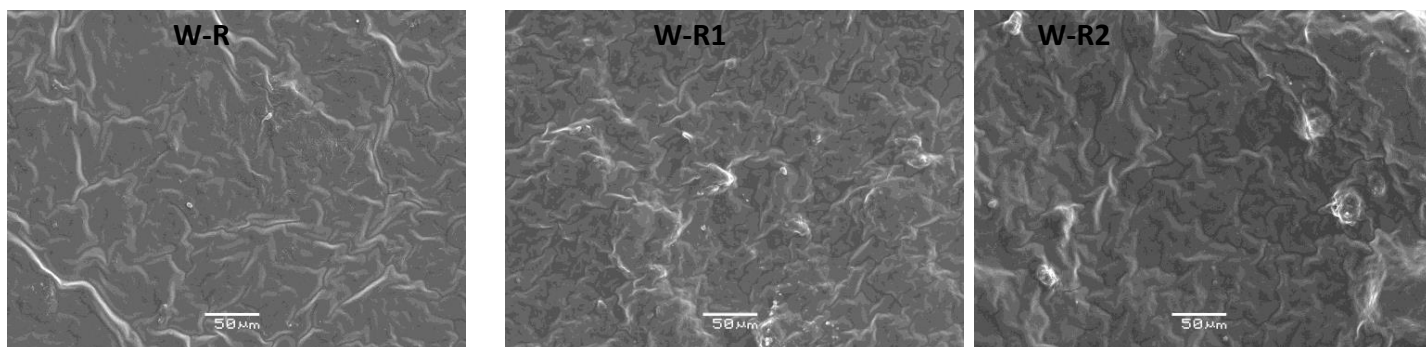
Ο **Πίνακας 24** παρουσιάζει τα αποτελέσματα των μετρήσεων των μηχανικών ιδιοτήτων των μεμβρανών από μίγματα αλεύρων κατά την αποθήκευσή τους. Εντός της ίδιας μεμβράνης, η αποθήκευση αύξησε τις τιμές και των δύο παραμέτρων, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα και για τις μεμβράνες με άλευρο σίτου ή σίκαλης. Ωστόσο, για την ίδια περίοδο αποθήκευσης, δεν μπορεί να εντοπιστεί σαφής τάση και για τις δύο παραμέτρους.

Στο **Σχήμα 4** παρουσιάζονται οι καμπύλες ροής των διαλυμάτων των μιγμάτων αλεύρων. Και στην περίπτωση των μιγμάτων, καταγράφηκε ψευδοπλαστική συμπεριφορά για όλα τα διαλύματα. Επιπλέον, το μέγεθος των κόκκων του αλεύρου σίκαλης δεν ήταν στατιστικά σημαντικό αφού και τα τρία διαλύματα είχαν παρόμοιες τιμές ιξώδους. Ωστόσο, η επίδραση της υποκατάστασης του αλεύρου σίτου από άλευρο σίκαλης ήταν στατιστικώς σημαντική, καθώς οι τιμές ιξώδους των διαλυμάτων με τα μίγματα αλεύρων ήταν χαμηλότερες από αυτές των διαλυμάτων σίτου και στην ίδια περιοχή τιμών με αυτές των διαλυμάτων σίκαλης.

Τέλος, και προκειμένου να διερευνηθεί η μικροδομή των μεμβρανών πραγματοποιήθηκαν πειράματα SEM. Η **Εικόνα 9** παρουσιάζει φωτογραφίες SEM για τις μεμβράνες από μίγματα αλεύρων και όπως μπορεί να διακρίνει κανείς είναι παρόμοιες με εκείνες των μεμβρανών με ένα άλευρο. Έτσι, οι μεμβράνες που προκύπτουν είναι ομοιογενείς χωρίς πόρους ή ρωγμές.



Σχήμα 4: Καμπύλες ροής για τα διαλύματα σχηματισμού μεμβρανών με μίγματα W-R (■), W-R1 (◇) και W-R2 (●) αλεύρων



Εικόνα 9: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου φάσματος (SEM) μεμβρανών με μίγματα W-R, W-R1 και W-R2 αλεύρων

7.5. Συμπεράσματα

Για τις μεμβράνες με ένα άλευρο, η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκερόλης οδήγησε σε παχύτερες και πιο αδιαφανείς μεμβράνες με μεγαλύτερη περιεχόμενη υγρασία αλλά δεν επηρέασε τη διαλυτότητά τους. Ταυτόχρονα, οδήγησε σε μεμβράνες με μειωμένη αντοχή και ακαμψία. Οι παρατηρήσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν στην υδρόφιλη φύση της γλυκερόλης και της δράσης της ως πλαστικοποιητής. Η μείωση του μεγέθους των κόκκων ήταν σημαντική για τις μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών. Η βοτανική προέλευση ήταν επίσης σημαντική αφού οι μεμβράνες με άλευρο σίκαλης ήταν πιο αδιαφανείς, λιγότερο φωτεινές και με μεγαλύτερη διαλυτότητα από αυτές με άλευρο σίτου. Οι

μεμβράνες με μίγματα αλεύρων, διέφεραν μεταξύ τους μόνο στο στη διαλυτότητα, το πάχος, τη θολερότητα και τις μηχανικές ιδιότητες. Ταυτόχρονα, ήταν πιο αδιαφανείς, με υψηλότερη διαλυτότητα και μεγαλύτερη μηχανική αντοχή από τις μεμβράνες σίτου. Όλα τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για το σχηματισμό μεμβρανών έδειξαν ψευδοπλαστική συμπεριφορά.

ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΑ ΒΗΜΑΤΑ

Στην παρούσα διατριβή, μελετήθηκαν άλευρα από σίκαλη και κριθάρι. Εμπορικά δείγματα των αλεύρων υποβλήθηκαν σε άλεση με πεπιεσμένο αέρα (jet milling) σε δυο διαφορετικούς ρυθμούς τροφοδοσίας και έτσι προέκυψαν δυο άλευρα με μικρότερο μέγεθος κόκκων από το μητρικό άλευρο. Συνολικά μελετήθηκαν τρία δείγματα αλεύρων ανά βοτανική προέλευση (1 μητρικό και 2 από άλεση με πεπιεσμένο αέρα). Η τεχνική της άλεσης με πεπιεσμένο αέρα είναι μια τεχνική που τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να εφαρμόζεται σε τρόφιμα και ως αποτέλεσμα, για τα άλευρα από σίκαλη και κριθάρι δεν υπήρχε διαθέσιμη βιβλιογραφία.

Αρχικά μελετήθηκαν τα φυσικοχημικά και μηχανικά χαρακτηριστικά τους και πραγματοποιήθηκαν δοκιμές συγκράτησης διαλυτών. Γενικά, η μείωση του μεγέθους των κόκκων των αλεύρων ήταν σημαντική για τις ιδιότητες που μελετήθηκαν. Το ίδιο σημαντικό ήταν και ο ρυθμός τροφοδοσίας του μύλου κατά την άλεση με πεπιεσμένο αέρα. Η βοτανική προέλευση επίσης επηρέασε τις μετρήσεις. Ενδεικτικό παράδειγμα το υψηλότερο φαινολικό περιεχόμενο του αλεύρου κριθαριού και το σκούρο χρώμα του αλεύρου σίκαλης.

Κατόπιν, τα άλευρα (μητρικά και από άλεση με πεπιεσμένο αέρα) αξιοποιήθηκαν για απομόνωση πρωτεϊνών, παρασκευή μπισκότων και εδώδιμων μεμβρανών. Η απομόνωση πρωτεϊνών αφορούσε στα άλευρα σίκαλης. Αρχικά προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες απομόνωσης, οι οποίες μετά εφαρμόστηκαν στα άλευρα σίκαλης που διέφεραν στο μέγεθος των κόκκων τους. Η μείωση της κοκκομετρίας μέσω της άλεσης με πεπιεσμένο αέρα δεν οδήγησε σε καλύτερη απόδοση κατά την απομόνωση της πρωτεΐνης από άλευρα σίκαλης αφού η απόδοση ανάκτησης πρωτεϊνών για το εμπορικό και το πιο λεπτόκοκκο των αλεύρων ήταν η ίδια. Οι πειραματικές συνθήκες (π.χ. ταχύτητα και διάρκεια φυγοκέντρησης) ήταν σημαντικές για τη διαδικασία ανάκτησης των πρωτεϊνών.

Όσον αφορά στα μπισκότα, προκειμένου να παρασκευαστούν νέα προϊόντα με αυξημένη θρεπτική αξία και λειτουργικότητα χρησιμοποιήθηκαν μίγματα αλεύρων, ώστε να αξιοποιηθούν τα πλεονεκτήματα των αλεύρων διαφόρων βοτανικών προελεύσεων, και έγινε υποκατάσταση της ζάχαρης από ινουλίνη. Στο πρώτο πείραμα, τα άλευρα σίκαλης και κριθαριού (μητρικά και από άλεση με πεπιεσμένο αέρα) υποκατέστησαν το άλευρο σίτου. Η υποκατάσταση δεν ήταν στατιστικά σημαντική για το βάρος και την αναλογία απλώματος

των μπισκότων αλλά οδήγησε σε πιο μαλακά και πιο σκούρα μπισκότα, με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε φαινολικά και μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση σε σύγκριση με τα μπισκότα με 100% σιτάρι. Το πορώδες και η φαινόμενη και η πραγματική πυκνότητα επηρεάστηκαν από το μέγεθος των κόκκων των υποκατάστατων αλεύρων. Στο δεύτερο πείραμα με μπισκότα, τα άλευρα κριθαριού (μητρικά και από άλεση με πεπιεσμένο αέρα) υποκατέστησαν το άλευρο σίτου, με ταυτόχρονη υποκατάσταση της ζάχαρης από ινουλίνη. Η ινουλίνη επηρέασε το βάρος και την αναλογία απλώματος (η αύξηση της συγκέντρωσης της οδήγησε σε μπισκότα με μεγαλύτερο βάρος και μικρότερη αναλογία απλώματος) αλλά και την αντοχή στη θραύση (παρουσία της τα μπισκότα ήταν πιο μαλακά) και τη φωτεινότητα των μπισκότων. Η παρουσία του αλεύρου κριθαριού αύξησε το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο και ελάττωσε τη φωτεινότητα των μπισκότων.

Η τελευταία εφαρμογή, αφορούσε στην παρασκευή εδώδιμων μεμβρανών από άλευρα σίκαλης (μητρικά και από άλεση με πεπιεσμένο αέρα). Οι εδώδιμες αυτές μεμβράνες θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν ως υλικό συσκευασίας, σε αντικατάσταση της πλαστικής. Το χρώμα των μεμβρανών επηρεάστηκε από τη βοτανική προέλευση του αλεύρου. Η συγκέντρωση της γλυκερόλης ήταν σημαντική για την υγρασία, το πάχος και τη θολερότητα των μεμβρανών. Οι μηχανικές ιδιότητες επηρεάστηκαν από τη βοτανική προέλευση και την κοκκομετρία του αλεύρου, αλλά και τη συγκέντρωση της γλυκερόλης. Όλες τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία μεμβρανών παρουσίασαν ψευδοπλαστική συμπεριφορά. Συνολικά, τα άλευρα σίκαλης είχαν ως αποτέλεσμα περισσότερες αδιαφανείς μεμβράνες, με σχετικά υψηλή διαλυτότητα αλλά με μεγαλύτερη μηχανική αντοχή.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω ευρήματα, φαίνεται ότι γενικά, η αξιοποίηση των λεπτόκοκκων αλεύρων σίκαλης και κριθαριού οδήγησε σε ικανοποιητικά αποτελέσματα από πλευράς αρχικού στόχου. Για τα μπισκότα, το επόμενο βήμα θα αφορούσε στην οργανοληπτική αξιολόγησή τους προκειμένου να φανεί η αποδοχή τους ή όχι από τους καταναλωτές. Οι μεμβράνες θα μπορούσαν να εφαρμοστούν ως συσκευασία σε κάποιο τρόφιμο και να μελετηθεί η επίδρασή τους στη διάρκεια ζωής του. Επίσης, θα μπορούσαν να παρασκευαστούν και να μελετηθούν μεμβράνες με άλευρα κριθαριού. Μεμβράνες θα μπορούσαν να παρασκευαστούν και με τις απομονωθείσες πρωτεΐνες σίκαλης. Οι τελευταίες θα μπορούσαν να μελετηθούν και ως προς τις λειτουργικές τους

ιδιότητες π.χ. πήκτωμαποίηση, αφρισμό κτλ και αναλόγως των αποτελεσμάτων να ενσωματωθούν σε κάποιο τρόφιμο.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Καραμάνος, Α. Ι. (2008). *Τα σιτηρά των εύκρατων κλιμάτων*. Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα

ΚΤΠ (2014), Κώδικας Τροφίμων, Ποτών και Αντικειμένων κοινής χρήσης, Μέρος Α', τρόφιμα και ποτά, XII: Δημητριακά- Προϊόντα εξ αυτών.

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

AACC 2011. Method 76-33.01 damaged starch – amperometric method by SDmatic. In: *International Approved Methods of Cereal Chemists*. (11th ed.) St Paul, USA.

AACC 2000. Basic Method 08-01 Ash, Crude Protein-Improved Method Kjeldahl Method 46-10. Solvent Retention Capacity Profile 56-11, Alkaline Water Retention Capacity 56-10, Baking quality of cookie flour Method 10-50D, In: *International Approved Methods of American Association of Cereal Chemists*. (10th ed.). St Paul, USA.

Abdollahzadeh, E., Nematollahi, A., & Hosseini, H. (2021). Composition of antimicrobial edible films and methods for assessing their antimicrobial activity: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 110, 291-303.

Aceituno-Medina, M., Lopez-Rubio, A., Mendoza, S., & Lagaron, J. M. (2013). Development of novel ultrathin structures based in amaranth (*Amaranthus hypochondriacus*) protein isolate through electrospinning. *Food Hydrocolloids*, 31, 289–298.

Adom, K.K., & Liu, R.H. (2002). Antioxidant activity of grains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 6182–6187.

Almond, W. N. V. (1989). *Biscuits, Cookies and Crackers: The Biscuit Making Process*, Elsevier Science Publishers Ltd, Essex, England.

Alsohaimy, S. A., Sitohy, M. Z., & El-Masry, R. A. (2007). Isolation and partial characterization of chickpea, lupine and lentil seed proteins. *World Journal of Agricultural Sciences* 3(1), 123–129.

Alu'datt, M., Rababah, T., Ereifej, K., Alli, I., Alrababah, M.A., Almajwal, A., Masadeh, N., & Alhamad, M.N. (2012). Effects of barley flour and barley protein isolate on chemical,

functional, nutritional and biological properties of Pita bread. *Food Hydrocolloids*, 26, 135-143.

Andrade-Mahecha, M. M., Tapia-Blácido, D. R., & Menegalli, F. C. (2012). Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. *Carbohydrate Polymers*, 88, 449-458.

Andreasen, M.F., Landbo, A.K., Christensen, L.P., Hansen, A., & Meyer, A.S. (2001). Antioxidant effects of phenolic rye (*Secale cereale* L.) extracts, monomeric hydroxycinnamates, and ferulic acid dehydromers on human low-density lipoproteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 4090–4096.

Anon, M. C., Sorgentini, D.A., & Wagner, J.R. (2001). Relationships between different hydration properties of commercial and laboratory soybean isolates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 4852–4858.

AOAC 1998. Method 925.10 Solids (Total) and Moisture in Flour; AOAC 2000. Method 945.16 Fat in Flour. In: W. Horwitz, (Ed.), *Official Method of Analysis of AOAC International*. (17th ed.). Maryland, USA.

Araki, E., Ikeda, T. M., Ashida, K., Takata, K., Yanaka, M., & Iida, S. (2009). Effects of Rice Flour Properties on Specific Loaf Volume of One-loaf Bread Made from Rice Flour with Wheat Vital Gluten. *Food Science and Technology Research*, 15(4), 439-448.

Araujo-Farro, P. C., Podadera, G., Sobral, P.J.A., & Menegalli, F.C. (2010). Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. *Carbohydrate Polymers*, 81, 839–848.

Arshad, M. U., Anjum, F. M., & Zahoor, T. (2007). Nutritional assessment of cookies supplemented with defatted wheat germ. *Food Chemistry*, 102, 123-128

Artharn, A., Prodpran, T., & Benjakul, S. (2009). Round scad protein-based film: storage stability and its effectiveness for shelf-life extension of dried fish powder. *LWT Food Science and Technology*, 42, 1238-1244.

Arvanitoyannis, I., Nakayama, A., & Aiba, S. (1998). Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. *Carbohydrate Polymers*, 36(2/3), 105–119.

Ashida, K., Araki, E., Iida, S., & Yasui, T. (2010). Flour Properties of milky-white rice mutants in relation to specific loaf volume of rice bread. *Food Science and Technology Research, 16*(4), 305-312.

Ayles, H.L., Friendship, R.M., Bubenik, G.A., & Ball, R.O. (1999). Effect of feed particle size and dietary melatonin supplementation on gastric ulcers in swine. *Canadian Journal of Animal Science, 79*, 179-185.

Baik, B.-K. & Ullrich, S. E. (2008) Barley for food: Characteristics, improvement, and renewed interest. *Journal of Cereal Science, 48*, 233-242.

Balentine, D. A., Wiseman, S. A., & Bouwens, L. C. M. (1997). The chemistry of tea flavonoids. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 37*, 693-704.

Baljeet, S. Y., Ritika, B. Y., & Roshan, L. Y. (2010). Studies on functional properties and incorporation of buckwheat flour for biscuit making. *International Food Research Journal, 17*, 1067-1076.

Barrera, G. N., Bustos, M. C., Iturriaga, L., Flores, S. K., Leon, A. E., & Ribotta, P. D. (2013). Effect of damaged starch on the rheological properties of wheat starch suspensions. *Journal of Food Engineering, 116*, 233-239.

Belderok, B., Mesdag, H., & Donneer, D. A. (2000). Bread-making quality of wheat. Springer, New York, USA.

Beuchat, L. R. (1977). Functional and electrophoretic characteristics of succinylated peanut flour protein. *Journal of Agricultural Food Chemistry, 25*, 258-261

Bloksma, A., & Bushuk, W. (1988). Rheology and chemistry of dough. In: *Wheat, Chemistry and Technology* (3th ed.)(Edited by Y. Pomeranz), AACC, St. Paul, USA.

Borneo, R., Alba, N., & Aguirre, A. (2016). New films based on triticale flour: Properties and effects of storage time. *Journal of Cereal Science, 68*, 82-87

Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 28*, 245-251.

Bressani, R. (1989). The proteins of grain amaranth. *Food Reviews International, 5*:1, 13-38.

Brien, C. M. O., Mueller, A., Scannell, A. G. M., & Arendt, E. K. (2003). Evaluation of the effects of fat replacers on the quality of wheat bread. *Journal of Food Engineering*, 56, 265-267.

Briggs, D.E. (2001) Barley. In: *Cereal and cereal products chemistry and technology* (edited by D. A. V. Dendy, & B. J. Dobraszczyk). Aspen Publication, Maryland, USA.

Buksa, K., Nowotna, A, Ziobro, R., Gambus, H., &Kowalski, S. (2012). The influence of oxidizing agents on water extracts of rye flour. *Food Hydrocolloids*, 27, 72–79.

Bushuk, W. (2001). Rye Production, Chemistry, and Technology, AACC, St. Paul, USA.

Cao, N., Fu, Y., & He, J. (2007). Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. *Food Hydrocolloids*, 21, 1153-1162.

Cavallero, A., Empilli, S., Brighenti F., & Stanca, A.M. (2002). High (1→3, 1→4)-β-Glucan barley fractions in bread making and their effects on human glycemic response. *Journal of Cereal Science*, 36, 59–66.

Charalampopoulos, D., Wang, R., Pandiella, S. S., & Webb, C. (2002). Application of cereals and cereal components in functional foods: a review. *International Journal of Food Microbiology*, 79(1–2), 131–141.

Chamayou, A., & Dodds, J. A. (2007). Air jet milling. In: *Particle breakage* (Edited by A. D. Salman, M. Ghadiri, & M. J. Hounslow), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Chau, C.-G., Wen, Y.-L., & Wang, Y.-T. (2006). Effects of micronisation on the characteristics and physicochemical properties of insoluble fibres. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 2380-2386.

Chavan, J. K., & Kadam, S. S. (1993). Nutritional enrichment of bakery products by supplementation with non wheat flours. *Critical Review in Food Sciences and Nutrition*, 33, 189–226.

Chen, C. H., Kuo, W. S., & Lai, L. S. (2009). Rheological and physical characterization of film-forming solutions and edible films from tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum. *Food Hydrocolloids*, 23, 2132-2140

Chevallier, S., Colonna, P. A., Della Valle, G., & Lourdin, D. (2000). Contribution of major ingredients during baking of biscuit dough systems. *Journal of Cereal Science*, 3, 241-252.

Coffman, A. W., & Garcia, V. V. (1977). Functional properties and amino acid contents of protein isolate from mung bean flour. *Journal of Food Technology*, *12*, 473-484.

Colombo, A., Perez, G.T., Ribotta, P.D., & Leon A.E. (2008). A comparative study of physicochemical tests for quality prediction of Argentine wheat flours used as corrector flours and for cookie production. *Journal of Cereal Science*, *48*, 775-780.

Coussement, P. A. A. (1999). Inulin and oligofructose: Safe intakes and legal status. *Journal of Nutrition*, *129*, S1412-S1417.

Craeyveld, V.V., Delcour, J.A., & Courtin, C.M. (2008). Ball milling improves extractability and affects molecular properties of psyllium (*Plantago ovata* Forsk) seed husk arabinoxylan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *56*, 11306-11311.

Dayakar Rao, B., Anis, M., Kalpana, K., Sunooj, K. V., Patil, J. V., & Ganesh, T. (2016). Influence of milling methods and particle size on hydration properties of sorghum flour and quality of sorghum biscuits. *LWT-Food Science and Technology*, *67*, 8-13.

Dias, A. B., Müller, C. M. O., Larotonda, F. D. S., & Laurindo, J. B. (2010). Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*, *51*, 213-219

Duyvejonck, A.E., Lagrain, B., Dornez, E., Delcour, J.A., & Courtin C.M. (2012). Suitability of solvent retention capacity tests to assess the cookie and bread making quality of European wheat flours. *LWT-Food Science and Technology*, *47*, 56-63.

Evageliou, V., Tseliou, G., Mandala, I., & Komaitis, M. (2010). Effect of inulin on texture and clarity of gellan gels. *Journal of Food Engineering*, *101*, 381-385.

Evageliou, V. (2013). Gelatin gels and films as carriers of aroma compounds. In: *Gelatin: Production, applications and health implications* (Edited by G. Boran), Nova Science Publishers,. New York, USA.

Falguera, V., Quintero, J. P., Jimenez, A., Munoz, J. A., & Ibarz, A. (2011). Edible films and coatings: structures, active functions and trends in their use. *Trends in Food Science & Technology*, *22* (6), 292-303.

Farhan, A., & Hani, N. M. (2017). Characterization of edible packaging films based on semi-refined kappa-carrageenan plasticized with glycerol and sorbitol. *Food Hydrocolloids*, *64*, 48-58.

Faridi, H. (1994). *The Science of Cookie and Cracker Production*. Chapman & Hall, New York, USA.

Fellers, D. A., & Bean, M. M. (1988) Composite flours. *Food Reviews International*, 4(2),213-235.

Fetzer, A., Müller, K., Schmid, M., & Eisner, P. (2020). Rapeseed proteins for technical applications: Processing, isolation, modification and functional properties – A review. *Industrial Crops and Products*, 158, Article 112986.

Föste, M., Elgeti, D., Brunner, A-K., Jekle, M., & Becker, T. (2015). Isolation of quinoa protein by milling fractionation and solvent extraction. *Food and Bioproducts Processing*, 96, 20-26.

Franck, A., & De Leenheer, L. (2002). Inulin. In: *Biopolymers. Volume 6. Polysaccharides II: Polysaccharides from Eukaryotes* (Edited by E. J. Vandamme, S. De Baets, & A. Steinbuchel). Wiley, Weinheim, Germany.

Fuhr, F. R. (1962) Cookie spread: its effects on production and quality. *Bakers Digestive*, 36, 56–60

Gaines, C. S., & Finney, P. L. (1989). Effects of selected commercial enzymes on cookie spread and cookie dough consistency. *Cereal Chemistry*, 66, 73-78.

Gaines, C. S. (1991). Instrumental measurement of hardness of cookies and crackers. *Cereal Foods World*, 36, 989-996.

Gaines, C. S. (2000). Collaborative study of methods for solvent retention capacity profiles. *Cereal Foods World*, 45, 303–306.

Garcia, M. A., Martino, M. N., & Zanitzky, N. E. (2000). Microstructural characterization of plasticized starch-based films. *Stärke*, 52, 118–124.

Ghambari, M., Shaibani, M.E., & Eshraghi, N. (2012). Production of grey cast iron powder via target jet milling. *Powder Technology*, 221, 318-324.

Gommeren, H. J. C., Heitzmann, D. A., Moolenaar, J. A. C., & Scarlett, B. (2000) Modelling and control of a jet mill plant. *Powder Technology*,. 108 , 147 – 154

Gontard, N., Guilbert, S., & Cuq, J. L. (1992). Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, *57*, 190-199.

Gontard, N., Duchez, C., Cuq, J. L & Guilbert, S. (1994). Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *International Journal of Food Science and Technology*, *29*, 39-50.

Greener-Donhowe I., & Fennema, O. (1994). Edible films and Coatings: Characteristics, Formation, Definitions and Testing methods. In: *Edible Coating and Films to Improve Food Quality* (Edited by J. M. Krochta, E. A. Baldwin & M. O. Nisperos-Carriedo), Technomic Publishing, Lancaster, UK.

Grinberg, V., & Tolstoguzov, V. B. (1997). Thermodynamic incompatibility of proteins and polysaccharides in solution. *Food Hydrocolloids*, *11*, 145–158.

Grossmann, I., & Koehler, P. (2016). Fractionation-reconstitution studies to determine the functional properties of rye flour constituents. *Journal of Cereal Science*, *70*, 1-8.

Gupta, M., Bawa, A. S., & Abu-Ghannam, N. (2011). Effect of barley flour and freeze-thaw cycles on textural nutritional and functional properties of cookies. *Food and Bioprocess Processing*, *89*, 520-527.

Gutiérrez T.J., Suniaga J., Monsalve A., & García N.L. (2016). Influence of beet flour on the relationship surface-properties of edible and intelligent films made from native and modified plantain flour. *Food Hydrocolloids*, *54*, 234-244.

Handa, C., Goomer, S., & Siddhu, A. (2012). Physicochemical properties and sensory evaluation of fructooligosaccharide enriched cookies. *Journal of Food Science and Technology*, *49*, 192-199.

Hansen, H. B., Rasmussen, C. V., Knudsen, K. E. B., & Hansen, A. (2003). Effect of genotype and harvest year on content and composition of dietary fibre in rye (*Secale cereale* L.) grain. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *83*, 76-85.

Hansen, H., Moller, B., Andersen, S., Jorgensen, J., & Hansen, A. (2004). Grain Characteristics, Chemical Composition, and Functional Properties of Rye (*Secale cereale* L.) as Influenced by Genotype and Harvest Year. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, *52*, 2282-2291.

Hartmann, S., & Koehler, P. (2008). Fractionation of cereal flour by sedimentation in non-aqueous systems. I. Development of the method and chemical characterisation of the fractions. *Journal of Cereal Science*, 47, 576-586.

Henry, R. J., & Kettlewell, P. S. (1996). *Cereal grain quality*, Chapman and Hall, London, UK.

Henry, R. J., & Saini, H. S. (1989). Characterization of Cereal Sugars and Oligosaccharides. *Cereal Chemistry*, 66, 362-365.

Heo, S., Lee, S. L., Shim, J.-H., Yoo, S.-H., & Lee, S. (2013). Effect of dry- and wet-milled rice flours on the quality attributes of gluten-free dough and noodles. *Journal of Food Engineering*, 116, 213-217.

Holtekjolen, A.K., Kinitz, C., & Knutsen, S.H. (2006). Flavanol and bound phenolic acid contents in different barley varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 2253–2260.

Hooda, S., & Jood, S. (2005). Organoleptic and nutritional evaluation of wheat biscuits supplemented with untreated and treated fenugreek flour. *Food Chemistry*, 90, 427-435.

Hoseney, R. C., & Rogers, D. E. (1994). Physicochemical Changes of Saltine Cracker Doughs during Processing. In: *Mechanism of Sugar Functionality in Cookies: The Science of Cookie and Cracker Production* (Edited by H. Faridi), Chapman & Hall, New York, USA.

Hoseney, R. C. (1998). *Principles of cereal science and technology*. AACC, St Paul, USA.

Hossen, S., Sotome, I., Takenaka, M., Iove, S., Nakajima, M., & Okadome, H. (2011). Starch Damage and Pasting Properties of Rice Flours Produced by Dry Jet Grinding. *Cereal Chemistry*, 88, 6-11.

Iwuoha, C. I., & Nwakanma, M. I. (1998). Density and viscosity of cold flour pastes of cassava (*Manihot esculenta* Grantz), sweet potato (*Ipomoea batatas* L. Lam) and white yam (*Dioscorea rotundata* Poir) tubers as affected by concentration and particle size. *Carbohydrate Polymers*, 37, 97-101.

Jadhav, S. J., Lutz, S. E., Ghorpade, V. M., & Salunkhe, D.K. (1998) Barley: Chemistry and value-added processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 38, 123-171.

Jongjareonrak, A., Benjakul, S., Visessanguan, W., & Tanaka, M. (2006). Effects of plasticizers on the properties of edible films from skin gelatin of bigeye snapper and brownstripe red snapper. *European Food Research and Technology*, 222, 229-235.

Joshi, M., Adhikari, B., Aldred, P., Panozzo, J. F., & Kasapis, S. (2011). Physicochemical and functional properties of lentil protein isolates prepared by different drying methods. *Food Chemistry*, 129, 1513-1522.

Joshi, M., Aldred, P., McKnight, S., Panozzo, J. F., Kasapis, S., Adhikari, R., & Adhikari, B. (2013). Physicochemical and functional characteristics of lentil starch. *Carbohydrate Polymers*, 92, 1484-1496.

Katz, A., & Kalman, H. (2007) Preliminary experimental analysis of a spiral jet mill performance. *Particle & Particle Systems Characterization*, 24, 332 – 338.

Kaur, A., Singh, N., Kaur, S., Kumar Ahlawat, A., & Mahendru Singh, A. (2014) Relationships of flour solvent retention capacity, secondary structure and rheological properties with the cookie making characteristics of wheat cultivars. *Food Chemistry*, 158, 48-55.

Kinsella, J. E. (1976). Functional properties of food proteins: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 7, 219-280.

Kinsella, J. E. (1982). Relation between structure and functional properties of food proteins. Food Proteins. Proceedings of the Kellogg Foundation International Symposium on Food Proteins held at University College, Cork, Republic of Ireland, 21–24 September, 1981, pp. 52–103.

Knudsen, K. E. B. (1997). Carbohydrate and lignin contents of plant materials used in animal feeding. *Animal Feed Science and Technology*, 67, 319-338.

Krokida, M. K., Karathanos, V. T., & Maroulis, Z. B. (1998). Effect of freeze-drying conditions on shrinkage and porosity of dehydrated agricultural products. *Journal of Food Engineering*, 35, 369-380.

Kulp, K., & Ponte, J. G. (2000). Handbook of Cereal Science and Technology, 2nd edition. Marcel Dekker, Inc., New York, USA.

Kweon, M., Slade, L., Levine, H., Martin, R., Andrews, L., & Souza, E. (2009). Effects of extent of chlorination, extraction rate, and particle size reduction on flour and gluten functionality explored by solvent retention capacity (SRC) and mixograph. *Cereal Chemistry*, *86*, 221-224.

Kweon, M., Slade, L., & Levine, H. (2011). Solvent retention capacity (SRC) testing of wheat flour: principles and value in predicting flour functionality in different wheat-based food processes and in wheat breeding e a review. *Cereal Chemistry*, *88*, 537-552.

Lawal, O. S. (2005). Functionality of native and succinylated Lablab bean (*Lablab purpureus*) protein concentrate. *Food Hydrocolloids*, *19*, 63-72.

Leceta, I., Penalba, M., Arana, P., Guerrero, P., & de la Caba, K. (2015). Ageing of chitosan films: effect of storage time on structure and optical, barrier and mechanical properties. *European Polymer Journal*, *66*, 170-179.

Létang, C., Samson, M. F., Lasserre, T. M., Chaurand, M., & Abecassis, J. (2002). Production of starch with very low protein content from soft and hard wheat flours by jet milling and air classification. *Cereal Chemistry*, *79*(4), 535–543.

Li, J., Miao, J., Wu, J. L., Chen, S., & Zhang, Q. (2014). Preparation and characterization of active gelatin-based films incorporated with natural antioxidants. *Food Hydrocolloids*, *37*, 166-173.

Liu, S., Low, N. H., & Nickerson, M. T. (2009). Effect of pH, salt and biopolymer ratio on the formation of pea protein isolate-gum Arabic complexes, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *57*, 1521–1526.

Lo, B., Kasapis, S., & Farahnaky, A. (2020). Lupin protein: Isolation and techno-functional properties, a review. *Food Hydrocolloids*, *12*, Article 106318.

Lorenz, K. J., & Kulp, K. (1991). *Handbook of Cereal Science and Technology*. Marcel Dekker, Inc., New York, USA.

Ludlow, M.M., & Muchow R.C. (1990). A critical evaluation of traits for improving crop yield in water limited environments. *Advances in Agronomy*, *43*, 107-49.

MacGregor, A. W., & Bhatti, R. S. (1993). *Barley: Chemistry and Technology*, AACC, St. Paul, USA.

Macrae, R., Robinson, R. K., & Sadler, M., J. (1993). *Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition*, Academic Press, London, UK.

Madhujith, T., Izydorczyk, M., & Shahidi, F. (2006). Antioxidant activity of pearled barley fractions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *54*, 3283-3289.

Mali S., Grossmann M., Garcia M., Martino M., & Zaritzky N. (2004). Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, *56*(2), 129–135.

Malinowski, D.P. & Belasky D.P. (2000). Adaptation of endophyte- infected cool season grasses. Mechanisms of drought and mineral stress tolerance. *Crop Science*, *40*, 923-937.

Mamat, H., Abu-Hardan, M. O., & Hill, S. E. (2010). Physicochemical properties of commercial semi-sweet biscuit. *Food Chemistry*, *121*(4), 1029-1038.

Maruyama, N., Sato, R., Wada, Y., Matsumura, Y., Goto, H., Okuda, E., Nakagawa, S., & Utsumi, S. (1999). Structure–physicochemical function relationships of soybean -conglycinin constituent subunits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *47*, 5278–5284.

Masci, S., Lew, E., Lafiandra, D., Porceddu, E., & Kasarda, D. (1995). Characterization of low molecular-weight glutenin type 1 and type 2 by RP-HPLC and N-terminal sequencing. *Cereal Chemical*, *72*, 100-104.

Matz, S. A. (1989). *Bakery Technology*, Elsevier Science Publishers Ltd., Essex, England.

McWatters, K. H. (1978). Cookie baking properties of defatted peanut, soybean, and field pea flours. *Cereal Chemistry*, *55*, 853-863.

McWatters, K. H., Ouedraogo, J. B., Resurreccion, A. V. A., Hung, Y-C., & Dixon Phillips, R. (2003). Physical and sensory characteristics of sugar cookies containing mixtures of wheat, fonio (*Digitaria exilis*) and cowpea (*Vigna unguiculata*) flours. *International Journal of Food Science and Technology*, *38*, 403-410.

Mebtoul, M., Large, J. F., & Guigon, P. (1996) High velocity impact of particles on a target – an experimental study. *International Journal of Mineral Processing*, *44*, 77 – 91.

Midoux, N., Hošek, P., Pailleres, L., & Authelin, J. (1999). Micronization of pharmaceutical substances in a spiral jet mill. *Powder Technology*, *104*, 113-120.

Mohamed, S. A. A., El Sakhawy, M., & El-Sakhawy, M. A-M. (2020). Polysaccharides, Protein and Lipid -Based Natural Edible Films in Food Packaging: A Review. *Carbohydrate Polymers*, 20, Article 116178.

Newman, C.W., El-Negoumy, A.M., & Eslick, R.F. (1978). Replacing soy protein in swine diets with high-protein barley and amino acids. *Journal of Animal Science*, 46, 161-166.

Nilsson, M., Aman, P., Harkonen, H, Hallmans, G., Knudsen, K. E. E., Mazur, W., & Adlercreutz, H. (1997) Nutrient and lignan content, dough properties and baking performance of rye samples used in Scandinavia. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 47, 26-34.

Okpala, L. C., & Egwu, P. N. (2015) Utilisation of broken rice and cocoyam flour blends in the production of biscuits. *Nigerian Food Journal*, 33, 8-11.

Olabarrieta, I., Cho, S.-W., Gallstedt, M., Sarasua, J. R., Johansson, E., & Hedenqvist, S. (2006). Aging properties of films of plasticized vital wheat gluten cast from acidic and basic solutions. *Biomacromolecules*, 7, 1657-1664.

Padma Ishwarya, S., & Prabhasankar, P. (2013). Fructooligosaccharide- Retention during baking and its influence on biscuit quality. *Food Bioscience*, 4, 68-80.

Papalamprou, E. M., Doxastakis, G. I., Biliaderis, C. G. , Kiosseoglou, V. (2009). Influence of preparation methods on physicochemical and gelation properties of chickpea protein isolates. *Food Hydrocolloids*, 23, 337-343.

Pareyt, B., & Delcour, J. A. (2008). The role of wheat flour constituents, sugar, and fat in low moisture cereal based products: A review on sugar-snap cookies. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48(9), 824-839.

Pelissari, F. M., Andrade-Mahecha, M. M., Sobral, P. J., & Menegalli, F. C. (2013) Optimization of process conditions for the production of films based on the flour from plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *LWT- Food Science and Technology*, 52, 1-11.

Plaami, S., Saini, H. S., & Kumpulainen, J. (1989) Effects of variety and environment on dietary fibre content of winter rye in Finland. *Journal of Cereal Science*, 10, 209-215.

Pomeranz, Y. (1988). *Wheat-Chemistry and Technology*, AACC, St Paul, USA.

Price, P. B., & Parsons, J. (1979) Distribution of lipids in embryonic axis, bran-endosperm, and hull fractions of hulless barley and hulless oat grain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 27, 813-815.

Prior, M. H., Prem, H., & Rhodes, M. J. (1993). Size reduction. In: *Principles of Powder Technology* (Edited by M. J. Rhodes) Wiley, Chistester, UK.

Prior, R. L., Wu, X. L., & Schaich, K. (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 4290–4302

Protonotariou, S., Drakos, A., Evageliou, V., Ritzoulis, C., & Mandala, I. (2014). Sieving fractionation and jet mill micronization affect the functional properties of wheat flour. *Journal of Food Engineering*, 134, 24-29.

Protonotariou, S., Mandala, I., & Rosell, C. M. (2015). Jet milling effect on Functionality, Quality and in vitro digestibility of whole wheat flour and bread. *Food Bioprocess Technology*, 8, 1319-1329.

Protonotariou, S., Batzaki, C., Yanniotis, S., & Mandala, I. (2016) Effect of jet milled whole wheat flour in biscuits properties. *LWT - Food Science and Technology*, 74, 106-113

Protonotariou, S., Ritzoulis, C., & Mandala, I. (2020). Jet milling conditions impact on wheat flour particle size. *Journal of Food Engineering*, 294, Article 110418.

Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., & Yamamoto, N. (1996). Edible films made from natural resources; microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and corn starch and polyols—Part 2. *Carbohydrate Polymers*, 31, 193-204.

Rakha, A., Aman, P., & Andersson, R. (2010). Characterisation of dietary fibre components in rye products. *Food Chemistry*, 119, 859-867.

Rice-Evans, C.A., Miller, N. J., & Paganga, G. (1996). Structure-antioxidant activity relationship of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology and Medicine*, 20, 933-956.

Roberfroid, M. B. (2007). Inulin-Type Fructans: Functional Food Ingredients. *Journal of Nutrition*, 137, 2493S-2502S.

Rojas-Grau, M. A., Soliva-Fortuny, R., & Martín-Belloso, O. (2009). Edible coatings to incorporate active ingredients to fresh-cut fruits: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 20, 438-447.

Ronda, F. & Roobs, Y. H. (2011). Staling of fresh and frozen gluten-free bread. *Journal of Cereal Science*, 53, 220–227.

Salcedo-Chávez, B., Osuna-Castro, J. A., Guevara-Lara, F., Domínguez-Domínguez, J., & Paredes-López, O. (2002). Optimization of the isoelectric precipitation method to obtain protein isolates from amaranth (*Amaranthus cruentus*) seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(22), 6515–6520.

Sanchez-Moreno, C., Larrauri, J. A., & Saura-Calixto, F. (1998). A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 76, 270-276.

Sarac, H.Z., & Henry, R.J. (1998). Use of cereals in aquaculture production systems. In: *Pacific people and their food: Culinary and Hospitality* (Edited by A. B. Blakeney, & L. O. Brien), Industry Publications Services, Minnesota, USA.

Scilingo, A. A., Molina Ortiz, S. E., Martínez, E.N., & Añón, M. C. (2002). Amaranth protein isolates modified by hydrolytic and thermal treatments. Relationship between structure and solubility. *Food Research International*, 35, 855–862.

Seibel, W., & Weipert, D. (2001) Bread baking and other food uses around the world. In: *Rye: Production Chemistry and Technology* (Edited by W. Bushuk), AACC, St. Paul, USA.

Shad, M.A., Nawaz, H., Hussain, M. & Yousuf, B. (2011). Proximate composition and functional properties of Rhizomes of Lotus (*Nelumbo Nucifera*) from Punjab, Pakistan. *Pakistan Journal of Botany*, 43, 895-904.

Simpson, B. K. (2012). *Food Biochemistry and Food Processing*, Wiley-Blackwell, Oxford, UK.

Singh, J., Singh, N., Sharma, T. R., & Saxena, S.K. (2003) Physicochemical, rheological and cookie making properties of corn and potato flours. *Food Chemistry*, 83, 387-393.

Singleton, V. L., & Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic- phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144–153.

Slavin, J. L., Jacobs, D., & Marquart, L. (2001). Grain processing and nutrition. *Critical Reviews in Biotechnology*, 21, 49-66.

Sozer, N., Cicerelli, L., Heiniö, R-L., & Poutanen, K. (2014). Effect of wheat bran addition on *in vitro* starch digestibility, physico-mechanical and sensory properties of biscuits. *Journal of Cereal Science*, 60, 105-113.

Sullivan, P., O'Flaherty, J., Brunton, N., Gee, V.cL., Arendt, E., & Gallagher, E. (2010) Chemical composition and microstructure of milled barley fractions. *European Food Research and Technology*, 230, 579-595.

Sun, Q., Sun, C., & Xiong, L. (2013). Mechanical, barrier and morphological properties of pea starch and peanut protein isolate blend films. *Carbohydrate Polymers*, 98, 630-637.

Takahashi, T., Shimizu, N., Butron Fujiu, K.I., das Neves, M.A., Ichikawa, S., & Nakajima, M. (2013). Pulverization of rice by ultracentrifuge cryomilling and microstructure of various pulverized rice. *Japan Journal of Food Engineering*, 14, 59-67.

Tangkanakul, P., Tungtrakul, P., Vatanasuchart, N., Auttavivoonkul, P., & Niyomvit, B. (1995). Physical and chemical properties of high fiber bread and cookies. *Food*, 25, 95–107

Tapia-Blácido, D., Mauri, A. N., Menegalli, F. C., Sobral, P. J. A., & Anón, M. C. (2007). Contribution of the starch, protein, and lipid fractions to the physical, thermal, and structural properties of amaranth (*Amaranthus caudatus*) flour films. *Journal of Food Science*, 72(5), 293–300.

Tapia-Blácido, D. R., Sobral, P. J. A., & Menegalli, F. C. (2011). Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. *LWT – Food Science and Technology*, 44(8), 1731–1734.

Tavassoli-Kafrani E., Hajar Shekarchizadeh H., & Masoudpour-Behabadi M. (2016) Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans. *Carbohydrate Polymers*, 137, 360–374.

Teng S., Wang P., Linjie Z., Young M.W., & Gogos C.G. (2009). Experimental and numerical analysis of a lab-scale fluid energy mill. *Powder Technology*, 195, 31–39.

Tester, R.F. (1997). Properties of damaged starch granules: composition and swelling properties of maize, rice, pea and potato starch fractions in water at various temperatures. *Food Hydrocolloids*, *11*, 293-301.

Tömösközi, S., Lasztity, R., Haraski, R., & Baticz, O. (2001). Isolation and study of the functional properties of pea proteins. *Nahrung*, *45*, 399–401.

Torbica, A., Hadnađev, M., & Hadnađev, T.D. (2012). Rice and buckwheat flour characterisation and its relation to cookie quality. *Food Research International*, *48*, 277–283.

Tuunila, R., & Nystrom, L. (1998). Technical note effects of grinding parameters on product fineness in jet mill grinding. *Minerals Engineering*, *11*, 1089-1094.

Valderrama Solano, A. C., & Rojas de Gante, C. (2014). Development of biodegradable films based on blue corn flour with potential applications in food packaging. Effects of plasticizers on mechanical, thermal, and microstructural properties of flour films. *Journal of Cereal Science*, *60*, 60-66.

Valencia-Chamorro, S. A., Palou, L., del Río, M. A., & Pérez-Gago, M. B. (2011). Antimicrobial Edible Films and Coatings for Fresh and Minimally Processed Fruits and Vegetables: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *51*, 872-900.

Victor Wu, Y. (1978). Protein concentrate from normal and high-lysine sorghums: preparation, composition, and properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *26*, 305-309.

Vinkx, C. J. A., & Delcour, J. A. (1996). Rye (*Secale cereale* L) arabinoxylans: A critical review. *Journal of Cereal Science*, *24*, 1-14.

Vitali, D., Vedrinaro, I., & Sebecic, B. (2009). Effects of incorporation of integral raw materials and dietary fibre on the selected nutritional and functional properties of biscuits. *Food Chemistry*, *114*, 1462-1469.

Wang, M., Hettiarachchy, N. S., Qi, M., Burks, W., & Siebenmorgen, T. (1999). Preparation and functional properties of rice bran protein isolate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *47*(2), 411–416.

Weipert, D. (1997). Processing performance of rye as compared to wheat. *Cereal Foods World*, *42*, 706–712.

Wen, C., Zhang, J., Zhang, H., Duan, Y., & Ma, H. (2020). Plant protein-derived antioxidant peptides: Isolation, identification, mechanism of action and application in food systems: A review. *Trends in Food Science & Technology*, *105*, 308-322.

Yan, Q., Hou, H., Guo, P., & Dong, H. (2012). Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidised and acetylated corn starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, *87*, 707-712.

Zhang, Y., & Han, J. H. (2006). Mechanical and thermal characteristics of pea starch films plasticized with monosaccharides and polyols. *Journal of Food Science*, *71*, 109-118.

Zilic, S., Sukalovic, V.H.T., Dodig, D., Maksimovic, V., Maksimovic, M., & Basic, Z. (2011). Antioxidant activity of small grain cereals caused by phenolics and lipid soluble antioxidants. *Journal of Cereal Science*, *54*, 417-424.

Zucco, F., Borsuk, Y., & Arntfield, S. D. (2011). Physical and Nutritional evaluation of wheat cookies supplemented with pulse flours of different particle sizes. *LWT-Food Science and Technology*, *44*, 2070-2076.