



**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ & ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία**

Μελέτη σταθεροποίησης γαλακτωμάτων τύπου pickering  
με χρήση νανοδοματιδίων ανθεκτικού αμύλου

**Αναστασία Ι. Γερογιάννη**

Επιβλέπουσα καθηγήτρια:

Μαντάλα Ιωάννα, Καθηγήτρια ΓΠΑ

**ΑΘΗΝΑ  
2022**

**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ & ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία**

Μελέτη σταθεροποίησης γαλακτωμάτων τύπου pickering  
με χρήση νανοσωματιδίων ανθεκτικού αμύλου

“Stability study of pickering emulsions based  
on resistant starch nanoparticles”

**Αναστασία Ι. Γερογιάννη**

Εξεταστική Επιτροπή:

Μαντάλα Ιωάννα, Καθηγήτρια ΓΠΑ (επιβλέπουσα)

Στοφόρος Νικόλαος, Καθηγητής ΓΠΑ

Παπακωνσταντίνου Αιμιλία, Επίκουρη Καθηγήτρια ΓΠΑ

## **Μελέτη σταθεροποίησης γαλακτωμάτων τύπου pickering με χρήση νανοσωματιδίων ανθεκτικού αμύλου**

*ΠΜΣ Επεξεργασία & Συντήρηση Τροφίμων  
Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου  
Εργαστήριο Μηχανικής & Επεξεργασίας Τροφίμων*

### **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Οι ολοένα αυξανόμενες απαιτήσεις των καταναλωτών για υψηλής ποιότητας προϊόντα που ταυτόχρονα συμβάλλουν σε έναν υγιεινό τρόπο ζωής, αλλά είναι απαλλαγμένα από χημικές ουσίες και τροποποιήσεις, αποτελεί μια συνεχή πρόκληση για την βιομηχανία τροφίμων. Φυσικοί πολυσακχαρίτες, όπως το άμυλο, διεγείρουν το ερευνητικό ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για τις αμέτρητες εφαρμογές τους, μεταξύ των οποίων και στην παραγωγή γαλακτωμάτων προοριζόμενων για χρήση σε τρόφιμα. Σκοπός της μελέτης είναι η δημιουργία σταθερών γαλακτωμάτων τύπου Pickering με την χρήση φυσικώς τροποποιημένου αμύλου υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη. Γαλακτώματα Pickering χαρακτηρίζονται τα γαλακτώματα που σταθεροποιούνται με την χρήση στερεών σωματιδίων (Pickering, 1907). Πιο συγκεκριμένα θα διερευνηθεί η χρήση νανοσωματιδίων αμύλου ως γαλακτωματοποιητή, με απώτερο στόχο να αντικαταστήσουν άλλους γαλακτωματοποιητές και θα αξιολογηθεί το μέγεθος των σωματιδίων του αμύλου αλλά και το πόσο αυτό επηρεάζει την σταθερότητα των παραγόμενων γαλακτωμάτων. Στα νανοσωματίδια ανθεκτικού αμύλου που παρασκευάστηκαν αξιολογήθηκε η διαλυτότητα, η ικανότητα διόγκωσης και η ικανότητα κατακράτησης νερού, συγκριτικά με τους κόκκους του ακατέργαστου αμύλου. Στην συνέχεια παρασκευάστηκαν γαλακτώματα που αποτελούνταν από διαφορετικές συγκεντρώσεις, 1%, 3% και 5% w/v νανοσωματιδίων ανθεκτικού αμύλου (Resistance Starch Nano- Particles, RSnp) και περιεκτικότητες ελαίου 1%, 5% και 10% v/v, ενώ μελετήθηκαν μεταβολές όπως ο διαχωρισμός των φάσεων, το μέγεθος, το ζ-δυναμικό και τα ρεολογικά τους χαρακτηριστικά για 60 ημέρες αποθήκευσης σε θερμοκρασίες 4 °C και 25 °C. Μέσω της μεθόδου δυναμικής σκέδασης φωτός βρέθηκε ότι ένα χρονικό διάστημα 60 λεπτών επεξεργασίας με υπερήχους επαρκεί για την δημιουργία ενός σταθερού εναιωρήματος νανοσωματιδίων αμύλου, που αποτέλεσε την υδατική φάση γαλακτωμάτων αποδίδοντας ικανοποιητικό μέγεθος σταγονιδίων (~220 nm). Η επεξεργασία με υπερήχους επέδρασε θετικά στα γαλακτώματα, με μείωση του

μεγέθους σταγονιδίων, αποφυγή διαχωρισμού των φάσεων και αύξηση του ζ-δυναμικού και του ιξώδους. Τα γαλακτώματα με συγκεντρώσεις 3% και 5% w/v RSnp και 1% και 5% v/v έλαιο είναι αυτά που κατάφεραν να διατηρήσουν μια καλή σταθερότητα κατά το χρονικό διάστημα αποθήκευσης, με το γαλάκτωμα 3% w/v RSnp και 1% v/v έλαιο να παρουσιάζει την μεγαλύτερη σταθερότητα και στις 2 θερμοκρασίες αποθήκευσης.

**Επιστημονική περιοχή:** παραγωγή γαλακτωμάτων

**Λέξεις κλειδιά:** νανοσωματίδια ανθεκτικού αμύλου, φυσικές τροποποιήσεις, νανοκατακρήμνιση, μέθοδος υπερήχων, γαλακτώματα Pickering, σταθερότητα γαλακτωμάτων.

## **Stability study of Pickering emulsions based on resistant starch nanoparticles**

*MSc Food Processing & Preservation  
Department of Food Science & Human Nutrition  
Laboratory of Food Engineering & Processing*

### **ABSTRACT**

The ever-increasing consumer demands for high-quality products that simultaneously contribute to a healthy lifestyle, but are free of chemicals and chemical modifications, is a constant challenge for the food industry. Natural polysaccharides such as starch stimulate the research interest of the scientific community for their countless applications, including in the production of emulsions intended for use in food. The purpose of the study is to create stable Pickering-type emulsions using physically modified starch with a high amylose content. Pickering emulsions characterize the emulsions stabilized by the use of solid particles (Pickering, 1907). More specifically, the use of starch nanoparticles as an emulsifier will be investigated, with the ultimate goal of replacing other emulsifiers, and the size of the starch particles will be evaluated, as well as how much this affects the stability of the produced emulsions. The prepared resistant starch nanoparticles were evaluated for solubility, swelling capacity and water retention capacity, compared to the raw starch granule. Emulsions were then prepared consisting of different concentrations, 1%, 3% and 5% w/v of Resistance Starch Nano-Particles (RSnp) and oil contents of 1%, 5% and 10% v/v, while studied changes such as separation of the phases, their size,  $\zeta$ -potential and rheological characteristics for 60 days of storage at temperatures 4 °C and 25 °C. Through the dynamic light scattering method, it was found that a period of 60 minutes of ultrasonic treatment is sufficient to create a stable suspension of starch nanoparticles, which formed the aqueous phase of emulsions yielding a satisfactory droplet size (~220 nm). Sonication had a positive effect on the emulsions, with a reduction in droplet size, avoidance of phase separation and an increase in z-potential and viscosity. Emulsions with concentrations of 3% and 5% w/v RSnp and 1 and 5% v/v oil were the ones that managed to maintain a stability during the storage period, with the emulsion 3% w/v RSnp and 1% v/v oil to show greater stability at both storage temperatures.

**Scientific area:** production of emulsions

**Keywords:** resistant starch nanoparticles, physical modifications, nanoprecipitation, ultrasonic method, Pickering emulsions, emulsion stability.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή μελέτη εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μηχανικής και Επεξεργασίας Τροφίμων του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου, του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, υπό την επίβλεψη της κας Ιωάννας Μαντάλα. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα Ιωάννα Μαντάλα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου τη μελέτη αυτή, για την πολύτιμη καθοδήγηση και τις συμβουλές αλλά και για την ευκαιρία που μου έδωσε να κάνω την μεταπτυχιακή μου μελέτη και να εμβαθύνω σε ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον Υποψήφιο διδάκτορα Ευτύχιο Αποστολίδη για την πολύτιμη καθοδήγηση, την συμπαράστασή αλλά και την προθυμία του για την βοήθεια που ποτέ δεν δίστασε να μου δώσει. Η στήριξη και η συμβολή του τόσο στη διεξαγωγή των πειραμάτων όσο και στην αντιμετώπιση προβλημάτων που προέκυψαν κατά την πορεία της εργασίας ήταν πολύτιμη. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τα μέλη του εργαστηρίου, τον Υποψήφιο Διδάκτορα Παναγιώτη Χαλούλο καθώς και τους συναδέλφους μου, για την εξαιρετική συνεργασία, την υποστήριξη και το ευχάριστο περιβάλλον εργασίας που όλοι από κοινού δημιουργήσαμε.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου καθώς και στους στενούς μου φίλους, που και αυτοί με την σειρά τους με στήριξαν ηθικά και ψυχολογικά στο να καταφέρω να βγάλω εις πέρας αυτό το απαιτητικό project.

Το πιο μεγάλο ευχαριστώ, όμως, το χρωστάω στην μητέρα μου, η οποία ήταν πάντα δίπλα μου σε όλη αυτή την προσπάθεια, με την ανεξάντλητη υπομονή και την αμέριστη υποστήριξής της, δίχως τελικά να καταφέρει να δει αυτή την εργασία ολοκληρωμένη ως το τέλος της.

---

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

+

*Η εργασία είναι ολόψυχα αφιερωμένη  
στη μητέρα μου*

# Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

|   |    |
|---|----|
| <b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....   | 3  |
| <b>ABSTRACT</b> .....   | 5  |
| <b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ</b> .....  | 10 |
| <b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ</b> .....  | 13 |
| <b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ</b> .....   | 15 |
| <b>1. ΑΜΥΛΟ</b> .....   | 17 |
| 1.1. Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ .....   | 17 |
| 1.2. ΟΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ .....  | 17 |
| 1.3. ΟΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ .....  | 18 |
| 1.4. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΑΜΥΛΟΥ .....  | 20 |
| 1.5. Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ .....  | 23 |
| 1.6. Η ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΚΟΚΚΟΥ .....                                     | 26 |
| 1.7. ΖΕΛΑΤΙΝΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ .....  | 29 |
| 1.8. ΑΝΘΕΚΤΙΚΟ ΑΜΥΛΟ .....  | 32 |
| 1.9. ΤΑ ΟΦΕΛΗ ΤΟΥ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΥ ΑΜΥΛΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ<br>ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....        | 37 |
| 1.10. ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΝΘΕΚΤΙΝΟΥ ΑΜΥΛΟΥ.....                                    | 39 |
| <b>2. ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ</b> .....   | 40 |
| 2.1. ΟΡΙΣΜΟΣ .....  | 40 |
| 2.2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ - ΟΜΟΓΕΝΟΠΟΙΗΣΗ.....                           | 40 |
| 2.3. ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΠΟΙΗΤΕΣ.....  | 42 |
| 2.4. ΥΔΡΟΦΙΛΗ-ΛΙΠΟΦΙΛΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ/HYDROPHIL-LIPOPHIL<br>BALANCE (HLB) ..... | 43 |
| 2.5. ΟΜΟΓΕΝΟΠΟΙΗΤΕΣ.....  | 44 |
| 2.6. ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ .....   | 45 |
| 2.7. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ.....                              | 48 |
| 2.8. Η ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ ΣΤΑ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ.....                                | 50 |
| 2.9. ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ PICKERING .....  | 51 |
| <b>3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ</b> .....   | 55 |



|  |           |
|--|-----------|
| 3.1. ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ.....  | 55        |
| 3.2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ<br>ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....                             | 55        |
| 3.3. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΜΥΛΟΥ .....                                      | 58        |
| 3.3.1. ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΟΚΚΩΝ ΚΑΙ ζ-ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ .....   | 59        |
| 3.3.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ<br>ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....                 | 59        |
| 3.3.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ, ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΔΙΟΓΚΩΣΗΣ ΚΑΙ<br>ΔΕΙΚΤΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΝΕΡΟΥ .....  | 59        |
| 3.4. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ .....   | 63        |
| 3.5. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ .....   | 67        |
| 3.5.1. ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ R <sub>Snp</sub> .....   | 67        |
| 3.5.2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΛΙΠΟΣΦΑΙΡΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ζ-ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ<br>ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ .....                     | 69        |
| 3.5.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ .....                                     | 69        |
| <b>4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....</b>   | <b>71</b> |
| 4.1. ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ζ-ΔΥΜΑΝΙΚΟΥ ΤΩΝ<br>ΠΑΡΑΓΩΜΕΝΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....           | 71        |
| 4.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....  | 73        |
| 4.4. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΩΜΕΝΩΝ<br>ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ .....                             | 80        |
| 4.5. ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΛΙΠΟΣΦΑΙΡΙΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ Z-ΔΥΜΑΝΙΚΟΥ<br>ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΩΜΕΝΩΝ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ..... | 89        |
| 4.6. ΜΕΛΕΤΗ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΟΥ ΤΩΝ<br>ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ .....                           | 90        |
| <b>5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....</b>  | <b>97</b> |
| <b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>  | <b>99</b> |

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

|  |    |
|--|----|
| <b>EIKONA 1.</b> Δομή A-d- γλυκοπυρανόζης.   | 23 |
| <b>EIKONA 2.</b> Αμυλόζη και αμυλοπηκτίνη (Sanyang et al., 2017).  | 23 |
| <b>EIKONA 3.</b> Όξινη υδρόλυση φυσικού αμύλου που δείχνει τη διάσπαση των συστατικών: άμορφο και κρυσταλλικό αναπτυξιακό δαχτυλίδι (Ojogbo et al., 2020).   | 25 |
| <b>EIKONA 4.</b> Κρυσταλλική διάταξη σε αμυλόζη τύπου A και B.   | 27 |
| <b>EIKONA 5.</b> Η δομή και η βιοσύνθεση του αμύλου (Pfister & Zeeman, 2016).  | 28 |
| <b>EIKONA 6.</b> Μοτίβα περίθλασης των ακτίνων X για άμυλα κρυσταλλικότητας τύπου A, B και C (Pozo et al., 2018).  | 29 |
| <b>EIKONA 7.</b> Μηχανισμός ζελατινοποίησης αμύλου (REMSSEN & CLARK, 1978).  | 31 |
| <b>EIKONA 8.</b> Προσανατολισμός επιφανειοδραστικών στη διεπιφάνεια ελαίου/νερού.  | 41 |
| <b>EIKONA 9.</b> Δομή επιφανειοδραστικού και τύποι γαλακτώματος σε παρασκεύασμα γαλακτώματος μακροκλίμακας που αντιστοιχεί σε τιμές HLB (Shui et al., 2009). | 44 |
| <b>EIKONA 10.</b> Φαινόμενα αστάθειας σε ένα σύστημα γαλακτώματος (Hu et al., 2017).   | 48 |
| <b>EIKONA 11.</b> Παραδείγματα διαφορετικών ειδών προηγμένων συστημάτων γαλακτώματος.  | 51 |
| <b>EIKONA 12.</b> Στάδια μεθόδου νανοκατακρήμνισης.  | 57 |
| <b>EIKONA 13.</b> Προπειράματα βελτιστοποίησης μεθόδου νανοκατακρήμνισης   | 58 |
| <b>EIKONA 14.</b> Στάδια διαδικασίας προσδιορισμού διαλυτότητας, βαθμού διόγκωσης και ικανότητας κατακράτησης νερού.   | 62 |
| <b>EIKONA 15.</b> Παραγωγή εναιωρήματος RSn <sub>p</sub> με χρήση υπέρηχων.  | 63 |

|  |    |
|--|----|
| <b>EIKONA 16.</b> Περιγραφή των σταδίων παραγωγής των γαλακτωμάτων.  | 65 |
| <b>EIKONA 17.</b> Ομογενοποίηση γαλακτωμάτων με χρήση (α)TURRAX και (β) υπέρηχων.  | 66 |
| <b>EIKONA 18.</b> Μέτρηση της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται στο γαλάκτωμα κατά την ομογενοποίηση του.  | 66 |
| <b>EIKONA 19.</b> (α) αυτοσχέδιος φωτογραφικός θάλαμος και (β) ειδικά διαμορφωμένο στατό για φωτογράφιση σωλήνων.  | 68 |
| <b>EIKONA 20.</b> Βαθμονομημένο σύστημα για οπτική παρατήρηση.   | 69 |
| <b>EIKONA 21.</b> Εμφάνιση εναιωρημάτων με την χρήση ακτινών λέιζερ.   | 73 |
| <b>EIKONA 22.</b> Γαλακτώματα με περιεκτικότητα α) 1% ακατέργαστο άμυλο-1% έλαιο και β) 5% ακατέργαστο άμυλο - 1% έλαιο και γ) 10% ακατέργαστο άμυλο - 1% έλαιο κατά το πρώτο λεπτό αποθήκευσης, χωρίς ομογενοποίηση με υπερήχους. | 80 |
| <b>EIKONA 23.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 1% RSnp και 1% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.   | 82 |
| <b>EIKONA 24.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 1% RSnp και 1% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.  | 82 |
| <b>EIKONA 25.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 1% RSnp και 5% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.   | 83 |
| <b>EIKONA 26.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 1% RSnp και 5% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.  | 83 |
| <b>EIKONA 27.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 1% RSnp και 10% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.  | 83 |
| <b>EIKONA 28.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 1% RSnp και 10% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.   | 83 |
| <b>EIKONA 29.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 3% RSnp και 1% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.   | 84 |
| <b>EIKONA 30.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 3% RSnp και 1% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.  | 84 |

|  |    |
|--|----|
| <b>EIKONA 31.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 3% RSnp και 5% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.   | 84 |
| <b>EIKONA 32.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 3% RSnp και 5% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.  | 84 |
| <b>EIKONA 33.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 3% RSnp και 10% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.  | 85 |
| <b>EIKONA 34.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 3% RSnp και 10% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.   | 85 |
| <b>EIKONA 35.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 5% RSnp και 1% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.   | 85 |
| <b>EIKONA 36.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 5% RSnp και 1% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.  | 85 |
| <b>EIKONA 37.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 5% RSnp και 5% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.   | 86 |
| <b>EIKONA 38.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 5% RSnp και 5% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.  | 86 |
| <b>EIKONA 39.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 5% RSnp και 10% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.  | 86 |
| <b>EIKONA 40.</b> Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 5% RSnp και 10% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.   | 86 |
| <b>EIKONA 41.</b> Εμφάνιση σταγονιδίων ελαίου στα γαλακτώματα περιεκτικότητας 5% RSnp και 10% ελαίου στις 9 ημέρες αποθήκευσης στους (α) 4 °C και (β) 25 °C. | 88 |

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

|   |    |
|---|----|
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ 1.</b> Χρήσεις του αμύλου στη βιομηχανία (Ellis et al., 1998).   | 19 |
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ 2.</b> Ιδιότητες κόκκων φυσικού αμύλου (Ellis et al., 1998).   | 20 |
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ 3.</b> Χαρακτηριστικά κόκκων αμύλου από διαφορετικές βοτανικές πηγές (Tester et al., 2004).  | 22 |
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ 4.</b> Παραδείγματα αμύλου ανά κατηγορίες κρυσταλλικότητας.  | 29 |
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ 5.</b> Θερμοκρασίες ζελατινοποίησης (Tg) διάφορων ειδών αμύλου (Ai & Jane, 2015).  | 32 |
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ 6.</b> Ποσότητα ανθεκτικού αμύλου ανά 100 g τροφίμου (Landon, 2012).   | 35 |
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.</b> Ταξινόμηση τύπων ανθεκτικού αμύλου (RS), πηγών τροφίμων και παραγόντων που επηρεάζουν την αντοχή τους στην πέψη από το παχύ έντερο (Nugent, 2005).                | 37 |
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ 8.</b> Χαρακτηρισμός επιφανειοδραστικών με βάση την τιμή HLB.  | 43 |
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ 9.</b> Μελέτη ιδιοτήτων και μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της σταθερότητας γαλακτωμάτων (McClements, 2016).  | 49 |
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ 10.</b> Μέθοδοι φυσική τροποποίησης κόκκων αμύλου για την μείωση του μέγεθους τους (Bemiller & Huber, 2015).   | 54 |
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ 11.</b> Ποσότητες συστατικών για ένα κύκλο νανοκατακρήμνισης .   | 56 |
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ 12.</b> Σύσταση γαλακτωμάτων.  | 64 |
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ 13.</b> Μέγεθος νανοσωματιδίων συναρτήσει χρόνου επεξεργασίας με υπέρηχους.  | 72 |
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ 14.</b> Τιμές για τις παραμέτρους a, b, c και $R^2$ για την εξίσωση που περιγράφει την προβλεπόμενη διαλυτότητα και τον βαθμό διόγκωσης εναιωρημάτων 1% w/v RS και RSnp. | 75 |

|   |    |
|---|----|
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ 15.</b> Σειρά προκαταρκτικών δοκιμών (Preliminary test series).                            | 81 |
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ 16.</b> Τιμές της υγροσκοπικής διάμετρου και ζ-δυναμικού για τα συστήματα που μελετήθηκαν. | 90 |
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ 17.</b> Ρεολογικά χαρακτηριστικά συστημάτων.   | 92 |

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

|  |    |
|--|----|
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 1.</b> Σχέση ικανότητας πέψης και χρόνου και κατάταξη αμύλων με βάση τον Englyst (Miao et al., 2015).   | 34 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 2.</b> Μεταβολή μεγέθους και ζ-δυναμικού των νανοσωματιδίων ανθεκτικού αμύλου στου εναιώρημα συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας με υπερήχους, για συνολικό χρονικό διάστημα των 120 λεπτών. | 72 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 3.</b> Γραφική απεικόνιση πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών διαλυτότητας για το ακατέργαστο άμυλο και τα νανοσωματίδια.  | 76 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 4.</b> Μεταβολή της διαλυτότητας των σωματιδίων ακατέργαστου αμύλου και των παραγομένων νανοσωματιδίων συναρτήσει της θερμοκρασίας.   | 77 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 5.</b> Γραφική απεικόνιση πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών ικανότητας διόγκωσης για το ακατέργαστο άμυλο και τα νανοσωματίδια.  | 77 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 6.</b> Μεταβολή της ικανότητας διόγκωσης των σωματιδίων ακατέργαστου αμύλου και των παραγομένων νανοσωματιδίων συναρτήσει της θερμοκρασίας.   | 78 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 7.</b> Μεταβολή του δείκτη απορρόφησης νερού των σωματιδίων ακατέργαστου αμύλου και των παραγομένων νανοσωματιδίων συναρτήσει της θερμοκρασίας.   | 78 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 8.</b> Διαλυτότητα, ικανότητα διόγκωσης και δείκτης απορρόφησης νερού των σωματιδίων ακατέργαστου αμύλου ανά θερμοκρασία επεξεργασίας.  | 79 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 9.</b> Διαλυτότητα, ικανότητα διόγκωσης και δείκτης απορρόφησης νερού των νανοσωματιδίων αμύλου ανά θερμοκρασία επεξεργασίας.   | 79 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 10.</b> Μεταβολή του δείκτη σταθερότητας συναρτήσει του χρόνου για γαλακτώματα με συγκέντρωση RSnp 1% και θερμοκρασία αποθήκευσης 25 °C.  | 87 |

|  |    |
|--|----|
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 11.</b> Μεταβολή του δείκτη σταθερότητάς συναρτήσει του χρόνου για γαλακτώματα με συγκέντρωση RSnp 1% και θερμοκρασία αποθήκευσης 4 °C.                       | 87 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 12.</b> Μεταβολή του δείκτη σταθερότητάς συναρτήσει του χρόνου για γαλακτώματα με συγκέντρωση RSnp 3% και θερμοκρασία αποθήκευσης 25 °C.                      | 88 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 13.</b> Μεταβολή του δείκτη σταθερότητάς συναρτήσει του χρόνου για γαλακτώματα με συγκέντρωση RSnp 3% και θερμοκρασία αποθήκευσης 4 °C.                       | 88 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 14.</b> Μεταβολή του δείκτη σταθερότητάς συναρτήσει του χρόνου για γαλακτώματα με συγκέντρωση RSnp 5% και θερμοκρασία αποθήκευσης 25 °C.                      | 89 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 15.</b> Μεταβολή του δείκτη σταθερότητάς συναρτήσει του χρόνου για γαλακτώματα με συγκέντρωση RSnp 5% και θερμοκρασία αποθήκευσης 4°C.                        | 89 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 16.</b> Μεταβολή ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης των υδατικών εναιωρημάτων με συγκέντρωση 3% και 5% RSnp.   | 92 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 17.</b> Μεταβολή ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης των 3 συστημάτων με συγκέντρωση 3% RSnp (υδατικό εναιώρημα και γαλακτώματα με 1% και 5% έλαιο).      | 93 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 18.</b> Μεταβολή ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης των 3 συστημάτων με συγκέντρωση 5%RSnp (υδατικό εναιώρημα και γαλακτώματα με 1% και 5% έλαιο).       | 93 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 19.</b> Μεταβολή των G'&G'' συναρτήσει της γωνιακής συχνότητας για τα 2 υδατικά εναιωρήματα RSnp.   | 95 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 20.</b> Μεταβολή των G'&G'' συναρτήσει της γωνιακής συχνότητας των 3 συστημάτων με συγκέντρωση 3%RSnp (υδατικό εναιώρημα και γαλακτώματα με 1% και 5% έλαιο). | 95 |
| <b>ΓΡΑΦΗΜΑ 21.</b> Μεταβολή των G'&G'' συναρτήσει της γωνιακής συχνότητας των 3 συστημάτων με συγκέντρωση 5%RSnp (υδατικό εναιώρημα και γαλακτώματα με 1% και 5% έλαιο). | 96 |



# 1. ΑΜΥΛΟ

## 1.1. Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ

Το άμυλο και η χρήση του από τους λαούς του κόσμου εντοπίζεται σε βάθος χιλιετιών. Πλήθος ανεπτυγμένων λαών χρησιμοποιούσαν το άμυλο με κάποιο τρόπο στο παρελθόν. Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι χρησιμοποιούσαν το άμυλο σαν συγκολλητική ουσία για πάπυρους και οι αρχαίοι Ρωμαίοι το χρησιμοποιούσαν ως κόλλα και σαν πυκνωτικό για τις σάλτσες τους. Οι αρχαίοι Έλληνες σε ιατρικές πρακτικές και οι Κινέζοι για την παραγωγή χαρτιού. Παρόλα αυτά η χρήση του αμύλου έγινε ευρέως γνωστή στην Ευρώπη περί τον 14ο αιώνα λόγω της χρήσης του στην κλωστοϋφαντουργία και ιδιαίτερα στην ενίσχυση των λινών υφασμάτων ενώ χρησιμοποιούνταν και για την παρασκευή καλλυντικών (Tester & Karkalas, 2001). Αυτή η ευρεία χρήση του αμύλου σε διαφορετικούς τομείς την καθημερινότητας αποτελεί την αποτύπωση της σημαντικότητας, του πλήθους των ιδιοτήτων και της πολυδιάστατης φύσης του σαν υλικό.

## 1.2. ΟΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ

Το άμυλο διαθέτει κάποια χαρακτηριστικά που καθιστούν ιδανική την χρήση του σε διάφορους τομείς της καθημερινή πρακτικής (τρόφιμα, καλλυντικά, προϊόντα υγιεινής, κ.α.) καθώς και στην βιομηχανία (πλαστικά, υγρά εξόρυξης, κ.α.).

Το άμυλο βρίσκεται σε αφθονία, με ευρεία γεωγραφική κατανομή καθιστώντας εύκολη την παραγωγή και χαμηλό το κόστος του. Πρόκειται για ένα βιοδιασπώμενο, ανανεώσιμο βιοπολυμερές και λόγω αυτών των χαρακτηριστικών αποτελεί μια καινοτόμο επιλογή. Μερικά από τα χαρακτηριστικά των χημικών, φυσικών και λειτουργικών ιδιοτήτων του, όπως η ζελατινοποίηση, η ιδιότητα της συγκράτησης νερού, η βελτιστοποίηση λειτουργικών ιδιοτήτων και η ευκολία διάλυσης σε διαλύτες το καθιστούν στο επίκεντρο της ερευνητικής κοινότητας. Επιπλέον, μπορεί να υποβληθεί σε επεξεργασία μέσω παραδοσιακών τεχνικών, όπως προζελατινοποίηση αμύλου με χρήση ξηραντήρα τυμπάνου, μη υδροθερμική τροποποίηση με εκχύλιση ή ανόπτηση αμύλου με χρήση νερού και θερμότητας (Alcázar-Alay & Meireles, 2015) Παρόλα αυτά, η αναδιάταξη, η χαμηλή θερμική σταθερότητα, η υδροφιλικότητα και η ευθραυστότητα του έχουν περιορίσει την ευρεία χρήση του για βιομηχανικές εφαρμογές πολυμερών που απαιτούν προσαρμοσμένες ιδιότητες όπως η μηχανική

αντοχή. Ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα της χρήσης αμύλου στην βιομηχανία είναι το γεγονός πως έναντι άλλων βιοπολυμερών που συλλέγονται ή εξάγονται μέσω της καταστροφής των φυτών, το άμυλο μπορεί να συλλέγεται στις περισσότερες περιπτώσεις χωρίς να καταστρέφεται το φυτό από το οποίο προέρχεται (Ojogbo et al., 2020).

### 1.3. ΟΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ

Οι τομείς της βιομηχανίας που εντοπίζεται η χρήση του αμύλου, σε φυσική ή τροποποιημένη μορφή, είναι πολυάριθμοι, με κυριότερα παραδείγματα την βιομηχανία τροφίμων, φαρμάκων και καλλυντικών, χάρτου και υφασμάτων. Στον παρακάτω Πίνακα 1 όπου παρατίθενται διάφορα είδη βιομηχανιών και η χρήση του αμύλου σε αυτές.

Τα κυριότερα είδη αμύλου που εμφανίζουν ενδιαφέρον για την βιομηχανική τους χρήση προέρχεται από πατάτες, καλαμπόκι, σιτάρι και ταπιόκα και αυτό οφείλεται στις ιδιαιτερότητες τους λόγω των διαφορετικών αναλογιών αμυλόζης/αμυλοπηκτικής καθώς και της σύστασης τους σε άλλα μόρια όπως λιπίδια, πρωτεΐνες και φωσφορικές ομάδες καθώς και στο μέγεθος και την διάμετρο των κόκκων, όπως αυτά διαφαίνονται πιο αναλυτικά στον Πίνακα 2 (Ellis et al., 1998).

Επιπροσθέτως, το άμυλο εκτός από την χρήση του στην βιομηχανία θεωρείται ιδιαίτερα σημαντικό και για την διατροφή του ανθρώπου. Η κατηγορία των υδατανθράκων, στην οποία ανήκει και το άμυλο, αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό μακροθρεπτικών συστατικών που προσλαμβάνουμε από την διατροφή μας και κατά συνέπεια την κύρια πηγή ενέργειας του οργανισμού. Η γλυκόζη δε αποτελεί την βασική πηγή ενέργειας των κυττάρων του ανθρώπινου σώματος και ιδιαίτερα του ανθρώπινου εγκεφάλου. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι και το γεγονός ότι οι άπεπτοι υδατάνθρακες που φτάνουν έως τον αυλό του παχέος εντέρου αποτελούν και πηγή ενέργειας για την εντερική μικροχλωρίδα, δρώντας σαν ποιοτικές ουσίες.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.** Χρήσεις του αμύλου στη βιομηχανία (Ellis et al., 1998).

| <b>ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ</b>     | <b>ΧΡΗΣΗ ΑΜΥΛΟΥ</b>  |
|-----------------------|--|
| Συγκολλητικό          | Συγκολλητική παραγωγή  |
| Αγροχημικά            | Καλύμματα, χρήση σε φυτοφάρμακα, επιστρώσεις σπόρων  |
| Καλλυντικά            | Σκόνες προσώπου και ταλκ   |
| Επιφανειοδραστικά     | Απορρυπαντικά, δομικά, συν-κατασκευαστές, λευκαντικοί παράγοντες και λευκαντικοί ενεργοποιητές |
| Τρόφιμα               | Τροποποιητής ιξώδους, γαλιστικός παράγοντας  |
| Ιατρική               | Υποκατάστατα πλάσματος, συντήρηση οργάνων μεταμόσχευσης, απορροφητικά προϊόντα υγιεινής        |
| Εξόρυξη πετρελαίου    | Τροποποιητής ιξώδους   |
| Χαρτί και σανίδες     | Σύνδεση, μέγεθος, επίστρωση  |
| Φάρμακα               | Αραιωτικά, συνδετικά, "μεταφορά" φαρμάκων  |
| Πλαστικά              | Βιοαποικοδομήσιμα πληρωτικά μέσα (fillers)   |
| Καθαρισμός (πχ νερού) | Κροκιδωτικός παράγοντας  |
| Υφάσματα              | Μέγεθος, φινίρισμα και εκτύπωση, αντοχή στη φωτιά  |

**ΠΙΝΑΚΑΣ 2.** Ιδιότητες κόκκων φυσικού αμύλου (Ellis et al., 1998).

| ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ                      | ΠΑΤΑΤΑ        | ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΣ | ΚΗΡΩΔΗΣ<br>ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΣ | ΣΙΤΟΣ             | ΤΑΠΙΟΚΑ |
|--------------------------------|---------------|------------|-----------------------|-------------------|---------|
| Διάμετρος<br>( $\mu\text{m}$ ) | 5-100         | 3-26       | 3-26                  | 1-40              | 4-35    |
| Λιπίδια (%<br>w/w)             | 0.005         | 0.6        | 0.15                  | 0.8               | 0.1     |
| Πρωτεΐνες (%<br>w/w)           | 0.06          | 0.35       | 0.25                  | 0.4               | 0.1     |
| Φωσφόρος (%<br>w/w)            | 0.08          | 0.02       | 0.01                  | 0.06              | 0.01    |
| Αμυλοπηκτίνη<br>(%)            | 21            | 28         | 0                     | 28                | 17      |
| Μέγιστο<br>ιξώδες              | 3000          | 600        | 800                   | 300               | 1000    |
| Ιξώδες<br>διαλύματος           | Πολύ<br>υψηλό | Μέτριο     | Μέτριο/<br>υψηλό      | Μέτριο/<br>χαμηλό | Υψηλό   |

#### 1.4. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΑΜΥΛΟΥ

Το άμυλο συναντάται στην φύση με τη μορφή κόκκων οι οποίοι συντίθενται από τα φυτά και τα φύκια μέσω του πολυμερισμού γλυκόζης κατά την διάρκεια της φωτοσύνθεσης με στόχο την αποθήκευση ενέργειας που παράγεται (Copeland et al., 2009). Στηριζόμενοι στις λειτουργίες του αμύλου στο φυτικό κύτταρο διακρίνονται 2 κατηγορίες αμύλου, το μεταβατικό (transitory starch) και το αποθηκευτικό άμυλο (storage starch). Το άμυλο που συντίθεται στα φύλλα απευθείας από τους χλωροπλάστες κατά τη διάρκεια της ημέρας αποτελεί το μεταβατικό άμυλο και αποικοδομείται την επόμενη νύχτα για παραγωγή ενέργειας απουσία φωτοσύνθεσης. Το άμυλο που συναντάται σε ιστούς που δεν φωτοσυνθέτουν, όπως σπόροι, μίσχοι, ρίζες ή κόνδυλοι, αποθηκεύεται για μεγαλύτερες περιόδους και θεωρείται αποθηκευτικό άμυλο. Αυτό το άμυλο αποθήκευσης είναι αυτό που χρησιμοποιείται από την βιομηχανία, καταναλώνεται από τον άνθρωπο και αντιπροσωπεύει έως και το 70-80% του ξηρού βάρους σε κόκκους σιταριού και ρίζες cassava (Pfister & Zeeman, 2016).

Η παραγωγή των κόκκων αμύλου φυσικά, από διαδικασίες που ανανεώνονται συνεχώς, το καθιστά ως μια ανανεώσιμη πηγή καθώς κατά την απομόνωση του αμύλου από το εκάστοτε φυτό, αυτό δεν καταστρέφεται με αποτέλεσμα να μπορεί μελλοντικά να ξαναπαράξει άμυλο.

Τα χαρακτηριστικά των κόκκων όπως είναι το σχήμα, η διάμετρος τους, η κατανομή του μεγέθους τους (μία ή δυο κορυφές), η ύπαρξη τους σαν μονάδες ή σύνολα (συσσωματώματα) και η σύστασή τους εξαρτώνται από την πηγή από την οποία προέρχεται το εκάστοτε άμυλο (Tester et al., 2004). Γενικά το μέγεθος ενός κόκκου μπορεί να κυμαίνεται από διάμετρο 1  $\mu\text{m}$  έως 100  $\mu\text{m}$  και το σχήμα του μπορεί να είναι πολυγωνικό, σφαιρικό ή φακοειδές. Παράλληλα, σημαντικές ποσότητες αμύλου στην φύση βρίσκονται σε ρίζες, κονδύλους, μηνίσκους, φρούτα και σπόρους (Copeland et al., 2009).

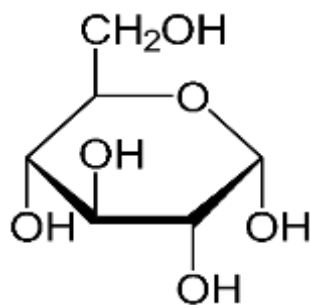
Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται λεπτομερώς τα διαφορετικά χαρακτηριστικά των κόκκων αμύλου ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 3.** Χαρακτηριστικά κόκκων αμύλου από διαφορετικές βοτανικές πηγές (Tester et al., 2004).

| ΑΜΥΛΟ                                  | ΤΥΠΟΣ      | ΣΧΗΜΑ   | ΚΑΤΑΝΟΜΗ  | ΜΕΓΕΘΟΣ (μm)      |
|--|------------|---|-----------|-------------------|
| Κριθάρι                                | Δημητριακό | Φακοειδές<br>(τύπου Α),<br>Σφαιρικό<br>(τύπου Β)    | 2 κορυφές | 15–25<br><br>2–5  |
| Καλαμπόκι<br>(κηρώδες και<br>κανονικό) | Δημητριακό | Σφαιρικό /<br>πολυεδρικό                            | 1 Κορυφή  | 2–30              |
| Καλαμπόκι<br>υψηλής<br>αμυλόζης        | Δημητριακό | Ακανόνιστο  | 1 Κορυφή  | 2-30              |
| Κεχρί                                  | Δημητριακό | Πολύεδρο  | 1 Κορυφή  | 4-12              |
| Βρόμη                                  | Δημητριακό | Πολύεδρο  | 1 Κορυφή  | 3-10/80           |
| Αρακάς                                 | Όσπριο     | Νεφροειδές  | 1 Κορυφή  | 5-10              |
| Πατάτα                                 | Κόνδυλος   | Φακοειδή  | 1 Κορυφή  | 5-100             |
| Ρύζι                                   | Δημητριακό | Πολύεδρο  | 1 Κορυφή  | 3-8/150           |
| Σίκαλη                                 | Δημητριακό | Φακοειδές<br>(τύπου Α)<br><br>Σφαιρικό<br>(τύπου Β) | 2 κορυφές | 10–40<br><br>5–10 |
| Σόργο                                  | Δημητριακό | Σφαιρικό  | 1 Κορυφή  | 5-20              |
| Ταπιόκα                                | Ρίζα       | Σφαιρικό/<br>φακοειδές                              | 1 Κορυφή  | 1-30              |
| Τριτικάλε                              | Δημητριακό | Σφαιρικό  | 1 Κορυφή  | 5-45              |
| Σαγό                                   | Δημητριακό | Οβάλ  | 1 Κορυφή  | 20-40             |
| Σίτος                                  | Δημητριακό | Φακοειδές<br>(τύπου Α)<br><br>Σφαιρικό<br>(τύπου Β) | 2 κορυφές | 15–35<br><br>2–10 |

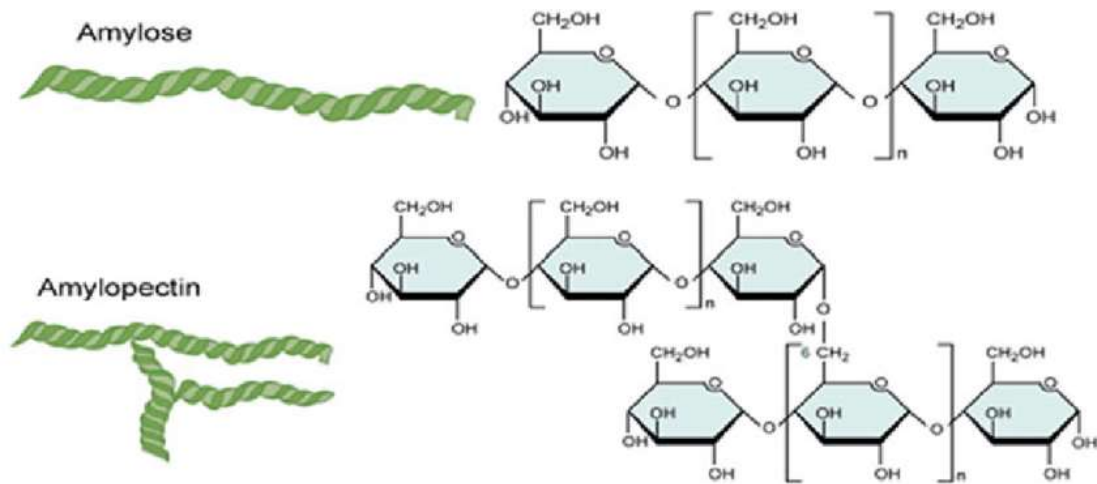
## 1.5. Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ

Το άμυλο μαζί με το γλυκογόνο αποτελεί ένα από τους αποταμιευτικούς ομοπολυσακχαρίτες που συνάττονται στην φύση. Πιο συγκεκριμένα η γλυκόζη που προορίζεται για αποθήκευση με στόχο την μελλοντική της χρήση από τους ιστούς αποθηκεύεται με την μορφή του άμυλου στα φυτά και με την μορφή του γλυκογόνου στα ζώα και τον άνθρωπο. Στα φυτά, το άμυλο συντίθεται και αποθηκεύεται στους αμυλοπλάστες και τους χλωροπλάστες, ενώ ως δομική του μονάδα είναι η γλυκοπυρανόζη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1 (Pfister & Zeeman, 2016).



**ΕΙΚΟΝΑ 1.** Δομή Α-d- γλυκοπυρανόζης

Το άμυλο συναντάται σε δύο μορφές, την αμυλόζη και την αμυλοπηκτίνη. Η αμυλόζη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2, είναι ένα γραμμικό πολυμερές που αποτελείται από μόρια γλυκόζης συνδεδεμένα με α (1-4) γλυκοζιτικούς δεσμούς και στο χώρο σχηματίζει αριστερόστροφη έλικα με 6 μόρια γλυκόζης ανά στροφή. Η αμυλοπηκτίνη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2, αποτελεί ένα διακλαδισμένο πολυμερές που διαθέτει α (1-4) και α (1-6) γλυκοζιτικούς δεσμούς ταυτόχρονα. Αποτελείται από μια κύρια γραμμική αλυσίδα με α (1-4) γλυκοζιτικούς δεσμούς στην οποία κάθε περίπου 30 μόρια γλυκόζης υπάρχει μία διακλάδωση, δηλαδή μία δεύτερη γραμμική αλυσίδα που περιέχει περίπου 20 με 25 μόρια γλυκόζης και α (1-4) γλυκοζιτικούς δεσμούς και συνδέεται με την κυρία αλυσίδα με α (1-6) γλυκοζιτικό δεσμό. Ενδέχεται τόσο οι κυρίες όσο και οι πλάγιες αλυσίδες να έχουν ελικοειδή δομή.

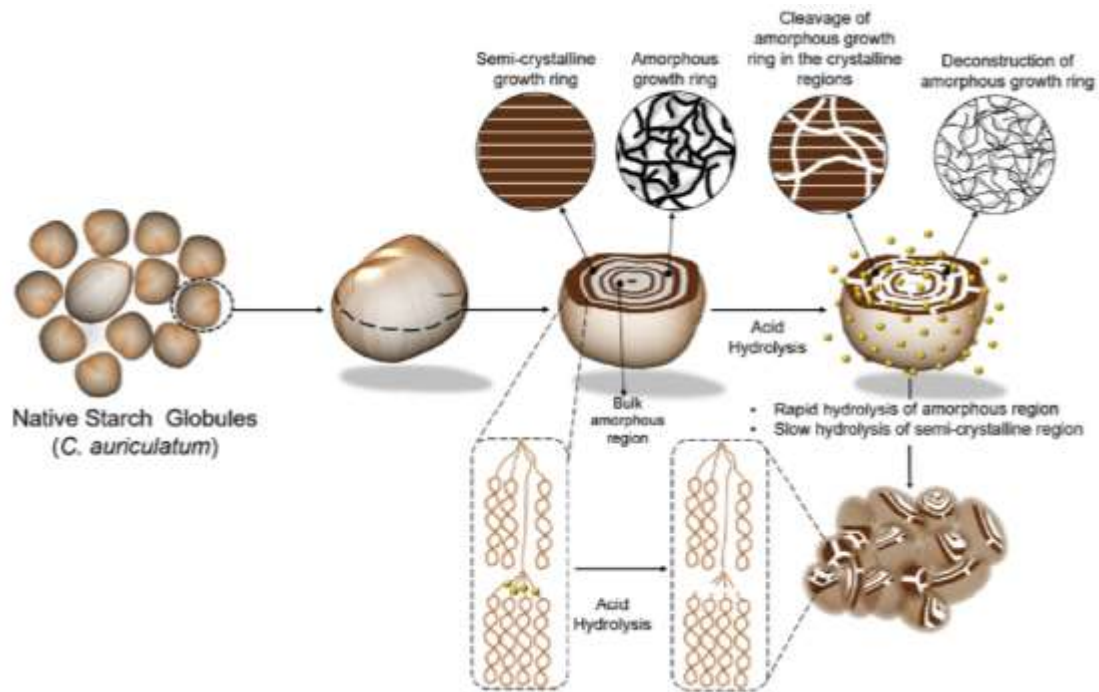


**ΕΙΚΟΝΑ 2.** Αμυλόζη και αμυλοπηκτίνη (Sanyang et al., 2017)

Η αμυλόζη θεωρείται πιο μικρό μόριο με χαμηλότερο μοριακό βάρος, της τάξης λιγότερο από 100.000 Da σε αντίθεση με την αμυλοπηκτίνη όπου αποτελεί μόριο με πολύ μεγαλύτερο μοριακό βάρος της τάξης των 50 έως και 500 εκατομμυρίων Da.

Στην φύση το άμυλο συναντάται με τη μορφή κόκκων, οι οποίοι είναι αδιάλυτοι σε κρύο νερό καθώς τα πολικά μόρια του νερού δεν μπορούν να σπάσουν τους δεσμούς υδρογόνου που είναι σχηματισμένοι μεταξύ των αλυσίδων του πολυσακχαρίτη (Eliasson, A. C., & Gudmundsson, 1996; Mishra & Rai, 2006). Κάθε κόκκος αμύλου αποτελείται από ένα κέντρο που ονομάζεται hilum και επεκτείνεται με την συνεχή εναπόθεση ομόκεντρων δακτυλίων ανάπτυξης από το εσωτερικό προς το εξωτερικό του κόκκου (growth rings), με πάχος από 100 έως 400 nm, και μοιάζουν με τις φλούδες του κρεμμυδιού (Kim et al., 2015). Οι ομόκεντροι δακτύλιοι σχηματίζονται από αλυσίδες αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης με την χρήση του ενζύμου συνθετάση του αμύλου. Τα μόρια αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης δημιουργούν άμορφες αλλά και κρυσταλλικές περιοχές με αποτέλεσμα ο κόκκος συνολικά να αποτελεί ένα ημικρυσταλλικό περιβάλλον. Οι κρυσταλλικές δομές αποτελούνται από μόρια αμυλοπηκτίνης ενώ οι άμορφες περιοχές αποτελούνται από μόρια αμυλόζης και μη κρυσταλλικές περιοχές αμυλοπηκτίνης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.





**ΕΙΚΟΝΑ 3.** Οξίνη υδρόλυση φυσικού αμύλου που δείχνει τη διάσπαση των συστατικών: άμορφο και κρυσταλλικό αναπτυξιακό δαχτυλίδι (Ojogbo et al., 2020).

Οι κόκκοι του αμύλου συναντώνται σε διάφορα μεγέθη (διάμετρος 1 έως 100  $\mu\text{m}$ ) και σχήματα (πολυγωνικό, σφαιρικό, φακοειδές). Επιπροσθετως ποικίλουν και ως προς το περιεχόμενο, τη δομή αλλά και την οργάνωση των μορίων αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης, τις διακλαδώσεις των μορίων της αμυλοπηκτίνης και τον βαθμό κρυσταλλικότητας τους (Copeland et al., 2009).

Ένας κόκκος αμύλου, εκτός από αμυλόζη και αμυλοπηκτίνη, περιέχει και μικρές ποσότητες λιπιδίων, μεταλλικών ιχνοστοιχείων και φωσφόρο με τη μορφή φωσφορικών αλάτων. Τα λιπίδια που βρίσκονται στην επιφάνεια των κόκκων αποτελούνται κυρίως από τριγλυκερίδια ενώ σε μικρότερες ποσότητες από λιπαρά οξέα, γλυκολιπίδια και φωσφολιπίδια τα οποία μπορούν να εκχυλιστούν με διαιθυλεθέρα. Τα λιπίδια που βρίσκονται στο εσωτερικό των κόκκων του αμύλου είναι κυρίως μόνο-ακυλο λιπίδια και μπορούν να εκχειλισθούν με διάλυμα αλκοόλης εν θερμώ (Copeland et al., 2009). Τα λιπίδια αυτά, στο σύνολο τους, μπορούν να βρίσκονται και σε ελεύθερη κατάσταση ενωμένα με ιοντικούς δεσμούς, δεσμούς υδρογόνου με υδροξυλομάδες ή συνδεδεμένα με τη μορφή συσσωματωμάτων που εμπεριέχουν αμυλόζη (Tester et al., 2004). Φαίνεται πως η περιεκτικότητα λιπιδίων των κόκκων του αμύλου συσχετίζεται με την περιεκτικότητά τους σε αμυλόζη. Όσο μεγαλύτερο το ποσοστό της αμυλόζης, τόσο υψηλότερα και τα ποσοστά των λιπιδίων

(Copeland et al., 2009; Ratnayake & Jackson, 2008; Δημόπουλος & Αντωνοπούλου, 2009).

## 1.6. Η ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΚΟΚΚΟΥ

Ιδιαίτερη σημασία για τις ιδιότητες των κόκκων του αμύλου αποτελεί το ημικρυσταλλικό περιβάλλον που σχηματίζεται λόγω της ύπαρξης αμυλόζης και αμυλοπηκτίνη.

Οι ομόκεντροι δακτύλιοι ανάπτυξης περιέχουν εναλλασσόμενες κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές και έτσι το σχηματιζόμενο ημικρυσταλλικό περιβάλλον χαρακτηρίζεται από ένα εύρος βαθμού κρυσταλλικότητας που κυμαίνεται μεταξύ του 15% για άμυλα υψηλής αμυλόζης έως και 45 με 50% για κηρώδη άμυλα αυξημένης περιεκτικότητας σε αμυλοπηκτίνη (Kim et al., 2015). Φαίνεται πως οι αλυσίδες της αμυλοπηκτίνης είναι εκείνες που παίζουν σημαντικότερο ρόλο στον σχηματισμό κρυσταλλικών περιοχών (Kim et al., 2015). Αλυσίδες αμυλοπηκτίνης με περισσότερα από 10 μόρια γλυκόζης οργανώνονται σε διπλές έλικες και η καλή αυτή οργάνωση στον χώρο συντελεί την κρυσταλλική δομή του κόκκου. Η αμυλόζη φαίνεται πως παρεμποδίζει τον σχηματισμό των κρυσταλλικών δομών της αμυλοπηκτίνης (Copeland et al., 2009). Παρόλα αυτά, η αμυλόζη είναι εκείνη στην οποία ευθύνεται η κρυσταλλικότητα του κόκκου στην περίπτωση αμύλου υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη, καθώς μπορεί και εκείνη να σχηματίζει διπλές έλικες (Tester et al., 2004).

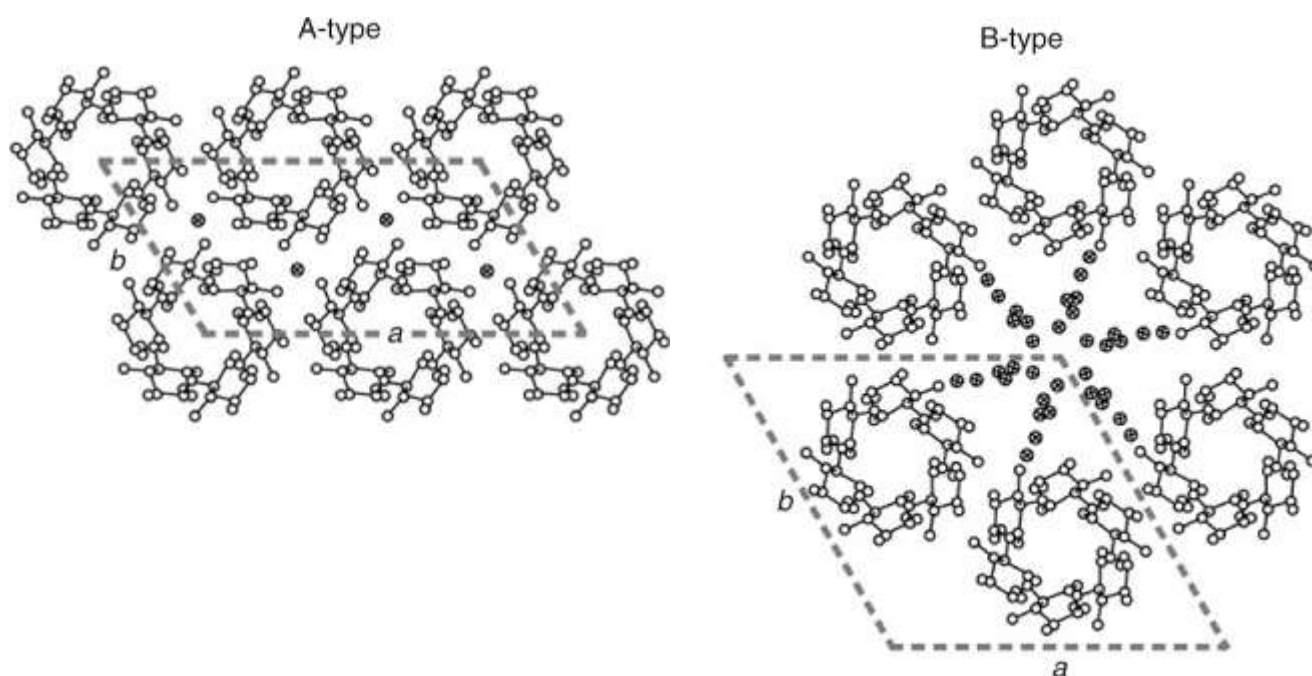
Στηριζόμενοι στην μέθοδο της περιθλασιομετρίας ακτίνων X (X-ray diffraction, XRD), το άμυλο μπορεί να κατηγοριοποιηθεί με βάση την κρυσταλλικότητα του σε 3 βασικές κατηγορίες, την A, B και C όπως φαίνεται στις Εικόνες 4 και 5. Τα μοτίβα περίθλασης των ακτίνων X για τα διαφορετικά είδη κρυσταλλικότητας παρουσιάζονται στην Εικόνα 6. Το μοτίβο κρυσταλλικότητας τύπου A είναι χαρακτηριστικό για άμυλα που προέρχονται από δημητριακά, το τύπου B για άμυλα από κονδύλους και πλούσια σε αμυλόζη ενώ το τύπου C για άμυλα ψυχανθών και δημητριακών που καλλιεργούνται σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και ενυδάτωσης (Poza et al., 2018). Παραδείγματα από κάθε κατηγορία παρατίθενται στον Πίνακα 4.

Στον τύπο A έξι διπλές έλικες αμυλοπηκτίνης πακετάρονται αντιπαράλληλα σχηματίζοντας ένα εξάγωνο, στο κέντρο του οποίου τοποθετείται μία επιπλέον διπλή έλικα, κάνοντας την δομή αυτή πιο πυκνή και συμπαγή. Ανάμεσα τους μπορούν να

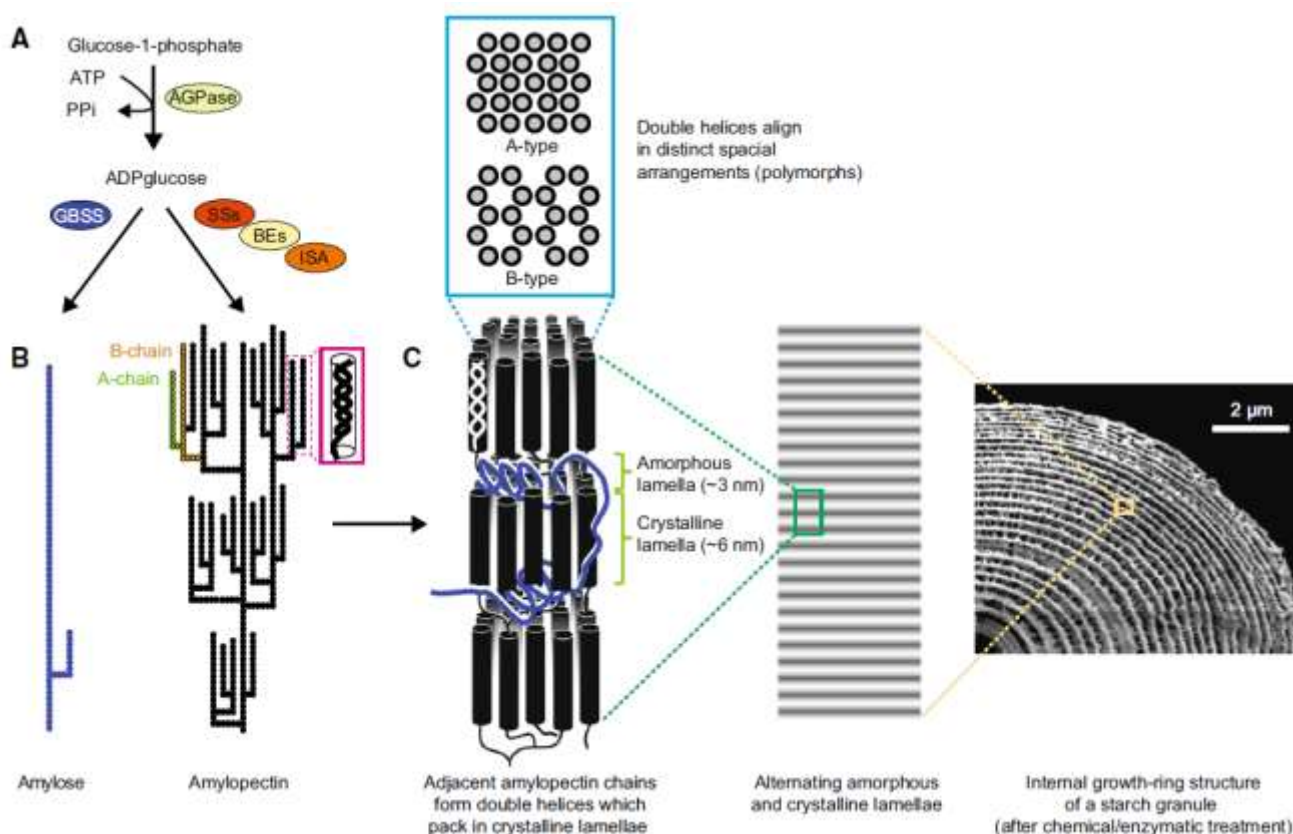
χωρέσουν 8 μόρια νερού ανά στροφή (στο επίπεδο χώρο που σχηματίζει μια στροφή της έλικας). Η αμυλοπηκτίνη έχει συνήθως μήκος 23 με 29 μόρια γλυκόζης. Ο σχηματισμός της εξωτερικής διπλής έλικας οφείλεται σε δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των ομάδων υδροξυλίου των αλυσίδων της γλυκόζης. Παρουσία αμυλόζης, οι γραμμικές αλυσίδες της πακετάρονται σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου με τις εξωτερικές γραμμικές αλυσίδες αμυλοπηκτίνη. Άμυλο τύπου Α συναντάμε συχνά σε άμυλο προερχόμενο από δημητριακά (Sajilata et al., 2006).

Στον τύπο Β, η μοναδική διαφορά είναι πως αντί για την κεντρική έλικα εντός του εξάγωνου που σχηματίζουν οι διπλές έλικες αμυλοπηκτίνης υπάρχουν μόνο μόρια νερού, 36 ανά στροφή. Η αμυλοπηκτίνη έχει μήκος 33 έως 44 μόρια γλυκόζης ενώ το άμυλο αυτό συναντάται κυρίως στην άγουρη μπανάνα και την πατάτα (Sajilata et al., 2006).

Τέλος ο τύπος C αποτελεί έναν συνδυασμό του τύπου Α και Β, με την αμυλοπηκτίνη να έχει μήκος από 26 έως 29 μόρια γλυκόζης και παρατηρείται σε άμυλα που προέρχονται από μπιζέλια και φασόλια (Sajilata et al., 2006).



**ΕΙΚΟΝΑ 4.** Κρυσταλλική διάταξη σε αμυλόζη τύπου Α και Β.

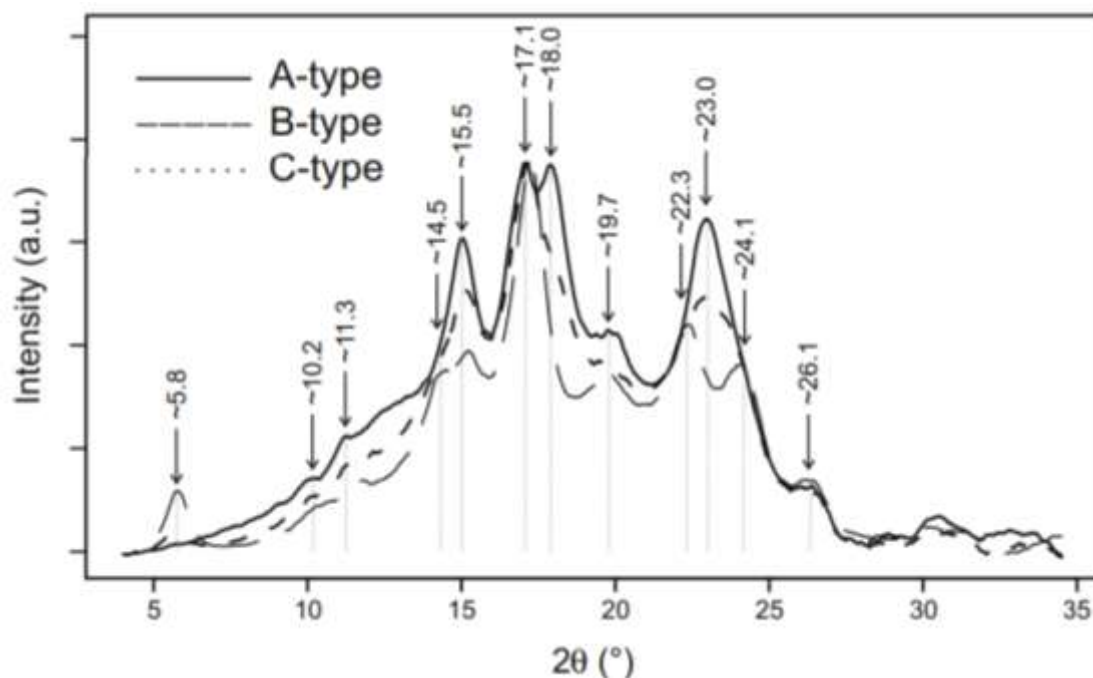


**ΕΙΚΟΝΑ 5.** Η δομή και η βιοσύνθεση του αμύλου (Pfister & Zeeman, 2016).

- A. επισκόπηση του πυρήνα βιοσύνθεσης αμύλου. Πυροφωσφορυλάση *ADPglucose* (*AGPase*) παράγει *ADPglucose*, το υπόστρωμα των συνθέσεων αμύλου (*SS*). Η συνθάση αμύλου που δεσμεύεται με κόκκους (*GBSS*) συνθέτει αμυλόζη, ενώ διαλυτές *SS*, διακλαδιστικά ένζυμα (*BE*) και τύπου ισοαμυλάσης το ένζυμο αποσύνθεσης (*ISA*) συνθέτει συλλογικά την αμυλοπηκτίνη. B
- B. Μοριακή δομή αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης (σύμφωνα με το μοντέλο συμπλέγματος), που δείχνει το μοτίβο διακλάδωσης και το σχηματισμό του δευτερογενείς δομές. Οι γεμισμένοι, ενωμένοι κύκλοι αντιπροσωπεύουν το άτομο υπολείμματα γλυκοζυλίου.
- C. Ευθυγράμμιση διπλής αμυλοπηκτίνης υψηλής τάξης έλικες. Κάθε δακτύλιος ανάπτυξης (δεξιά) έχει πάχος περίπου. 200-400 nm

**ΠΙΝΑΚΑΣ 4.** Παραδείγματα αμύλου ανά κατηγορίες κρυσταλλικότητας.

| Κρυσταλλικότητα τύπου A        | Κρυσταλλικότητα τύπου B | Κρυσταλλικότητα τύπου C |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Αραβόσιτος                     | Υψηλής αμυλόζης         | Ρίζα Λωτού              |
| Κηρώδης αραβόσιτος             | Πατάτα                  | Πράσινη Μπανάνα         |
| Ρύζι                           |                         | Νεροκάστανο             |
| Κηρώδες ρύζι                   |                         |                         |
| Σιτάρι                         |                         |                         |
| Κριθάρι                        |                         |                         |
| Κηρώδης αμάραντος              |                         |                         |
| Cattail millet (είδος κεχριού) |                         |                         |
| Ταπιόκα                        |                         |                         |



**ΕΙΚΟΝΑ 6.** Μοτίβα περίθλασης των ακτίνων X για άμυλα κρυσταλλικότητας τύπου A, B και C (Pozo et al., 2018).

## 1.7. ΖΕΛΑΤΙΝΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ

Όπως αναφέρθηκε οι κόκκοι του φυσικού αμύλου είναι αδιάλυτοι σε κρύο νερό και μόνο όταν θερμαίνονται σε υδατικό περιβάλλον, η χαρακτηριστική ημικρυσταλλική τους δομή διαταράσσεται ή εξαφανίζεται με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα διάλυμά με υψηλό ιξώδες. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται ζελατινοποίηση και

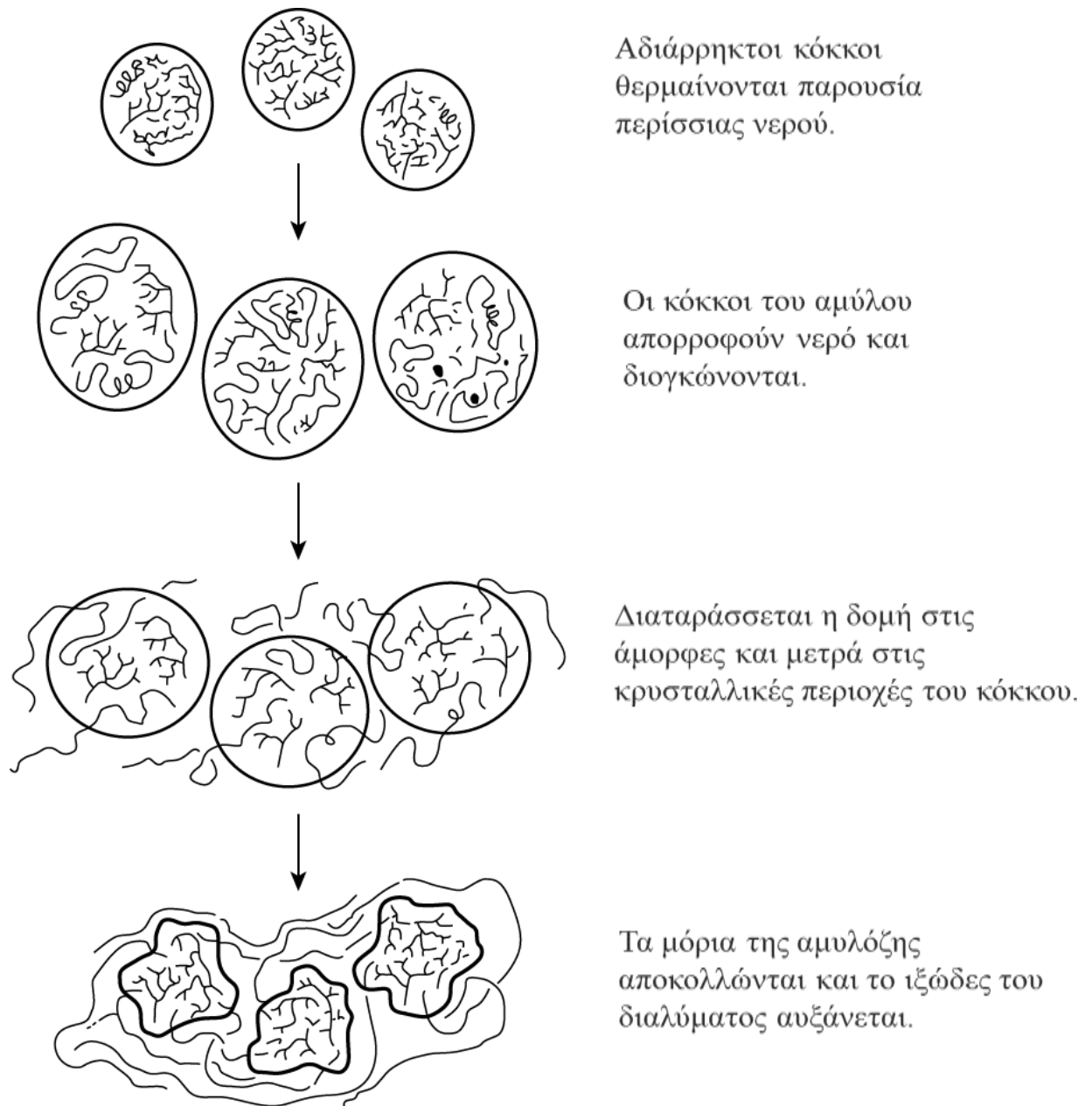
ουσιαστικά περιγράφει την μετατροπή του αμύλου από την οργανωμένη σε μία άκρως “ανοργάνωτη” μορφή (Ai & Jane, 2015; Lund & Lorenz, 2009; Ratnayake & Jackson, 2008).

Η ζελατινοποίηση είναι μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες του αμύλου, μια μη αντιστρεπτή μεταβολή, όπου αρχικά οι κόκκοι του αμύλου απορροφούν νερό και διογκώνονται. Στη συνέχεια το νερό εισέρχεται στις άμορφες περιοχές των δακτυλίων ανάπτυξης και μετέπειτα από ένα συγκεκριμένο βαθμό διόγκωσης ξεκίνα να διαταράσσεται και η δομή στις κρυσταλλικές περιοχές του κόκκου. Για την πλήρη ζελατινοποίηση η ελάχιστη αναλογία μορίων νερού προς άνυδρη μονάδα γλυκόζης που απαιτείται είναι 14:1 (Wang et al., 1990). Η ενέργεια που παρέχεται από τη θέρμανση είναι ικανή να σπάσει τους δεσμούς που ενώνουν τα μόρια του αμύλου μεταξύ τους. Τα μόρια της αμυλόζης ξεκινούν να αποκολλώνται από τον κόκκο κατά την ανάδευση και έτσι το ιξώδες του διαλύματος αυξάνεται. Το μέγιστο ιξώδες επιτυγχάνεται στο σημείο όπου οι κόκκοι έχουν διογκωθεί πλήρως χωρίς όμως να έχουν διαρρηχθεί καθόλου. Όσο αυξάνεται η ενυδάτωση του κόκκου, τμήματα αυτού καθώς και μεμονωμένα μόρια αμύλου διασπείρονται στο νερό με αποτέλεσμα το ιξώδες να μειώνεται. Τα στάδια της ζελατινοποίησης παρουσιάζονται συνοπτικά και στην Εικόνα 7.

Η θερμοκρασία ζελατινοποίηση των περισσότερων φυσικών άμυλων κυμαίνεται μεταξύ των 60 °C και 80 °C (Copeland et al., 2009; Lai & Kokini, 1991) ενώ παρατηρείται και μια θετική συσχέτιση μεταξύ της θερμοκρασίας ζελατινοποίησής και του μήκους των διακλαδισμένων αλυσίδων αμυλοπηκτίνης (Ai & Jane, 2015).

Παράλληλα έχει εντοπιστεί πως άμυλα υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη μπορεί να διαθέτουν θερμοκρασίες ζελατινοποίησης ανώτερες των 100 °C , έως και 120 °C με 135 °C. Αυτό φαίνεται να οφείλεται στην παρουσία των κρυσταλλιτών αμυλόζης διπλής έλικας της (Ai & Jane, 2015; H. Jiang et al., 2010).

Ενδεικτικές θερμοκρασίες ζελατινοποίηση διαφορετικών ειδών αμύλου παρουσιάζονται στο Πίνακα 5 που ακολουθεί.



**ΕΙΚΟΝΑ 7.** Μηχανισμός ζελατινοποίησης αμύλου (REMSSEN & CLARK, 1978).

**ΠΙΝΑΚΑΣ 5.** Θερμοκρασίες ζελατινοποίησης (Tg) διάφορων ειδών αμύλου (Ai & Jane, 2015).

| Πηγή                | Θερμοκρασία ζελατινοποίησης (Tg) |
|---------------------|----------------------------------|
| Αραβόσιτος          | 74.9 ± 0.6                       |
| Κηρώδης αραβόσιτος  | 74.6 ± 0.4                       |
| Ρύζι                | 80.2 ± 0.0                       |
| Σιτάρι              | 66.2 ± 0.3                       |
| Κριθάρι             | 62.9 ± 0.1                       |
| Ταπιόκα             | 74.4 ± 0.1                       |
| Πατάτα              | 67.7 ± 0.1                       |
| Πράσινη Μπανάνα     | 76.1 ± 0.4                       |
| Υψηλής αμυλόζης V   | 112.6 ± 1.2                      |
| Υψηλής αμυλόζης VII | 129.4 ± 2.0                      |

Εάν μετά την θέρμανση, το διάλυμα ψυχθεί τότε τα μόρια του αμύλου μπορούν να οργανωθούν ξανά σε ημικρυσταλλική δομή η οποία όμως διαφέρει από την αρχική δομή που είχε ο φυσικός κόκκος. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται αναδιάταξη (retrogradation) του αμύλου.

Η ζελατινοποίηση είναι μία διαδικασία η οποία επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως ο χρόνος και η θερμοκρασία θέρμανσης, ο βαθμός διόγκωσης των κόκκων, η περιεκτικότητα του διαλύματος σε άμυλο και σε νερό, το είδος του αμύλου που χρησιμοποιείται, ο ρυθμός ανάδευσης κ.α.

Η διαδικασία που περιεγράφηκε παραπάνω αποτελεί την θερμική ζελατινοποίηση. Υπάρχει και η ψυχρή ζελατινοποίηση (cold gelatinization) με διαλυτές, η οποία όμως δεν θεωρείται κατάλληλη για τρόφιμα (Romero-Bastida et al., 2005).

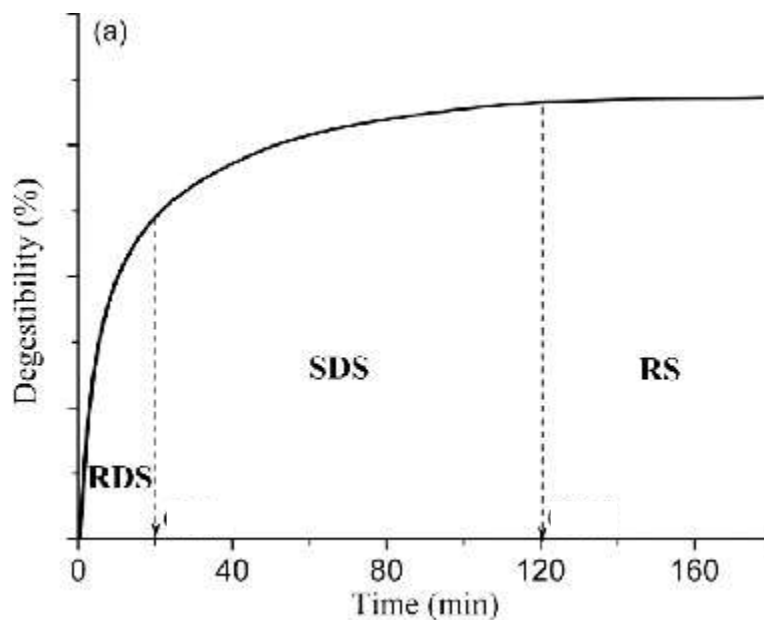
## 1.8. ΑΝΘΕΚΤΙΚΟ ΑΜΥΛΟ

Η αξία του αμύλου σαν συστατικό της διατροφής εξαρτάται από τον βαθμό στον οποίο αυτό πέπτεται και απορροφάται στον εντερικό αυλό και με βάση αυτά τα 2 χαρακτηριστικά μπορεί να καταταχθεί στις εξής 3 βασικές κατηγορίες (H. N. Englyst & Hudson, 1996; K. N. Englyst & Englyst, 2005), όπως αποτυπώνεται και στο Γράφημα 1 :



1. Ταχέως εύπεπτο άμυλο (Rapidly digestible starch, RDS): ως RDS ορίζεται κυρίως το άμορφο και διασκορπισμένο άμυλο, το οποίο εντοπίζεται σε μεγάλες ποσότητες σε αμυλούχα τρόφιμα όπως ψωμί ή πατάτες. Προσδιορίζεται με χημική μέθοδο ως το άμυλο, που πέπτεται ενζυμικά σε μόρια γλυκόζης εντός 20 λεπτών, άρα πέπτεται πλήρως και στο λεπτό έντερο.
2. Αργά εύπεπτο άμυλο (Slowly digestible starch, SDS): Το SDS διασπάται με αργότερο ρυθμό πλήρως στο λεπτό έντερο. Σε αυτή τη κατηγορία συμπεριλαμβάνονται φυσικά άμορφες δομές άμυλου και ακατέργαστο άμυλο με κρυσταλλική δομή τύπου A και τύπου C, όπως δημητριακά και άμυλο τύπου B, σε μορφή κόκκων. Το SDS διασπάται σε μόρια γλυκόζης μετά από επιπλέον 100 λεπτά ενζυμικής πέψης.
3. Ανθεκτικό άμυλο (Resistant starch, RS): Το RS είναι το άμυλο που δεν υφίσταται χημική διάσπαση μετά από 120 λεπτά επώασης παρουσία ενζύμων. Ο όρος χρησιμοποιήθηκε αρχικά για να περιγράψει εάν μικρό κλάσμα αμύλου που ήταν ανθεκτικό στην υδρόλυση in vitro παρουσία αμυλάσης και πουλουλανάσης (H. N. Englyst & Hudson, 1996). Παρόλαυτα η μικρογλωρίδα του παχέος εντέρου, είναι σε θέση να ζυμώσει περισσότερο ή λιγότερο το άπεπτο άμυλο που φτάνει ως εκεί, Ως RS υπολογίζουμε πλέον το τμήμα του διαιτητικού αμύλου, το οποίο διαφεύγει της πέψης στο λεπτό έντερο και υπολογίζεται από τη διαφορά του συνολικού αμύλου (Total starch, TS) και του αθροίσματος των RDS και SDS, όπως περιγράφεται από την εξίσωση (1).

$$RS = TS - (RDS + SDS) \quad (1)$$



**ΓΡΑΦΗΜΑ 1.** Σχέση ικανότητας πέψης και χρόνου και κατάταξη αμύλων με βάση τον Englyst (Miao et al., 2015).

Η περιεκτικότητα ενός τροφίμου σε ανθεκτικό άμυλο επηρεάζεται από την αναλογία αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης, καθώς η αμυλόζη λόγω της ικανότητας της να σχηματίζει σύμπλοκα με λιπίδια αντιστέκεται στην ενζυμική πέψη, σε αντίθεση με την αμυλοπηκτίνη που πέπτεται γρηγορότερα. Επίσης το περιεχόμενο ανθεκτικό άμυλο στα τρόφιμα επηρεάζεται από τον τρόπο επεξεργασίας του φαγητού, τη βοτανική πηγή αμύλου και φυσικές ή χημικές τροποποιήσεις (Lu et al., 2020). Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται οι ποσότητες ανθεκτικού αμύλου που περιέχονται σε τρόφιμα, ανάλογα την πηγή και την επεξεργασία που έχουν υποστεί (Landon, 2012).

**ΠΙΝΑΚΑΣ 6.** Ποσότητα ανθεκτικού αμύλου ανά 100 g τροφίμου (Landon, 2012).

| <b>Τρόφιμα</b>                                | <b>Ποσότητα RS / 100 g τροφίμου</b> |
|---|-------------------------------------|
| Λευκό ψωμί                                    | 0.9                                 |
| Ψωμί ολικής άλεσης                            | 1.2                                 |
| Δημητριακά πρωινού                            | 1.12                                |
| Δημητριακά καλαμποκιού                        | 3.2                                 |
| Ζυμαρικά (μαγειρεμένα)                        | 1.1                                 |
| Ζυμαρικά ολικής άλεσης<br>(μαγειρεμένα)       | 1.4                                 |
| Μπανάνα ώριμη                                 | 1.23                                |
| Μπανάνα πράσινη                               | 8.5                                 |
| Φακές (μαγειρεμένες)                          | 3.4                                 |
| Πράσινα φασόλια                               | 0.14                                |
| Γλυκοπατάτα                                   | 0.08                                |
| Ζεστή πατάτα (βραστή, πουρές, στον<br>φούρνο) | 0.59                                |
| Κρύα μαγειρεμένη πατάτα                       | 0.63                                |

Με την σειρά του το ανθεκτικό άμυλο κατατάσσεται σε 5 υποκατηγορίες, ως εξής (Lockyer & Nugent, 2017; Sajilata et al., 2006):

- RS1 ως το άμυλο που είναι ανθεκτικό επειδή είναι φυσικά σε απρόσιτη μορφή και είναι σταθερό σε θερμοκρασίες που αφορούν κοινές εργασίες μαγειρέματος και αυτό επιτρέπει τη χρήση του ως συστατικό σε μεγάλη ποικιλία συμβατικών τροφίμων.
- RS2 ως το άμυλο που βρίσκεται σε μια συγκεκριμένη κοκκώδη μορφή , σφιχτά πακεταρισμένο σε ακτινικό μοτίβο και σχετικά αφυδατωμένο. Αυτή η δομή περιορίζει την προσβασιμότητα των πεπτικών ενζύμων, διαφόρων αμυλασών και εξηγεί την ανθεκτική φύση του RS2, όπως το μη ζελατινοποιημένο άμυλο. Στη διατροφή, το ακατέργαστο άμυλο καταναλώνεται σε τρόφιμα όπως η μπανάνα και η πατάτα καθώς και άμυλα υψηλής περιεκτικότητάς σε αμυλόζη όπως το δείγμα αμύλου που χρησιμοποιούμε στην μελέτη αυτή για παρασκευή γαλακτωμάτων.

Η αντίσταση του RS2 στην πέψη οφείλεται στην κρυσταλλική δομή του, η οποία κατατάσσεται σε τύπου B ή C (Alsaffar, 2011).

Τα RS1 και RS2 αντιπροσωπεύουν υπολείμματα μορφών αμύλου, τα οποία αφομοιώνονται πολύ αργά αλλά όχι ολοκληρωτικά στο λεπτό έντερο.

- RS3 ως το πιο ανθεκτικό κλάσμα αμύλου και αποτελεί κυρίως αναδιατεταγμένες μορφές αμυλόζης που σχηματίστηκαν κατά την ψύξη ζελατινοποιημένου αμύλου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν, τα περισσότερα τρόφιμα που έχουν επεξεργαστεί με θέρμανση παρουσία υγρασίας.
- RS4 ως το ανθεκτικό άμυλο όπου διαθέτει νέους χημικούς δεσμούς στο μόριο του εκτός των  $\alpha$ -(1-4) και  $\alpha$ -(1-6).
- RS5 ως ανθεκτικό άμυλο που αποτελείται από σύμπλοκα αμυλόζης -λιπιδίων. Ο σχηματισμός τους γίνεται κυρίως με άμυλα υψηλής αμυλόζης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας τροφίμων.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.** Ταξινόμηση τύπων ανθεκτικού αμύλου (RS), πηγών τροφίμων και παραγόντων που επηρεάζουν την αντοχή τους στην πέψη από το παχύ έντερο (Nugent, 2005).

| <b>Τύπος</b> | <b>Περιγραφή</b>  | <b>Πηγές τροφίμων</b>  | <b>Η αντίσταση ελαχιστοποιείται κατά</b> |
|--------------|---|--|--|
| <b>RS</b>    |   |  |  |
| RS1          | Φυσικά προστατευμένος κόκκος  | Δημητριακά και σπόροι ολικής ή μερική άλεσης, όσπρια   | Άλεση και μάζημα                         |
| RS2          | Μη ζελατινοποιημένοι ανθεκτικοί κόκκοι με κρυσταλλικότητα τύπου Β, υδρολύονται αργά από α-αμυλάση | Ωμές πατάτες, πράσινες μπανάνες, κάποια όσπρια, καλαμπόκι υψηλής αμυλόζης  | Επεξεργασία τροφίμων και μαγείρεμα       |
| RS3          | Αναδιατεταγμένο άμυλο   | Μαγειρεμένες και κρυωμένες πατάτες, ψωμί, κορν φλέικς, τρόφιμα με επαναλαμβανόμενη θερμική επεξεργασία παρουσία υγρασίας | Επεξεργασία τροφίμων                     |
| RS4          | Χημικώς τροποποιημένα άμυλα λόγω διασταυρούμενης σύνδεσης με χημικά αντιδραστήρια                 | Τρόφιμα στα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί τροποποιημένα άμυλα (για παράδειγμα, ψωμιά, κέικ)                                 | Λιγότερο ευαίσθητο στην πέψη in vitro    |
| RS5          | Σύμπλοκα αμυλόζης - λιπιδίων  | Τροφές με υψηλή αμυλόζη  | Δεν πέπτεται από τη β-αμυλάση            |

## 1.9. ΤΑ ΟΦΕΛΗ ΤΟΥ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΥ ΑΜΥΛΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Το ανθεκτικό άμυλο αποτελεί ένα πολύ σημαντικό συστατικό στην διατροφή του ανθρώπου καθώς επιδρά πολυδιάστατα στον ανθρώπινο οργανισμό. Πιο χαρακτηριστικά, ανήκει διατροφικά στην ευρύτερη κατηγορία των φυτικών ινών με αποτέλεσμα να επιδρά στην γλυκαιμική απόκριση των τροφίμων αλλά και στην εύρυθμη λειτουργία του πεπτικού συστήματος (Lockyer & Nugent, 2017).

Η υδρόλυση του από τα πεπτικά ένζυμα απαιτεί γενικά μεγαλύτερο χρόνο από το απλό άμυλο, με αποτέλεσμα να απελευθερώνεται στην κυκλοφορία γλυκόζη με

αργότερο ρυθμό (Raben et al., 1994). Αυτό το γεγονός οδηγεί σε σταδιακή αύξηση των επιπέδων σακχάρου στο αίμα και αναδεικνύει την λειτουργική αξία του ανθεκτικού αμύλου για τα άτομα με Σακχαρώδη Διαβήτη (Birt et al., 2013). Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια Τροφίμων, στο άρθρο 13 του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1924/2006 υπάρχει επικυρωμένος ισχυρισμός υγείας που αφορά την αντικατάσταση μέρους του συνολικού αμύλου σε τρόφιμα με ανθεκτικό άμυλο τύπου Π, από άμυλο αραβόσιτου υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη, και την άμεση συσχέτιση του με την μειωμένη γλυκαιμική απόκριση χωρίς την ταυτόχρονη αύξηση της ινσουλίνης του αίματος (EFSA, 2011). Αξίζει επιπλέον να σημειωθεί πως η ενεργειακή αξία του RS κυμαίνεται μεταξύ 2-3 θερμίδων (8-12 kJ/g), ενώ η ενέργεια του αλευριού είναι 4 θερμίδες (16 kJ/g). Πλήθος ερευνών έχουν δείξει πως η κατανάλωση συνολικά φυτικών ινών σχετίζεται με μείωση του σωματικού βάρους και των επιπέδων λίπους στο σώμα (Slavin, 2005). Το USDA και το Υπουργείο Υγείας των Ηνωμένων Πολιτειών όρισε το 2020 στις αναθεωρημένες οδηγίες του περί σωστής διατροφής, συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη φυτικών ινών σε ποσότητα 34 g για άνδρες και 28 g για γυναίκες ηλικίας 19-30 ετών, ενώ η EFSA σε αναθεωρημένη δημοσίευση της το 2019 ορίζει την προτεινόμενη πρόσληψη φυτικών ινών στα 25 g ημερησίως ανεξαρτήτως φύλου (Authority, 2019; U.S. Department of Agriculture & U.S. Department of Health and Human Services, 2020).

Το RS φαίνεται από μελέτες πως συμβάλει στην μείωση των επιπέδων της χοληστερόλης σε όλα τα κλάσματα λιποπρωτεϊνών, καθώς επηρεάζει των μεταβολισμός τους (Purwaningsih & Nuryanti, 2019; Raigond et al., 2015). Μια ακόμα λειτουργική δράση του RS είναι πως μπορεί να βελτιώσει την υγεία του παχέος εντέρου και κατεπέκταση τη διαδικασία της πέψης. Το RS μπορεί να αποτελέσει τροφή για τους μικροοργανισμούς που αποτελούν το εντερικό μικροβίωμα (πρεβιοτική δράση). Ο μεταβολισμός του στο παχύ έντερο από τα μπιφιντοβακτήρια και τους λακτοβάκιλλους της εντερικής μικροχλωρίδας οδηγεί στην παραγωγή λιπαρών οξέων βραχείας αλύσου (Short-chain fatty acids, SCFA) και ιδιαίτερα οξικό, προπιονικό και βουτυρικό οξύ, με αποτέλεσμα να μειώνεται το pH του εντέρου αυλού και να καταστέλλει το αύξηση των παθογόνων μικροοργανισμών, αυξάνοντας την ανταγωνιστικότητα στη διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών (Ashraf et al., 2012; Birt et al., 2013). Το βουτυρικό οξύ φαίνεται να έχει αντιφλεγμονώδεις και αντικαρκινογόνες δράσεις, προλαμβάνοντάς διάφορα είδη καρκίνου όπως τον καρκίνο του παχέος εντέρου (Toscani et al., 1988). Τέλος, οι

φυτικές ίνες στο σύνολο τους αυξάνουν τον όγκο των κοπράνων στον εντερικό σωλήνα, κατί που αυξάνει την κινητικότητα του εντέρου και μειώνει την ατροφία του επιθήλιου.

#### 1.10. ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΝΘΕΚΤΙΝΟΥ ΑΜΥΛΟΥ

Το RS αποτελεί ένα μόριο, το οποίο διαθέτει ένα πλήθος φυσικοχημικών χαρακτηριστικών ιδιαίτερα επιθυμητών για την βιομηχανία τροφίμων. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα του RS συναντώνται στις κατηγορίες RS2 και RS3. Αρχικά, προέρχεται από φυσική πηγή και δεν χρειάζεται μεγάλη χημική επεξεργασία, έχει ήπια γεύση και λευκό χρώμα, ενώ διαθέτει λεπτά σωματίδια, με αποτέλεσμα να μην επηρεάζει σημαντικά την υφή του εκάστοτε τροφίμου. Επιπλέον, παρουσιάζει χαμηλή ικανότητα συγκράτησης νερού (συγκριτικά με τα κοινά είδη φυτικών ινών), υψηλή ικανότητα διόγκωσης. Επιπροσθέτως, παρουσιάζει αυξημένες τιμές ιξώδους λόγω της ικανότητας σχηματισμού γέλης όμως απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες για την επίτευξη της ζελατινοποίησης του. Χρήσιμες ιδιότητες αποτελούν επίσης και οι καλές ιδιότητες εξώθησης και σχηματισμού φιλμ. Το RS έχει την δυνατότητα δημιουργίας προϊόντων χαμηλού υπολείμματος με υψηλή περιεκτικότητα σε φυτικές ίνες άρα και με καλύτερες οργανοληπτικές ιδιότητες, όπως βελτιωμένη υφή, εμφάνιση, και αίσθηση στο στόμα, σε σύγκριση με τα παραδοσιακά προϊόντα υψηλής περιεκτικότητας σε φυτικές ίνες. Επιπλέον, φαίνεται να υπερτερεί καθώς αυξάνει την τραγανότητα της επιφάνειας των προϊόντων, βελτιώνοντας την διάρκεια ζωής τροφίμων τύπου δημητριακών πρωινού ενώ παράλληλα συμβάλει στη μείωση της θερμιδικής αξίας τροφίμων χωρίς να επηρεάζεται ο όγκος τους (Alsaffar, 2011).

Τέλος, χρησιμοποιείται ευρέως ως τροποποιητής υφής σε αρτοσκευάσματα, είδη πρωινού ή σνακ και σε προϊόντα ζύμης όπως κέικ, μάφιν ή μπράουνι, ως παράγοντας βελτίωσης της εξώθησης σε προϊόντα όπως αποξηραμένα ζυμαρικά, εξωθημένα δημητριακά και σνακ και ως βελτιωτική της τραγανότητας σε τρόφιμα όπου εφαρμόζεται υψηλή θερμότητα στην επιφάνεια τους κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας όπως βάφλες και κατεψυγμένα ψωμιά (Sajilata et al., 2006).

## 2. ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ

### 2.1. ΟΡΙΣΜΟΣ

Με τον όρο γαλάκτωμα ορίζουμε ένα σύστημα από 2 μη αναμίξιμα υγρά (συνήθως νερό και έλαιο) όπου το ένα διασκορπίζεται ως μικρά σταγονίδια μέσα στο άλλο (McClements, 2016). Η ουσία που αποτελεί τα σταγονίδια σε ένα γαλάκτωμα αναφέρεται ως διασπαρμένη, ασυνεχής ή εσωτερική φάση, ενώ η ουσία που αποτελεί το περιβάλλον υγρό ονομάζεται συνεχής ή εξωτερική φάση. Τα γαλακτώματα μπορούν να ταξινομηθούν με βάση το είδος της διασπαρμένης ουσίας. Ένα σύστημα που αποτελείται από σταγονίδια λαδιού διασκορπισμένα στην υδατική φάση ονομάζεται γαλάκτωμα έλαιο σε νερό (Oil in Water, O/W), π.χ. το γάλα ή η μαγιονέζα, ενώ ένα σύστημα που αποτελείται από σταγονίδια νερού διασκορπισμένα στην ελαιώδη φάση ονομάζεται γαλάκτωμα νερό σε έλαιο (Water in Oil, W/O), π.χ. η μαργαρίνη ή το βούτυρο (McClements, 2016).

Το μέγεθος των σταγονιδίων της διασπαρμένης φάσης σε ένα γαλάκτωμα μπορεί να κυμαίνεται από 1  $\mu\text{m}$  έως και 100 nm. Με βάση το μέγεθος των σταγονιδίων, τα γαλακτώματα μπορούν επίσης να διαχωριστούν σε 2 επιμέρους κατηγορίες, τα μακρογαλακτώματα με μέγεθος σταγονιδίων από 1 έως 100  $\mu\text{m}$  και τα μικρογαλακτώματα με μέγεθος σταγονιδίων από 1 έως 100 nm (συνήθως από 10 έως 50 nm) (Slomkowski et al., 2011).

Στην κατηγορία των μακρογαλακτωμάτων ανήκουν και τα πολλαπλά γαλακτώματα, όπως έλαιο σε νερό σε έλαιο (Oil in Water in Oil, O/W/O) ή νερό σε έλαιο σε νερό (Water in Oil in Water, W/O/W).

Τέλος στην ευρύτερη κατηγορία των γαλακτωμάτων ανήκουν επίσης και τα νανογαλακτώματα, τα πολυστρωματικά γαλακτώματα, τα κολλοειδοσώματα (colloids), σωματίδια ως πληρωτικά μέσα σε υδρογέλη (filled hydrogel particles) και οι μικροσυστοιχίες (micro-arrays) (McClements, 2016).

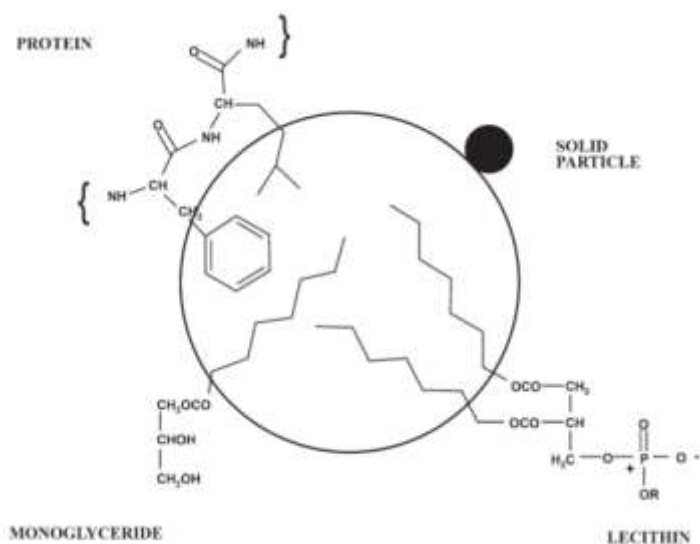
### 2.2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ - ΟΜΟΓΕΝΟΠΟΙΗΣΗ

Η διαδικασία μετατροπής 2 μη αναμίξιμων υγρών σε γαλάκτωμα είναι γνωστή ως πρωτογενής ομογενοποίηση ενώ η μείωση του μεγέθους των σταγονιδίων σε ένα προϋπάρχον γαλάκτωμα ονομάζεται δευτερογενής ομογενοποίηση. Στη βιομηχανία



τροφίμων, η ομογενοποίηση συνήθως πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας μεθόδους υψηλής ενέργειας με ειδικές συσκευές (ομογενοποιητές) για να σχηματιστούν μικρά σταγονίδια υποβάλλοντας τις φάσεις σε διαταρακτικές δυνάμεις (McClements, 2016). Με μηχανική ανάδευση του μίγματος ελαίου και νερού κατά την ομογενοποίηση, οι δυο φάσεις τείνουν να σχηματίσουν σταγονίδια με αποτέλεσμα εκτός από μια σημαντική αλλαγή στην κατάσταση διασποράς των σταγονιδίων, η ομογενοποίηση των 2 μη αναμίξιμων υγρών να οδηγεί επίσης σε σημαντική αναδιάταξη της διεπαφάνειας μεταξύ ελαίου και νερού. Η μείωση του μεγέθους των σταγονιδίων του υγρού της διεσπαρμένης φάσης, συνεπάγεται αύξηση της επιφάνειας της φάσης αυτής και ως εκ τούτου αύξηση της ενέργειας της επιφάνειας δημιουργώντας ένα αρκετά ασταθές σύστημα. Έτσι, το σύστημα έχει την τάση να μετατραπεί σε μία θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή μέσω της συνένωσης των σταγονιδίων και της μείωσης της επιφάνειας της διεσπαρμένης φάσης άρα και της επιφανειακής ενέργειας.

Με στόχο την διατήρηση των σταγονιδίων και την αποφυγή συνένωσης τους, μπορούν να απορροφηθούν στην διεπιφάνεια τους κυρίως δύο κατηγορίες μορίων, αμφίφιλα μακρομόρια (κυρίως πρωτεΐνες) ή μόρια χαμηλού μοριακού βάρους (λεκιθίνες, μονογλυκερίδια, tweens, spans κ.λπ.), όπως φαίνεται στην Εικόνα 8. Στόχος είναι να μπορέσει η διεσπαρμένη φάση να παραμείνει σε μορφή σταγονιδίων, για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, αυξάνοντας τη διάρκεια ζωής του γαλακτώματος (Floury et al., 2000). Τα μόρια αυτά ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των γαλακτωματοποιητών.



**ΕΙΚΟΝΑ 8.** Προσανατολισμός επιφανειοδραστικών στη διεπιφάνεια ελαίου/νερού.

## 2.3. ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΠΟΙΗΤΕΣ

Οι γαλακτωματοποιητές τροφίμων αποτελούν επιφανειοδραστικές ουσίες οι οποίες μπορούν να προσροφηθούν στην διεπιφάνεια ελαίου-νερού και προστατεύσουν τα σταγονίδια του γαλακτώματος από πιθανή συσσωμάτωση τους. Κυρίως αποτελούν αμφίφιλα μόρια δηλαδή έχουν μια υδρόφιλη κεφαλή και μια λιπόφιλη ουρά. Οι υδρόφιλες ομάδες είναι ιοντικές ή πολικές και υδατοδιαλυτές. Οι λιπόφιλες ουρές αποτελούν μη πολικές ευθείες αλυσίδες λιπαρών οξέων και προέρχονται από ζωικά ή φυτικά λίπη και έλαια. Οι πρωτεΐνες μπορούν επίσης να είναι επιφανειακά ενεργές εάν περιέχουν ταυτόχρονα υδρόφιλες και λιπόφιλες ομάδες στα υπολείμματα των αμινοξέων τους (Hasenhuettl & Hartel, 2019).

Ένας γαλακτωματοποιητής έχει ως στόχο να σταθεροποιεί ένα γαλάκτωμα αυξάνοντας την κινητική του σταθερότητα με τις 2 από τις σημαντικότερες λειτουργίες του να είναι:

1. να μειώνει την επιφανειακή τάση μεταξύ των φάσεων ελαίου και νερού, μειώνοντας έτσι την ποσότητα της ελεύθερης ενέργειας που απαιτείται για να παραμορφωθούν και να διαταραχθούν τα σταγονίδια.
2. να σχηματίζει μια προστατευτική επικάλυψη γύρω από τα σταγονίδια που τους εμποδίζει να συγχωνευτούν μεταξύ τους. Αυτή η σχηματισμένη επιφανειακά επικάλυψη μπορεί να θεωρηθεί ως μια συμπυκνωμένη υγρή μεμβράνη που αποτελεί ξεχωριστή ψευδοφάση του γαλακτώματος.

Στην βιομηχανία τροφίμων μπορεί να χρησιμοποιηθεί πλήθος διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών, όπως λίπη, έλαια, γλυκερόλη, οργανικά οξέα, σάκχαρα και πολυόλες, αλλά στην πραγματικότητα τα περισσότερα εμπορικά επιφανειοδραστικά είναι πολύ περίπλοκα μείγματα πολλών διαφορετικών χημικών ουσιών (McClements, 2016; Shobirin et al., 2010). Τα πιο συνηθισμένα παραδείγματα γαλακτωματοποιητών που συναντάμε στην βιομηχανία τροφίμων είναι:

- Κρόκος αυγού (κύριος παράγοντας γαλακτωματοποίησης είναι η λεκιθίνη)
- Μουστάρδα (γαλακτωματοποιητική δράση ποικιλίας χημικών ουσιών στο βλεννώδες που περιβάλλει τους σπόρους)
- Λεκιθίνη σόγιας
- Τροποποιημένο άμυλο

- Φωσφορικά άλατα νατρίου
- Στεατοϋλο-2-γαλακτυλικό νάτριο
- DATEM (εστέρας μονοακετυλο-τρυγικού οξέος)

#### 2.4. ΥΔΡΟΦΙΛΗ-ΛΙΠΟΦΙΛΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ/HYDROPHIL-LIPOPHIL BALANCE (HLB)

Λόγω της διττής φύσης των γαλακτωματοποιητών, η ισορροπία μεταξύ των υδρόφοβων και υδρόφιλων ιδιοτήτων τους είναι αυτή που καθορίζει την απόδοση και τον τύπο του γαλακτώματος που σχηματίζεται. Εάν ο γαλακτωματοποιητής μετατραπεί από υδρόφοβος σε υδρόφιλος, τότε το γαλάκτωμα που σχηματίζεται θα αλλάξει από νερό σε έλαιο σε έλαιο σε νερό.

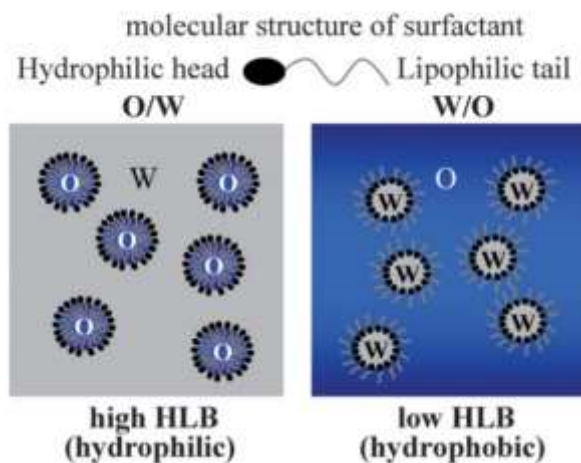
Μέσω του Griffin επινοήθηκε μία αυθαίρετη κλίμακα τιμών για να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο της υδρόφιλης-λιπόφιλης ισορροπίας (HLB) των επιφανειοδραστικών ουσιών. Η κλίμακα κυμαίνεται μεταξύ του 0 και του 20, με τις υδρόφιλες ουσίες εμφανίζον υψηλές τιμές HLB (>7) και σχηματίζουν O/W γαλακτώματα, ενώ τις λιπόφιλες χαμηλές τιμές HLB (<7) και σχηματίζουν W/O γαλακτώματα (Griffin C., 1949; Rodríguez et al., 2006). Στον Πίνακα 8 φαίνεται η κατηγοριοποίηση επιφανειοδραστικών ουσιών με βάση την τιμή HLB.

Για να προκύψει σταθερό γαλάκτωμα θα πρέπει η τιμή HLB του γαλακτωματοποιητή ή του μείγματος των γαλακτωματοποιητών να είναι ίσο με το απαιτούμενο HLB για γαλακτωματοποίηση.

$$\text{Απαιτούμενο HLB (ελαιώδους φάσης)} = \text{HLB}_{\gamma} (\text{γαλακτωματοποιητή})$$

**ΠΙΝΑΚΑΣ 8.** Χαρακτηρισμός επιφανειοδραστικών με βάση την τιμή HLB

| <b>ΕΦΑΡΜΟΓΗ</b> | <b>HLB</b> |
|-----------------|------------|
| W/O emulsifier  | 3-6        |
| Wetting agent   | 7-9        |
| O/W emulsifier  | 8-18       |
| Detetgent       | 13-16      |
| Solubiliser     | 15-18      |



**ΕΙΚΟΝΑ 9.** Δομή επιφανειοδραστικού και τύποι γαλακτώματος σε παρασκεύασμα γαλακτώματος μακροκλίμακας που αντιστοιχεί σε τιμές HLB (Shui et al., 2009).

## 2.5. ΟΜΟΓΕΝΟΠΟΙΗΤΕΣ

Για την παραγωγή γαλακτωμάτων η βιομηχανία τροφίμων χρησιμοποιεί ένα πλήθος συσκευών υψηλής ενέργειας ανάλογα με το είδος και τις ανάγκες του γαλακτώματος που χρειάζεται να παρασκευάσει. Κάθε συσκευή διαθέτει τα δικά της ιδιαίτερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και η επιλογή της γίνεται με κριτήρια όπως η φύση των πρώτων υλών, οι απαιτούμενες φυσικοχημικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος, το επιθυμητό μέγεθος των σταγονιδίων το κόστος αγοράς και λειτουργίας της συσκευής και αλλά. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ομογενοποιητών είναι οι εξής:

- Αναμικτήρες υψηλής διάτμησης: τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα όργανα στη βιομηχανία τροφίμων. Κατά την χρήση τους, οι αναμειγνύμενες ουσίες τοποθετούνται σε ένα κατάλληλο δοχείο (χωρητικότητας από μερικά mL έως και m<sup>3</sup>) αναδεύονται από μια κεφαλή ανάμειξης που περιστρέφεται σε υψηλές ταχύτητες (έως 3600 rpm). Αυτή η ταχεία περιστροφή δημιουργεί ένα συνδυασμό διαμήκων, περιστροφικών και ακτινικών διαβαθμίσεων ταχύτητας στα 2 υγρά, διαταράσσοντας τις διεπιφάνειες μεταξύ τους, προκαλώντας ανάμειξη των υγρών και διασπώντας τα μεγαλύτερα σταγονίδια σε μικρότερα (Bardin et al., 2004; J. Zhang et al., 2012).
- Ομογενοποιητές υπερήχων: χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή γαλακτωμάτων και νανογαλακτωμάτων, ιδιαίτερα σε εργαστηριακό επίπεδο.

Μέσω της χρήσης υπερηχητικών κυμάτων υψηλής έντασης δημιουργείται έντονη μεταβολή διάτμησης και πίεσης που διαταράσσει τα σταγονίδια κυρίως μέσω σπηλαίωσης και τυρβωδών επιδράσεων (Boufi et al., 2018; Zhou et al., 2021).

- Κολλοειδείς μύλοι.
- Ομογενοποιητές βαλβίδων υψηλής πίεσης (τα πιο συνηθισμένα όργανα που για δευτερογενή ομογενοποίηση στην βιομηχανία τροφίμων).
- Ομογενοποιητές μεμβρανών και μικροκαναλιών.
- Συσκευές μικρορευστοποίησης.

## 2.6. ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ

Ως "σταθερότητα" γαλακτωμάτων περιγράφεται η ικανότητα που διαθέτει το σύστημα να μην μεταβάλει τις ιδιότητες του με την πάροδο του χρόνου. Ένα γαλάκτωμα μπορεί να αποσταθεροποιηθεί εξαιτίας πλήθους φυσικών και χημικών διεργασιών. Η αστάθεια λόγω φυσικών διεργασιών σχετίζεται με την αλλοίωση της κατανομής στο χώρο ή της δομικής οργάνωσης των μορίων προκαλώντας φαινόμενα όπως η αποκορύφωση (creaming), η καταβύθιση (sedimentation), η κροκίδωση (flocculation), η συνένωση (coalescence), η μερική συνένωση, η αναστροφή φάσης (phase inversion), η ωρίμανση του Ostwald (Ostwald ripening) και ο διαχωρισμός φάσεων- ρήξη γαλακτώματος (phase separation). Στην Εικόνα 10 παρουσιάζονται τα διαφορετικά φαινόμενα αποσταθεροποίησης όπως θα τα παρατηρούσε κάποιος οπτικά.

Ο διαχωρισμός λόγω βαρυτικών δυνάμεων είναι μία από τις πιο κοινές μορφές αστάθειας στα γαλακτώματα τροφίμων. Τα σταγονίδια της διεσπαρμένης ουσίας σε ένα γαλάκτωμα έχουν διαφορετική πυκνότητα από εκείνη του υγρού που τα περιβάλλει, με αποτέλεσμα να δρουν σε αυτά βαρυτικές δυνάμεις. Εάν τα σταγονίδια έχουν μικρότερη πυκνότητα από την σύνεση φάση, έχουν την τάση να κινούνται προς τα πάνω, με αποτέλεσμα την αποκορύφωση. Αντίθετα, εάν έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από την συνεχή φάση τείνουν να κινούνται προς τα κάτω, με αποτέλεσμα το φαινόμενο της καταβύθισης. Κατά την αποκορύφωση οι σταγόνες τείνουν να διατηρούν την ακεραιότητά τους, και έτσι η αποκορύφωση αποτελεί ένα αντιστρεπτό γεγονός, καθώς με τη χρήση ελάχιστης ενέργειας το σύστημα μπορεί να επαναγαλακτωματοποιηθεί. Οι πυκνότητες των περισσότερων βρώσιμων ελαίων (σε

υγρή κατάσταση) είναι χαμηλότερες από εκείνες του νερού και έτσι υπάρχει η τάση το έλαιο να συσσωρεύεται στην κορυφή ενός γαλακτώματος και το νερό στο κάτω μέρος (Pal, 2019; Robins, 2000). Η καταβύθιση και η αποκορύφωση είναι συνήθως ανεπιθύμητες καθώς επηρεάζουν τη διάρκεια ζωής του γαλακτώματος.

Ο διαχωρισμός λόγω βαρυτικών δυνάμεων μπορεί να περιγραφεί και με τον νόμο του Stokes:

$$v = \frac{2 * g * r^2 * (\rho_2 - \rho_1)}{9 * \eta_1} \quad (2)$$

όπου,

v: ο ρυθμός βαρυτικού διαχωρισμού (m / s),

g: η επιτάχυνση της βαρύτητας (m / s<sup>2</sup>),

r: η ακτίνα σταγονιδίων (m),

$\rho_1, \rho_2$ : οι πυκνότητες των διεσπαρμένων και συνεχών φάσεων αντίστοιχα (Kg / m<sup>3</sup>),

$\eta_1$ : το ιξώδες συνεχούς φάσης.

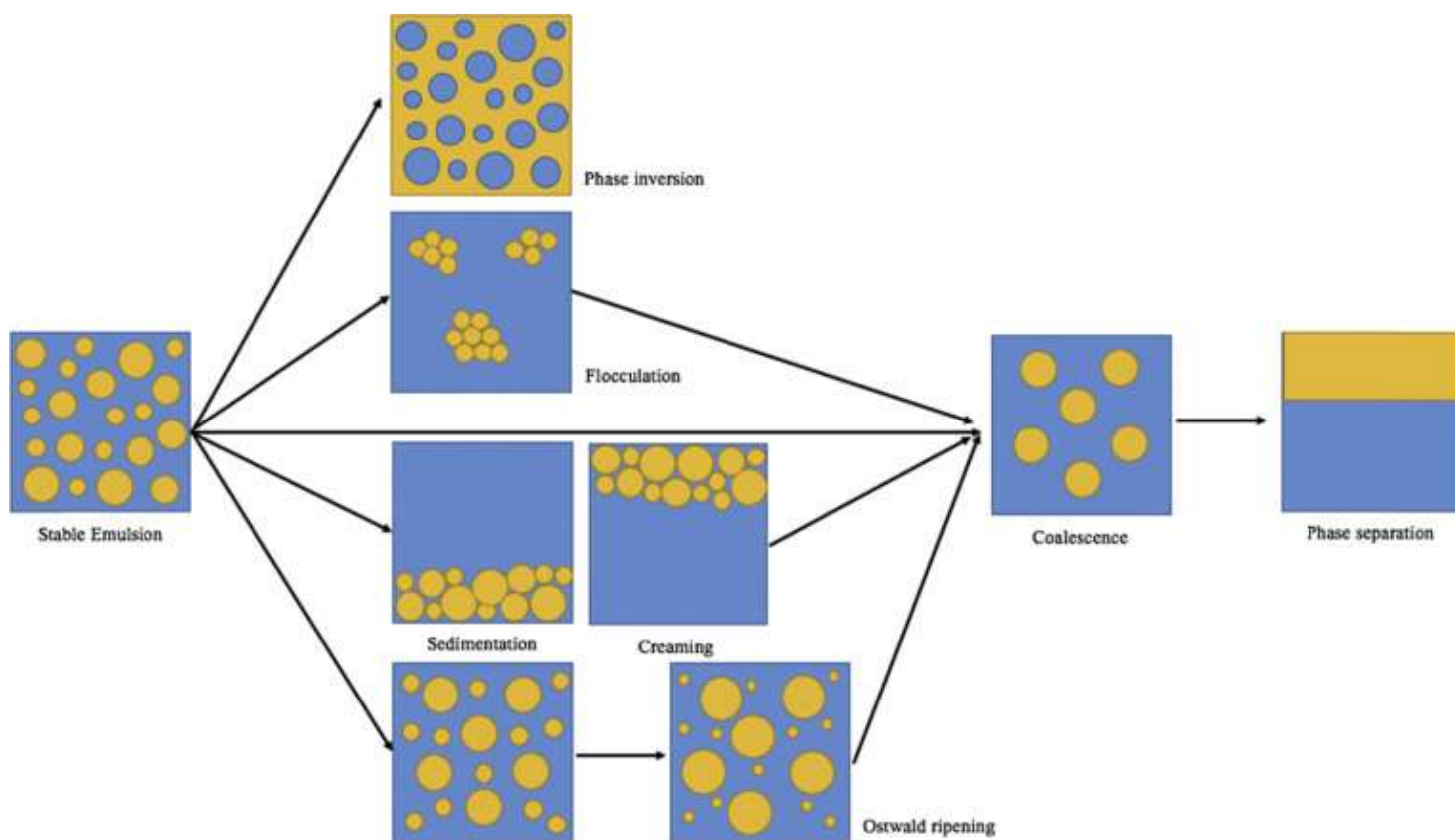
Ένα ακόμα φαινόμενο που παρατηρείται στα γαλάκτωμα και επηρεάζει την σταθερότητα τους είναι πως τα σταγονίδια καθώς βρίσκονται σε συνεχή κίνηση λόγω των επιδράσεων της θερμικής ενέργειας, της βαρύτητας ή των εφαρμοσμένων μηχανικών δυνάμεων, συγκρούονται μεταξύ τους. Μετά από την σύγκρουση, μπορεί είτε να απομακρυνθούν είτε να παραμείνουν αθροιστικά, ανάλογα με το σχετικό μέγεθος των ελκυστικών και απωθητικών αλληλεπιδράσεων. Οι δύο κύριοι τύποι συσσωμάτωσης στα γαλακτώματα τροφίμων είναι η συνένωση και η κροκίδωση. Στην συνένωση, δύο ή περισσότερα σταγονίδια συγχωνεύονται για να σχηματίσουν ένα μεγαλύτερο σταγονίδιο μετά από ρήξη του λεπτού υγρού φιλμ της συνεχούς φάσης, που βρισκόταν μεταξύ τους, ενώ στη κροκίδωση, δύο ή περισσότερα σταγονίδια ενώνονται για να σχηματίσουν ένα σύνολο στο οποίο τα σταγονίδια διατηρούν την ατομική τους ακεραιότητα. Η κροκίδωση μπορεί είναι είτε αναστρέψιμη (ασθενής κροκίδωση) είτε μη αναστρέψιμη (ισχυρή κροκίδωση ή πήξη) (Hosseini et al., 2015; McClements, 2016).

Η αναστροφή φάσης είναι και αυτή μια διαδικασία που επηρεάζει την σταθερότητα, κατά την οποία η διεσπαρμένη φάση μετατρέπεται σε μέσο διασποράς, και το μέσο διασποράς σε διεσπαρμένη φάση και συνήθως προκαλείται από κάποια μεταβολή στη

σύνθεση ή το περιβάλλον ενός γαλακτώματος, όπως μεταβολές στον τύπο ή την συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή, στον τύπο του διαλύτη, την θερμοκρασία ή την επίδραση μηχανικής ανάδευσης, κ.α. (Hasenhuettl & Hartel, 2019; McClements, 2016).

Ιδιαίτερο φαινόμενο αστάθειας γαλακτωμάτων είναι και η ωρίμανση του Ostwald. κατά την διαδικασία αυτή, μεγάλα σταγονίδια αναπτύσσονται εις βάρος των μικρότερων σε ένα γαλάκτωμα πολλαπλής διασποράς λόγω της μαζικής μεταφοράς της διασπαρμένης φάσης από το ένα σταγονίδιο στο άλλο μέσω της ενδιάμεσης συνεχούς φάσης. Οι μεγαλύτερες σταγόνες διαθέτουν μικρότερο χημικό δυναμικό, και έτσι τα μόρια των μικρών σταγονιδίων διαχέονται προς τα μεγαλύτερα σταγονίδια, με αποτέλεσμα να επέρχεται τελικά ρήξη του γαλακτώματος. Η ωρίμανση του Ostwald είναι κανονικά αμελητέα σε γαλακτώματα τροφίμων που περιέχουν τριακυλογλυκερόλες μακράς αλυσίδας ως ελαιώδη φάση (όπως canola, καλαμποκέλαιο, ελαιόλαδο, φοινικέλαιο ή ηλιέλαιο) επειδή η αμοιβαία διαλυτότητα αυτών των τριακυλογλυκερολών και νερού είναι τόσο χαμηλή που το ποσοστό μεταφοράς μάζας είναι ασήμαντο. Ωστόσο, είναι σημαντικό στα γαλακτώματα ελαίου σε νερό που περιέχουν περισσότερες από μια φάσεις ελαίου, όπως τριακυλογλυκερόλες μικρής αλυσίδας με αρωματικά και αιθέρια έλαια. Η ωρίμανση του Ostwald μπορεί επίσης να προάγει αστάθεια σε γαλακτώματα τριγλυκεριδίων μακράς αλυσίδας που περιέχουν αλκοόλη στην υδατική φάση, καθώς αυτό αυξάνει τη διαλυτότητα στο έλαιο. Έτσι, υπάρχει μια σειρά προϊόντων στη βιομηχανία τροφίμων όπου η ωρίμανση του Ostwald μπορεί να είναι σημαντικός παράγοντας κατάρρευσης και πρέπει να ελέγχεται (Gupta et al., 2016; Hasenhuettl & Hartel, 2019; McClements, 2016).

Τέλος το αποτέλεσμα όλων των φαινομένων που προαναφέρθηκαν είναι η ρήξη γαλακτώματος που αναφέρεται στο σαφή διαχωρισμό του γαλακτώματος σε δύο φάσεις.



**ΕΙΚΟΝΑ 10.** Φαινόμενα αστάθειας σε ένα σύστημα γαλακτώματος (Hu et al., 2017).

## 2.7. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ

Η σταθερότητα ενός γαλακτώματος εξαρτάται από έναν μεγάλο αριθμό παραγόντων, όπως η αναλογία συνεχούς και διεσπαρμένης φάσης, το ιξώδες της συνεχούς φάσης, ο τύπος και η συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή, η μέθοδος και ο χρόνος ομογενοποίησης και η χρήση πρόσθετων. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο έχουν τα σταγονίδια που απαρτίζουν το γαλάκτωμα καθώς και η ισχύς των αλληλεπιδράσεων τόσο μεταξύ τους, όσο και με το βιοπολυμερές (Hosseini et al., 2015). Πιο συγκεκριμένα, το μέγεθος των σταγονιδίων και η διασπορά τους εκτός από την συμβολή στο ιξώδες (πχ ελαστικότητα, πλαστικότητα) και την εμφάνιση (πχ χρώμα, διαύγεια) του συστήματος, παίζει καθοριστικό ρόλο στην σταθερότητα ενός γαλακτώματος σε βάθος χρόνου. Δεδομένου της πιο αργής κίνησης τους, τα μικρότερα σταγονίδια επιβραδύνουν φαινόμενα αποσταθεροποίησης όπως ο βαρυτικός διαχωρισμός (Fernandez et al., 2004; McClements, 2016). Επιπλέον, ιοντική ισχύς της υδατικής φάσης επηρεάζει σημαντικά την ηλεκτροστατική απόθεση μεταξύ των σταγονιδίων, ενισχύοντας την σταθερότητα, αφού



αποτρέπονται φαινόμενα όπως η συνένωση και η κροκίδωση. Εκτός από την ιοντική ισχύ, ο τύπος του γαλακτωματοποιητή που χρησιμοποιείται επηρεάζει σημαντικά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σταγονιδίων. Τέλος, η θερμοκρασία επηρεάζει την διαλυτότητα και την διάχυση των σωματιδίων, με την υψηλή διαλυτότητα να διευκολύνει την πιο ομοιόμορφη διασπορά σωματιδίων στην συνεχή φάση.

Οι κυριότερες ιδιότητες που μελετώνται για την αξιολόγηση της σταθερότητας των γαλακτωμάτων, καθώς και οι συχνότεροι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται συνοψίζονται στον Πίνακα 9.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 9.** Μελέτη ιδιοτήτων και μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της σταθερότητας γαλακτωμάτων (McClements, 2016).

| <b>ΙΔΙΟΤΗΤΑ</b>               | <b>ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ</b>   |
|-------------------------------|--|
| Μικροδομή Γαλακτώματος        | Οπτική Μικροσκοπία, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (για γαλακτώματα με σταγονίδια διαμέτρου $d < 500$ nm)   |
| Διασπορά μεγέθους σταγονιδίων | Στατική Σκέδαση Φωτός, Δυναμική Σκέδαση Φωτός (για γαλακτώματα με σταγονίδια διαμέτρου $d < 2$ $\mu$ m), Μέτρηση Ηλεκτρικού Πεδίου, Φασματομετρία Υπερήχων (για αρκετά συμπυκνωμένα γαλακτώματα) |
| Σταθερότητα αποκορύφωσης      | Οπτική Παρατήρηση, Ψηφιακή Φωτογράφιση, Μελέτες φυγοκέντρωσης (για επιταχυνόμενες δοκιμές)   |
| $\zeta$ -δυναμικό             | Μικροηλεκτροφόρηση, Ηλεκτροακουστικές μετρήσεις (για αρκετά συμπυκνωμένα διαλύματα)  |
| Ρεολογία                      | Ιξωδόμετρο, Περιστροφικό ρεόμετρο  |

## 2.8. Η ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ ΣΤΑ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ

Στην βιομηχανία τροφίμων συναντάμε πλήθος προϊόντων διατροφής που χαρακτηρίζονται ως γαλακτώματα και χρησιμοποιούνται καθημερινά. Τέτοια προϊόντα είναι διαφορά dressings (π.χ. μαγιονέζα, κ.α.) και σάλτσες, ντιπ, επιδόρπια (π.χ. παγωτό), διατροφικά ποτά, μαργαρίνες και βουτυρά, αλείμματα και πλήθος γαλακτοκομικών προϊόντων (π.χ. τυρί, γιαούρτι, κ.α.) (McClements, 2016).

Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα τρόφιμου–γαλακτώματος αποτελεί το αγελαδινό γάλα. Το γάλα είναι ένα σύνθετο γαλάκτωμα και κολλοειδές διάλυμα που αποτελείται από σταγονίδια λίπους διασκορπισμένα σε υδατική φάση που περιέχει πρωτεΐνες. Τα σταγονίδια λίπους σταθεροποιούνται εντός την υδάτινης φάσης από ένα στρώμα πρωτεϊνών και φωσφολιπιδίων που ονομάζεται «σφαιρική μεμβράνη λίπους γάλακτος» (MFGM). Παρόμοια γαλακτώματα αποτελούν το τυρί, το βούτυρο και το γιαούρτι, σε ένα δίκτυο πιο συμπυκνωμένων πρωτεϊνών. (Hasenhuettl & Hartel, 2019).

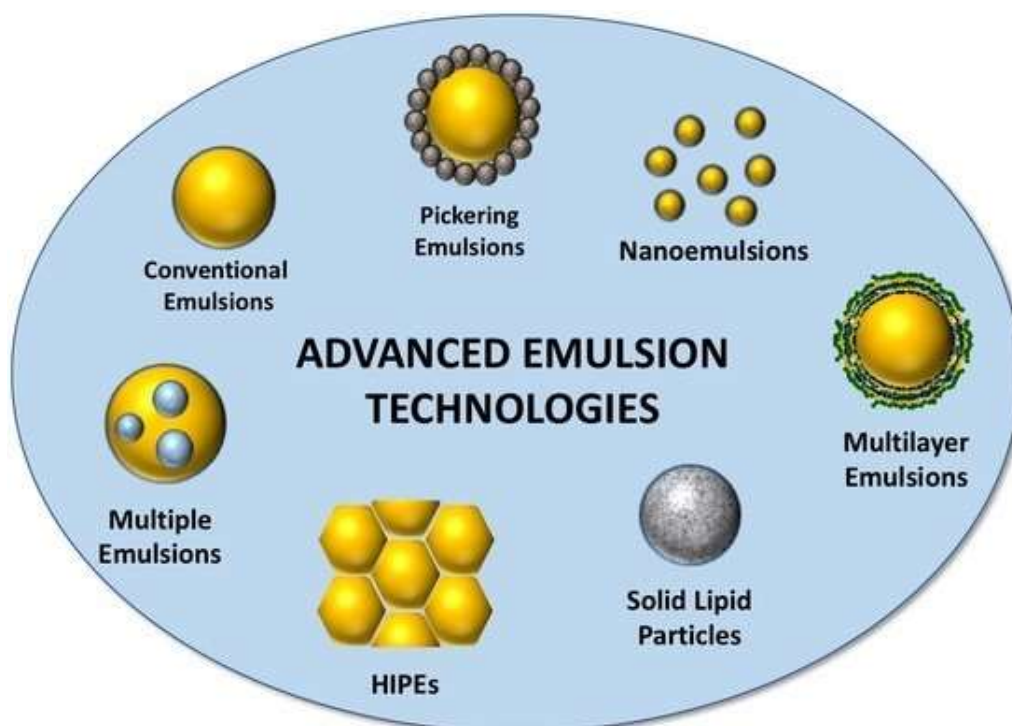
Η βιομηχανία τροφίμων χρησιμοποιεί τα γαλακτώματα και για τη δημιουργία έξυπνων διατροφικών προϊόντων με πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα την αντικατάσταση ποσοστού του λίπους προϊόντων τροφίμων με δίπλα γαλακτώματα. Τα τελευταία χρόνια πλήθος ερευνητών έχει ασχοληθεί αντικατάσταση με την μείωση της περιεκτικότητας λίπους σε προϊόντα όπως τυρί, γιαούρτι ή κρεατοσκευάσματα μέσω της χρήσης γαλακτωμάτων τύπου νερό σε έλαιο σε νερό (W/O/W) (Paximada et al., 2021). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί καθώς η εσωτερική υδατική φάση του διπλού γαλακτώματος είναι σε θέση να μειώσει την περιεκτικότητα λίπους σε ένα ίσο γαλάκτωμα ελαίου σε νερό (O/W). Ωστόσο ο κύριος περιορισμός των διπλών γαλακτωμάτων είναι η υψηλή ευαισθησία τους στην αποσταθεροποίηση λόγω διαχωρισμού φάσεων, κροκίδωσης ή διάχυσης των εσωτερικών σταγονιδίων νερού στην εξωτερική υδατική φάση.

Γαλακτώματα με χρήση αμύλου ως γαλακτωματοποιητές, τα οποία κατατάσσονται στην κατηγορία των γαλακτωμάτων τύπου Pickering (που περιγράφεται παρακάτω) έχουν ξεκινήσει αν χρησιμοποιούνται σε ερευνητικό επίπεδο και μικρή κλίμακα για προϊόντα όπως υποκατάστατα μαγιονέζας χωρίς αυγό ή ψωμί από ρύζι ελεύθερο γλουτένης. Βασική χρήση των γαλακτωμάτων αυτών και στα δύο προϊόντα αυτά είναι να χρησιμοποιηθεί το γαλάκτωμα αντικαθιστώντας μέρος του λίπους του τροφίμου

παρόλα αυτά χρειάζονται περισσότερες μελέτες για την βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών των τροφίμων αυτών λόγω της μεγάλης αστάθειας αυτών, όπως αναφέρθηκε (Chivero et al., 2016; Pozo et al., 2018; Yano et al., 2017).

## 2.9. ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ PICKERING

Ενώ στην βιομηχανία τροφίμων συναντάμε αρκετά παραδείγματα συμβατικών γαλακτωμάτων, αυτά φαίνεται πως έχουν ορισμένους περιορισμούς για συγκεκριμένες εφαρμογές που αφορούν τα τρόφιμα. Τα κλασικά γαλακτώματά είναι αρκετά ασταθή, έχουν περιορισμένη ικανότητα ελέγχου του προφίλ απελευθέρωσης εγκλεισμένων συστατικών και συχνά απαιτείται υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά για να σχηματιστούν γαλακτώματα ελαίου σε νερό με παχύρρευστες ή ημιστερεές υφές (συχνά σε προϊόντα διατροφής), κάτι που αποτελεί μειονέκτημα για προϊόντα που πρέπει να έχουν χαμηλό θερμιδικό περιεχόμενο. Για αυτούς τους λόγους δημιουργήθηκε η ανάγκη για την δημιουργία και την μελέτη «προηγμένων» μορφών γαλακτωμάτων που περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα μαλακών σύνθετων υλικών όπως φαίνεται και στην Εικόνα 11, συμπεριλαμβανομένων νανογαλακτωμάτων, γαλακτωμάτων υψηλής εσωτερικής φάσης (HIPE), γαλακτωμάτων Pickering, γαλακτωμάτων πολλαπλών στρωμάτων, στερεών νανοσωματιδίων λιπιδίων και πολλαπλών γαλακτωμάτων (Tan & McClements, 2021).



**ΕΙΚΟΝΑ 11.** Παραδείγματα διαφορετικών ειδών προηγμένων συστημάτων γαλακτώματος.

Ένα είδος προηγμένου γαλακτώματος, πολλά υποσχόμενο για μελέτη και χρήση στην βιομηχανία τροφίμων είναι τα γαλακτώματα Pickering. Ως γαλακτώματα Pickering ορίζονται τα γαλακτώματα που σταθεροποιούνται με την βοήθεια στερεών σωματιδίων αντί των κλασικών επιφανειοδραστικών ουσιών (Pickering, 1907). Στερεά σωματίδια που μπορούν χρησιμοποιηθούν για την σταθεροποίηση γαλακτωμάτων Pickering είναι πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες και βιοδιασπώμενα πολυμερή που μπορούμε να παραλάβουμε σχετικά εύκολα από τη φύση. Ένα εμπόδιο που καλούνται να ξεπεράσουν οι επιστήμονες είναι πως τα μόρια χαμηλού μοριακού βάρους που θα αντικαταστήσουν τις επιφανειοδραστικές ουσίες θα πρέπει να είναι οργανικής προέλευσης, βιοαποικοδομήσιμα και μη χημικά επεξεργασμένα, προσδίδοντας έτσι στο τελικό τρόφιμο της ταμπέλα του "χημικού" κατί το οποίο θα το κάνει λιγότερο ελκυστικό στα μάτια του καταναλωτή (Murray, 2019).

Φαίνεται πως τα γαλακτώματα τύπου Pickering έχουν υψηλή αντίσταση στη συσσωμάτωση και την ωρίμανση Ostwald, γεγονός που τα καθιστά ενδιαφέροντα για πλήθος εφαρμογών (Aveyard et al., 2003; Ko & Kim, 2021). Ένα επιπλέον όφελος των γαλακτωμάτων Pickering είναι η δυνατότητα παραγωγής γαλακτωμάτων με μέγεθος σταγόνας σε επίπεδο χιλιοστού, με αποτέλεσμα την ακόμα μεγαλύτερη σταθεροποίησή τους. Στερεά σωματίδια σε μέγεθος νανομέτρου ή και μικρομέτρου (~100 nm) επιτρέπουν τη δημιουργία σταγόνων διαμέτρου ενός εύρους από λίγα χιλιοστά έως και μικρόμετρα (Xiao et al., 2016; Zhu, 2019).

Ο μηχανισμός προσρόφησης των στέρεων σωματιδίων στα γαλακτώματα Pickering είναι πολύ διαφορετικός από τα επιφανειοδραστικά μόρια, καθώς τα πρώτα δεν είναι αμφίφιλα. Η προσρόφηση στην διεπιφάνεια ελαίου–νερού πραγματοποιείται λόγω της μερικής διαβροχής της επιφάνειας των στερεών σωματιδίων από το νερό και το έλαιο που προκαλεί της ισχυρή αγκύρωση των σωματιδίων στην επιφάνεια της σταγόνας.

Για να θεωρηθούν κάποια σωματίδια κατάλληλα για την χρήση τους ως σταθεροποιητές γαλακτωμάτων Pickering θα πρέπει να πληρούν τις εξής προϋποθέσεις (Xiao et al., 2016):

- I. Τα σωματίδια θα πρέπει να διαβρέχονται εν μέρει τόσο από τη συνεχή όσο και από τη διασπαρμένη φάση χωρίς να είναι διαλυτά σε καμία από αυτές.
- II. Τα σωματίδια θα πρέπει να διατηρούν τη σωστή μερική διαβροχή ώστε να αποκτήσουν επαρκή απόδοση απορρόφησης της διεπιφάνειας.

III. Το μέγεθος των σωματιδίων θα πρέπει να είναι σημαντικά μικρότερο από το στοχευόμενο μέγεθος των σταγονιδίων του γαλακτώματος (τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους).

Το άμυλο στην φυσική του μορφή, λόγω της εύκολης παραγωγής, του χαμηλού κόστους και της φυσικής προέλευσης του, αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο και ενδιαφέρον υλικό ως προς την χρήση του στην βιομηχανία τροφίμων και πιο στοχευμένα στην παραγωγή γαλακτωμάτων. Αρκετοί είναι οι ερευνητές που έχουν ασχοληθεί με την χρήση του στην παράγωγή γαλακτωμάτων τύπου Pickering, παρόλο που τα μόρια του αμύλου στη φυσική τους μορφή δεν χρησιμοποιούνται επιτυχώς ως γαλακτωματοποιητές (Ge et al., 2017).

Οι φυσικοί κόκκοι δεν είναι υδρόφοβοι και για αυτό δεν μπορούν να προσροφηθούν στη διεπιφάνεια ελαίου-νερού κατά την γαλακτωματοποίησης. για τον λόγο αυτό πλήθος ερευνητών επιθυμώντας να αυξήσουν την υδροφοβικότητα των κόκκων αμύλου τροποποίησαν τα μόρια με την χρήση οκτένυλ- ηλεκτρικό- ανυδρίτη (OSA) (Berton-Carabin & Schroën, 2015; G. Li & Zhu, 2018; Marefati et al., 2018). Όμως το τροποποιημένο με OSA άμυλο θεωρείται χημικό πρόσθετο και τα επιτρεπτά όρια χρήσης του στα τρόφιμα είναι χαμηλά (FDA & Department Of Health And Human Services, 2019; Υπουργείο Υγείας & Γενικό Χημείο του Κράτους, 2008). Επιπλέον η χρήση οποιοδήποτε χημικού στην τροποποίηση του αμύλου θα υποχρεώσει την βιομηχανία να φέρει αναγραφή "τροποποιημένο άμυλο", γεγονός που μετατρέπει το εκάστοτε τρόφιμο ως λιγότερο ελκυστικό για τους καταναλωτές που έχουν στραφεί πλέον στην αγορά προϊόντων, όσο πιο αγνών και μη χημικά τροποποιημένων γίνεται (Bemiller & Huber, 2015; Murray, 2019).

Βιβλιογραφικά, η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του αμύλου ενισχύει την γαλακτωματοποιητική τους ικανότητα και αυξάνει την σταθερότητα των γαλακτωμάτων (Saari et al., 2017; Zhu, 2019). Η μείωση του μεγέθους των κόκκων του αμύλου μπορεί να επιτευχθεί από έναν αριθμό διαφορετικών διαδικασιών, με ή χωρίς την παρουσία θέρμανσης, όπως αναφέρονται συνοπτικά στον Πίνακα 10.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 10.** Μέθοδοι φυσική τροποποίησης κόκκων αμύλου για την μείωση του μέγεθός τους (Bemiller & Huber, 2015).

| <b>ΜΕ ΘΕΡΜΑΝΣΗ</b>  | <b>ΧΩΡΙΣ ΘΕΡΜΑΝΣΗ</b>   |
|---|---|
| Θέρμανση με ατμό σε τύμπανα (steam- heated- drum)   | Υπερύψηλης πίεσης (ultrahigh Pressure treatment),                                       |
| Εξώθηση (extrusion)   | Άλεσης (milling)  |
| Επεξεργασία με υπέρθερμο ατμό (superheated steam treatment) με ξήρανση με ψεκασμό (spray- drying) | Κατάψυξης σε συνδυασμό με απόψυξη και λυοφιλίωση (freezing, thawing and Freeze- drying) |
| Υγρή θέρμανση των κόκκων (heat moisture treatment, hmt)   | Παλμικού ηλεκτρικού πεδίου (pulsed electric field treatment)                            |
| Ακτινοβολήση μικροκυμάτων (heating dry starch)  | Υπερήχων (ultrasound treatment)   |
| Διάχυση (annealing)   |   |
| Εφαρμογή χαμηλών ωσμωτικών πιέσεων (osmotic pressure treatment)                                   |   |

Στην παρούσα έρευνα επιλέξαμε να χρησιμοποιήσουμε ως φυσική μέθοδο τροποποίησης την υγρή θέρμανση των κόκκων (HMT) μέσα σε ερμητικά κλειστές δεξαμενές, σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από αυτήν της ζελατινοποίησης, συνήθως 84 °C - 140 °C, παράγοντάς που επηρεάζεται σημαντικά από την βοτανική πηγή του αμύλου (νανοκατακρήμνιση).

Επιπλέον η μέθοδος παρασκευής νανοσωματιδίων αμύλου μπορεί να καταταχθεί σε δύο ακόμα κατηγορίες όπως αυτές παρουσιάστηκαν από τον Bayada (2020) και την ομάδα του. Η πρώτη βασίζεται στην διαδικασία σύνθεσης νανοσωματιδίων (bottom-up) από την ελεγχόμενη συσσωμάτωση μορίων. πχ νανοκαθίζηση ενώ η δεύτερη στην θραύση των μεγάλων σωματιδίων σε οργανωμένα νανοσωματίδια (top-down) πχ: άλεση ή μέσω χημικής ή ενζυματικής υδρόλυσης (Bayda et al., 2020).

### 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

#### 3.1. ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ

Το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή νανοσωματιδίων αμύλου με στόχο την παραγωγή γαλακτωμάτων τύπου O/W, ήταν μη χημικά τροποποιημένο ανθεκτικό άμυλο από καλαμπόκι, 70% περιεκτικότητας σε αμυλόζη (HI-MAIZE®260) της εταιρείας Ingredion Inc. (Westchester, IL, USA). Το συγκεκριμένο άμυλο έχει χαρακτηριστεί ως διαιτητική ίνα στα πλαίσια των κανόνων επισήμανσης τροφίμων, με τις μεθόδους AOAC 985.29 και AOAC 991.43. Το προϊόν πληροί τα κριτήρια συμμετοχής στο πρόγραμμα Ingredion incorporated's TRUETRACE® Identity Preserved Program για μη γενετικά τροποποιημένα τρόφιμα (HI-MAIZE®260, datasheet).

#### 3.2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Στόχος της μελέτης που πραγματοποιήθηκε ήταν να επιτευχθεί μείωση του μεγέθους των κόκκων του αμύλου. Για την επίτευξη αυτού του στόχου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της νανοκατακρήμνισης προς την παραγωγή νανοσωματιδίων (RSnp). Αρχικά, παρασκευάστηκε ένα υδατικό εναιώρημα ανθεκτικού αμύλου (RS) 5% w/v, σε ποτήρι ζέσεως 250 mL, στο οποίο εφαρμόστηκε ανάδευση για 30 λεπτά, με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα και μαγνήτη 2 cm, στις 5000 στροφές σε θερμοκρασία δωμάτιου. Εν συνεχεία, το εναιώρημα αυτό τοποθετήθηκε σε αυτόκλειστο (High pressure autoclave) και θερμάνθηκε στους 150 °C για 30 λεπτά με ταυτόχρονη χειροκίνητη ανάδευση ανά 10 λεπτά. Μετά από δοκιμασίες που έγιναν διαπιστώθηκε πως για να ισορροπήσει το σύστημα σε θερμοκρασία 150 °C, ώστε να ξεκινήσει να θερμαίνεται το εναιώρημα σε σταθερή θερμοκρασία, χρειάζονται 1 ώρα και 15 λεπτά. Μετά την θέρμανση, το αυτόκλειστο τοποθετείται σε ειδική διάταξη ψύξης "παγόλουτρο με τρεχούμενο νερό" για 10 λεπτά ώστε να κρυώσει και να μπορεί να ανοιχτεί. Στην συνέχεια, το ζελατινοποιημένο άμυλο μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσεως 500 mL και αναδευτήκε μηχανικά με μηχανικό αναδευτήρα ράβδου EUROSTAR digital 230V της εταιρίας IKA, GERMANY με διατομή ράβδου 3 cm, για 2 ώρες στις 1500 στροφές, με παράλληλη προσθήκη στάγδην, με την χρήση προχοϊδας, αιθανόλης σε αναλογία 1:1. Τέλος, το προκύπτον σύστημα μεταφέρθηκε ισόμερως σε

4 πλαστικά σωληνάρια των 50 mL, τύπου Falcon, και φυγοκεντρήθηκε σε φυγόκεντρο για 10 λεπτά στις 9000 στροφές στους 4 °C (Hettich® Universal 320 R centrifuge, Germany). Μετά το τέλος της φυγοκεντρικής, το ίζημα απομονώθηκε, λυοφιλοποιήθηκε με την χρήση της συσκευής Unicryo MC4L της εταιρίας UniEquip GmbH (Germany) και κονιορτοποιήθηκε σε εργαστηριακό μύλο. Το τελικό προϊόν αποθηκεύτηκε σε ξηραντήρα. Το υπερκείμενο της φυγοκέντρωσης συγκεντρώθηκε με στόχο την απόσταξη της αιθανόλης που περιείχε.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 11.** Ποσότητες συστατικών για ένα κύκλο ναοκατακρήμνισης.

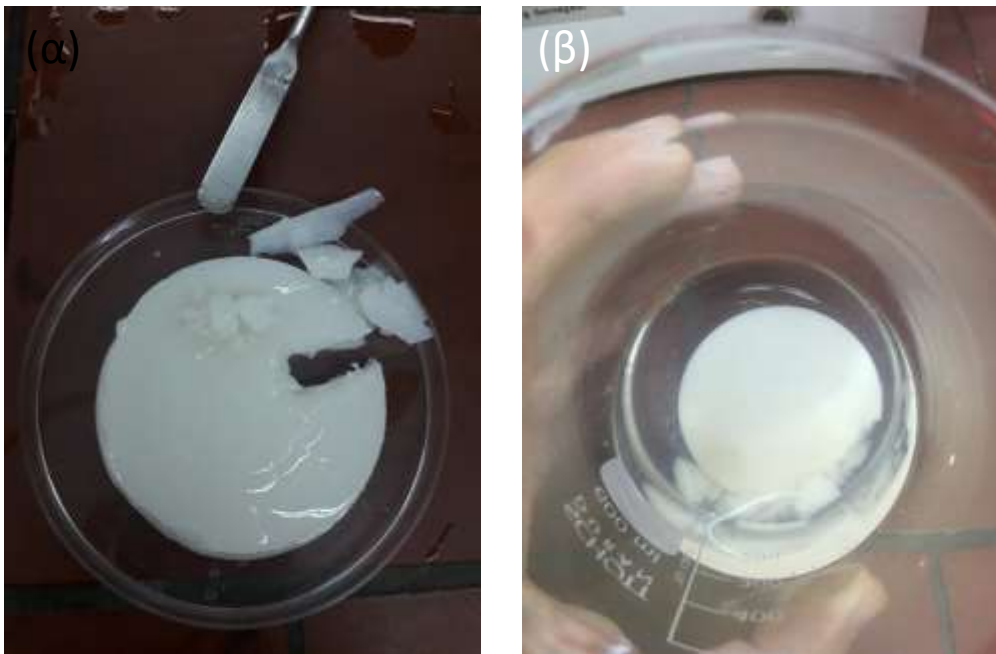
| <b>ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ</b> | <b>ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ</b> |
|-----------------------------|------------------|
| Απιονισμένο νερό            | 100 mL           |
| Ανθεκτικό άμυλο             | 5 g              |
| Αιθανόλη                    | 100 mL           |





**ΕΙΚΟΝΑ 12.** Στάδια μεθόδου νανοκατακρήμνισης, α) αυτόκλειστο πριν την θέρμανση, β) αυτόκλειστο κατά την θέρμανση σε φούρνο αέρα, γ) παγόλυτρο, δ) προσθήκη αιθανόλης στο εναιώρημα με χρήση γυάλινης προχοϊδας, ε) ανάδευση μετά την προσθήκη αιθανόλης και στ) δείγματα στην λυοφιλοποίηση (Προσωπική συλλογή).

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πλήθος προπειραμάτων με στόχο να βελτιστοποιηθεί η μέθοδος που περιεγράφηκε. Στα προπειράματα αυτά ασχοληθήκαμε με τον προσδιορισμό της κατάλληλης διάρκειας θέρμανσης του εναιωρήματος στο αυτόκλειστο, λαμβάνοντάς υπόψιν το πάχος των τοιχωμάτων του δοχείου, της εφαρμογή ανάδευσης του εναιωρήματος κατά την διάρκεια της θέρμανσης του και την ινδιάνικη διάρκεια παραμονής του αυτοκλείστου στο παγόλουτρο. Αποτελέσματα προπειραμάτων φαίνονται στην Εικόνα 13



**ΕΙΚΟΝΑ 13.** Προπειράματα βελτιστοποίησης μεθόδου νανοκατακρήμισης (α) δείγμα μετά από θέρμανση σε αυτόκλειστο χωρίς χειροκίνητη ανάδευση και (β) δείγμα μετά από 15 λεπτά παραμονής του αυτόκλείστου στο παγόλουτρο.

### 3.3. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΜΥΛΟΥ

Αρχικά, έγινε μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων του ακατέργαστου αμύλου όσο και των παραγόμενων νανοσωματιδίων. Χαρακτηριστικά εξετάστηκε η διαλυτότητα, ο βαθμός διόγκωσης και ο δείκτης απορρόφησης νερού, σε εύρος θερμοκρασιών (50°C - 140°C). Επίσης, εξετάστηκε το μέγεθος και το ζ-δυναμικό των παραγόμενων νανοσωματιδίων μέσω Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS) καθώς και οι ρεολογικές ιδιότητες επιλεγμένων εναιωρημάτων.

### 3.3.1. ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΟΚΚΩΝ ΚΑΙ ζ-ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ

Η μέτρηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων που παρήχθησαν καθώς και η μέτρηση του ζ-δυναμικού πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS), με την χρήση μηχανήματος Zetasizer nano Zs της εταιρείας Malvern. Για τις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήθηκαν υδατικά εναιωρήματα με απιονισμένο νερό 0.01% w/v RSnp.

Αναλυτικότερα για την παραγωγή των προς εξέταση εναιωρημάτων, παρήχθησαν αρχικά εναιωρήματα 1% w/v RSnp με ήπια ανάδευση για 24 ώρες σε μαγνητικό αναδευτήρα και στην συνέχεια αναδευτήκαν με την χρήση του ομογενοποιητή υπερήχων με ακίδα (ultrasound probe) SONOPULS HD 2070.2 της Bandelin (Germany) με χρήση υπερήχων για 60 λεπτά (amplitude 40%, pulsation 3 sec on/ 3 sec off) μέσα σε παγόλουτρο. Τα εναιωρήματα στην συνέχεια αραιώθηκαν σε αναλογία 1/100 (Mabrouk et al., 2020), 12 mL αυτών μεταφέρθηκαν σε ειδική κυβέτα για την εκάστοτε μέτρηση και πραγματοποιήθηκαν 3 διαδοχικές μετρήσεις για την διασφάλιση της επαναληψιμότητας των μετρήσεων.

### 3.3.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Οι ρεολογικές ιδιότητες των εναιωρημάτων νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκαν με χρήση ρεομέτρου ελεγχόμενης τάσης  $\tau$  (DiscoveryHR-3 TA Instruments, Newcastle, DE, USA). Αναλυτικότερα, χρησιμοποιήθηκε γεωμετρία παράλληλων πλακών και το κενό ανάμεσα στις πλάκες ορίστηκε σε 0.1 mm. Το ιξώδες των δειγμάτων υπολογίστηκε σε ρυθμό διάτμησης από 0.01 έως 100  $\text{sec}^{-1}$ . Η θερμοκρασία διεξαγωγής των μετρήσεων ορίστηκε σταθερή στους 25 °C  $\pm$  0.1 και η διατήρηση της επετεύχθη με την παράλληλη λειτουργία ψύξης και θέρμανσης της κάτω πλάκας της γεωμετρίας (κυκλοφορία νερού από κυκλοφορητή, Peltier system). Για κάθε μέτρηση χρησιμοποιούνταν 1.2 mL δείγματος, ενώ οι συγκεντρώσεις των εναιωρημάτων που μελετήθηκαν ήταν 3% και 5% w/v RSnp.

### 3.3.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ, ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΔΙΟΓΚΩΣΗΣ ΚΑΙ ΔΕΙΚΤΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΝΕΡΟΥ

Ο προσδιορισμός της διαλυτότητας, της ικανότητας διόγκωσης και του δείκτη απορρόφησης νερού του αρχικού δείγματος αμύλου και των παραγομένων

νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την πειραματική πορεία των Μαντάλα και Μπάγιας (2004) (Mandala & Bayas, 2004). Οι μεταβολές των ιδιοτήτων μετρήθηκαν σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 50 °C έως και 140 °C.

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων, αρχικά προζυγίστηκαν, σε ζυγό ακριβείας, γυάλινα πυρίμαχα δοχεία (Duran®) των 50 mL. Στην συνέχεια τοποθετήθηκε, με τη βοήθεια σπάτουλας, ποσότητα ίση με 0.5 g ανθεκτικού αμύλου ή νανοσωματιδίων αμύλου και συμπληρώσαμε έως τα 25 mL απιονισμένο νερό (το τελικό εναιώρημά είχε συγκέντρωση 2% w/v). Μετέπειτα προστέθηκε μαγνητάκι μήκους 1 cm για αρχική ήπια ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα διάρκειας 30 λεπτών σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια τα δοχεία τοποθετήθηκαν και θερμάνθηκαν υπό ήπια ανάδευση σε υδατόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας 50, 60, 70, 80 και 90°C και ελαιόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας 100, 110, 120, 130 και 140°C (Εικόνα 13). Ο μαγνητικός θερμαινόμενος αναδευτήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι ο RCT Basic S1 Digital Hot Plate Magnetic Stirrer της εταιρίας IKA, Germany. Μετά την θέρμανση, τα εναιωρήματα αποθηκεύτηκαν για 30 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου όπου απομακρύνθηκε ο μαγνήτης και φυγοκεντρήθηκαν για 15 λεπτά, στους 4 °C, στις 5000 στροφές (Hettich® Universal 320 R centrifuge, Germany). Σε ζυγός ακριβείας ζυγίστηκαν γυάλινα τρυβλία διαμέτρου 7 cm, στα οποία μεταφέρθηκε το υπερκείμενο που προέκυψε από τη φυγοκέντρωση και τοποθετήθηκαν σε φούρνο αέρος στους 130 °C για 1 ώρα (Εικόνα 14). Μετά το πέρας 1 ώρας, τοποθετήθηκαν για 30 λεπτά σε γυάλινο ξηραντήρα έως ότου να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς να απορροφηθεί υγρασία από το περιβάλλον και μετρήθηκε το συνολικό βάρος τους. Τέλος, υπολογίστηκε το προκύπτον ίζημα από την φυγοκέντρωση μετά την ξήρανση του στους 105 °C για 24 ώρες.

Με τις κατάλληλες αφαιρέσεις προέκυψαν τα βάρη του ενυδατωμένου καθιζήματος, του αφυδατωμένου καθιζήματος και του αφυδατωμένου υπερκείμενου, από χρησιμοποιήθηκαν στις παρακάτω εξισώσεις.

$$\text{Διαλυτότητα (Solubility)} = \frac{\text{υπερκείμενο μετά την ξήρανση}}{\text{αρχική ποσότητα ακατέργαστου αμύλου ή RSnp}} * 100$$

(3)

$$\text{Βαθμός διόγκωσης (Swelling power)} = \frac{\text{καθίζημα}}{\text{καθίζημα μετά την ξήρανση}} \quad (4)$$

$$\text{Δείκτης απορρόφησης νερού (Water absorption index)} = \frac{\text{καθίζημα} - \text{καθίζημα μετά την ξήρανση}}{\text{αρχική ποσότητα ακατέργαστου αμύλου ή RSnP}} \quad (5)$$

Τέλος, προχωρήσαμε σε επεξεργασία των δεδομένων με το πρόγραμμα EXCEL και την χρήση του Solver, χρησιμοποιώντας εξίσωση (6) της μορφής ώστε να περιγράψουμε τα δεδομένα της διαλυτότητάς και του βαθμού διόγκωσης.

$$y = \frac{a}{1+c*e^{-b*t}} \quad (6)$$

Θεωρήθηκε ως περιορισμός τιμή του συντελεστή  $a \leq 100$ , καθώς η τιμή της διαλυτότητας και της διόγκωσης δεν μπορεί να ξεπέρα το 100%. Το βήμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 2 °C.



**ΕΙΚΟΝΑ 14.** Στάδια διαδικασίας προσδιορισμού διαλυτότητας, βαθμού διόγκωσης και ικανότητας κατακράτησης νερού. α) durax σε ελαιόλουτρο, β) durax σε ελαιόλουτρο, γ) i. ξήρανση ιζήματος σε φούρνο αέρος, ii. ξήρανση υπερκείμενου σε φούρνο αέρος και δ) ξήρανση του στρώματος της επιφάνειας του υπερκείμενου (Προσωπική συλλογή).

### 3.4. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ

Πριν τη δημιουργία των γαλακτωμάτων σχηματίστηκαν υδατικά εναιωρήματα νανοσωματιδίων 1% w/v, 3% w/v και 5% w/v, όπως περιγράφεται στην Εικόνα 16.

Κατάλληλη ποσότητα RSnp τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως με προθήκη απιονισμένο νερό. Τα εναιωρήματα αρχικά αναδεύτηκαν για 24 ώρες με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα στις 3000 στροφές και θερμοκρασία δωματίου και στην συνέχεια με υπέρηχους με κεφαλή ακίδα (ultrasound probe) μέσα σε παγόλουτρο για 30 λεπτά (40% amplitude, pulsation 3 sec on/ 3 sec off) (Εικόνα 15).

Αρχικά, παρασκευάστηκαν 9 διαφορετικά συστήματα γαλακτωμάτων. Οι αναλογίες των νανοσωματιδίων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 1% w/v, 3% w/v και 5% w/v και οι αναλογίες ελαίου 1% v/v, 5% v/v και 10% v/v. Τα διαφορετικά γαλακτώματα παρουσιάζονται και συγκεντρωτικά στον Πίνακα 12. Το έλαιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν έλαιο τριγλυκεριδίων μέσης αλύσου (MCT-oil) δωρεά από την Paxman ltd (Greece), χρωματισμένο με β-καροτένιο ( $\geq 97\%$  UV) της Sigma–Aldrich, (Germany).



**ΕΙΚΟΝΑ 15.** Παραγωγή εναιωρήματος RSnp με χρήση υπέρηχων (Προσωπική συλλογή).

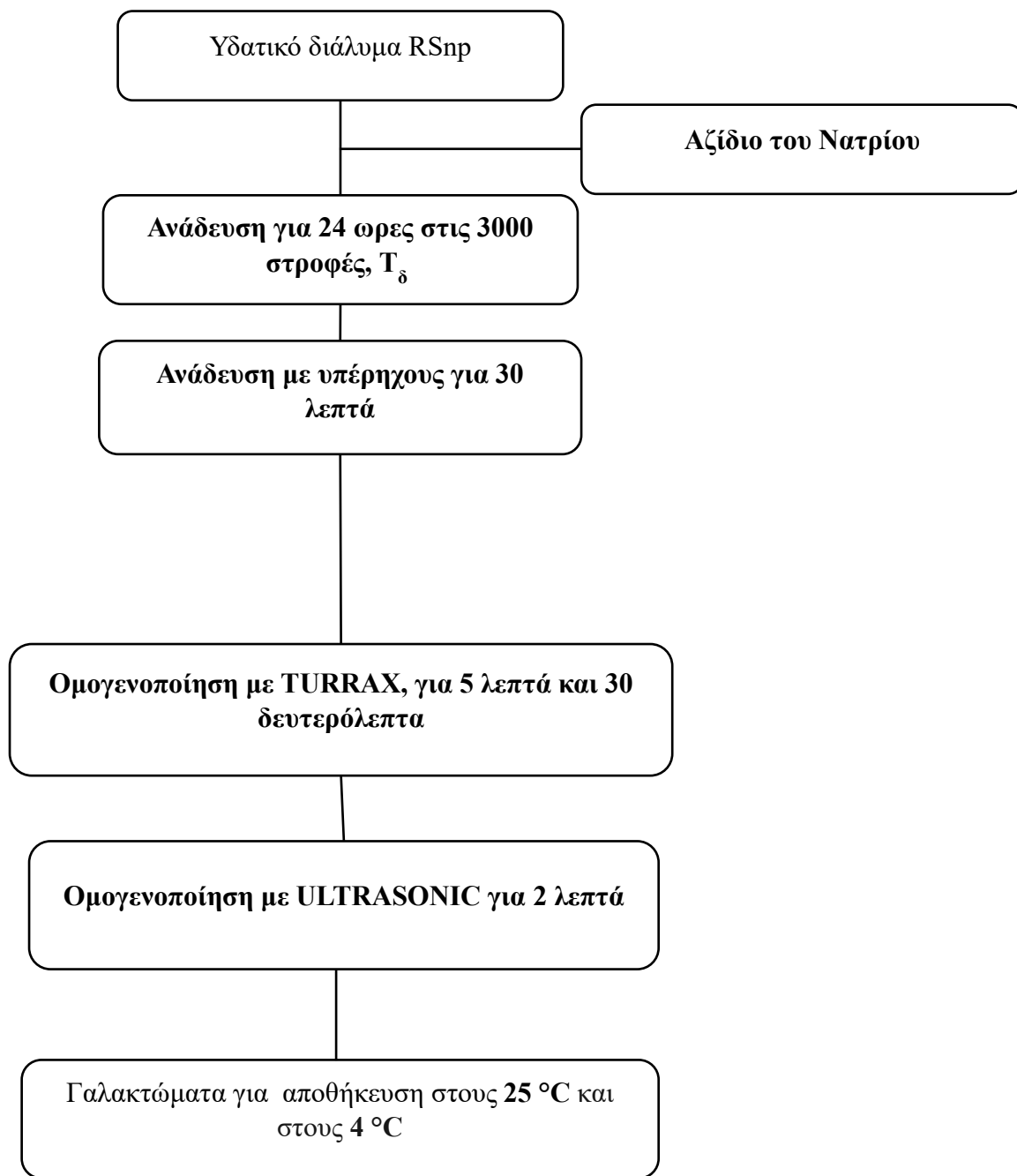
Για την παρασκευή των γαλακτωμάτων σε πλαστικό σωληνάριο φυγοκέντρωσης τύπου Falcon τοποθετείτε η κατάλληλη ποσότητα εναιωρήματος και ελαίου, με τελικό όγκο 16 mL και σωστή αναλογία για το εκάστοτε δείγμα. Παράλληλα, προστέθηκε 0.02% Αζίδιο του Νατρίου (Sodium azide) για να αποφευχθεί

οποιαδήποτε μικροβιακή αλλοίωση κατά την αποθήκευση και παρακολούθηση των γαλακτωμάτων. Το μείγμα ομογενοποιείται με χρήση της συσκευής ομογενοποίησης T 25 digital ULTRA-TURRAX®, της εταιρείας IKA, για 5 λεπτά και 30 δευτερόλεπτα στις 20000 στροφές και του ομογενοποιητή υπερήχων SONOPULS HD 2070.2 της Bandelin (Germany) με χρήση υπερήχων για 1 λεπτό συνεχόμενα και 1 λεπτό με pulsation 3 sec on/ 3 sec off, σε παγόλουτρο για αν αποφευχθεί η αύξηση της θερμοκρασίας του γαλακτώματος, όπως φαίνεται την Εικόνα 17. Μελετήθηκε η αύξηση της θερμοκρασίας του γαλακτώματος κατά την διάρκεια της ομογενοποίησης του όπως φαίνεται στην Εικόνα 18. Συνολικά παρασκευάστηκαν 36 δείγματα συστημάτων.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 12.** Σύσταση γαλακτωμάτων.

| [starch] | [oil] | Temperature | g RSnp | mL<br>διαλύματος | mL Oil |
|----------|-------|-------------|--------|------------------|--------|
| 1%       | 1     | 4           | 0.16   | 15.84            | 0.16   |
|          |       | 25          | 0.16   | 15.84            | 0.16   |
|          | 5     | 4           | 0.16   | 15.2             | 0.8    |
|          |       | 25          | 0.16   | 15.2             | 0.8    |
|          | 10    | 4           | 0.16   | 14.4             | 1.6    |
|          |       | 25          | 0.16   | 14.4             | 1.6    |
| 3%       | 1     | 4           | 0.48   | 15.84            | 0.16   |
|          |       | 25          | 0.48   | 15.84            | 0.16   |
|          | 5     | 4           | 0.48   | 15.2             | 0.8    |
|          |       | 25          | 0.48   | 15.2             | 0.8    |
|          | 10    | 4           | 0.48   | 14.4             | 1.6    |
|          |       | 25          | 0.48   | 14.4             | 1.6    |
| 5%       | 1     | 4           | 0.8    | 15.84            | 0.16   |
|          |       | 25          | 0.8    | 15.84            | 0.16   |
|          | 5     | 4           | 0.8    | 15.2             | 0.8    |
|          |       | 25          | 0.8    | 15.2             | 0.8    |
|          | 10    | 4           | 0.8    | 14.4             | 1.6    |
|          |       | 25          | 0.8    | 14.4             | 1.6    |

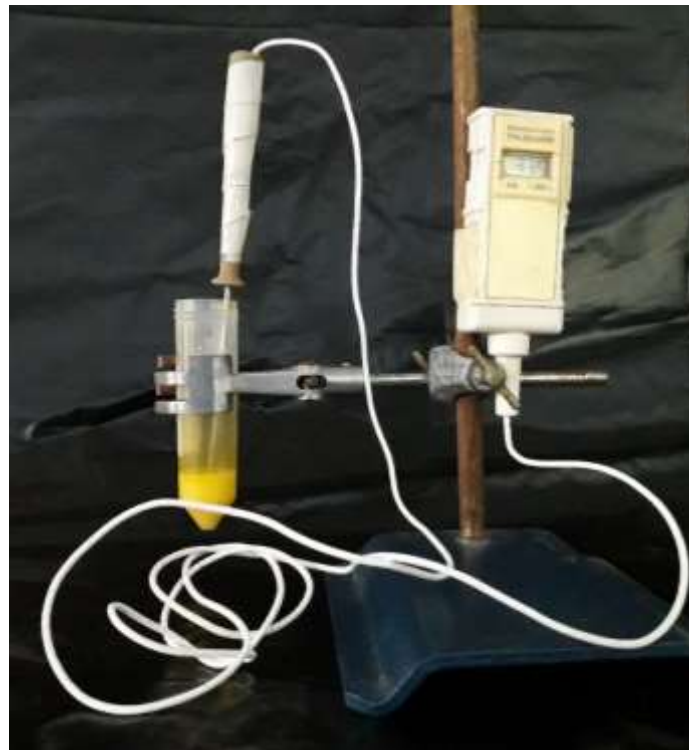




**ΕΙΚΟΝΑ 16** Περιγραφή των σταδίων παραγωγής των γαλακτωμάτων.



**ΕΙΚΟΝΑ 17.** Ομογενοποίηση γαλακτωμάτων με χρήση (α)TURRAX και (β) υπέρηχων (Προσωπική συλλογή).



**ΕΙΚΟΝΑ 18.** Μέτρηση της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται στο γαλάκτωμα κατά την ομογενοποίηση του (Προσωπική συλλογή).

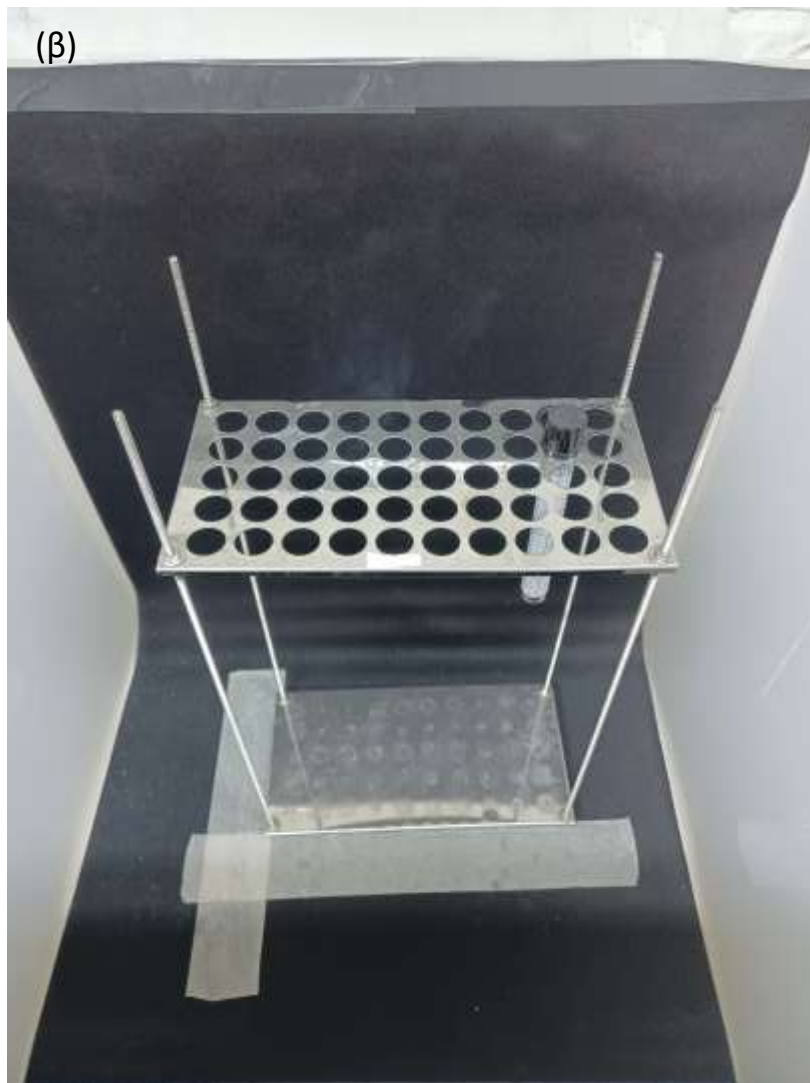
### 3.5. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ

Στα παραγόμενα γαλακτώματα έγινε μελέτη των φυσικών τους ιδιοτήτων, όπως είναι η σταθερότητα σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρονικά διαστήματα αποθήκευσης, το μέγεθος των λιποσφαιρίων που σχηματίστηκαν και το ζ-δυναμικό, καθώς και οι ρεολογικές ιδιότητες των γαλακτώματων όπως το ιξώδες, το μέτρο ελαστικότητας (storage modulus)  $G'$  και το μέτρο απώλειας (loss modulus)  $G''$ .

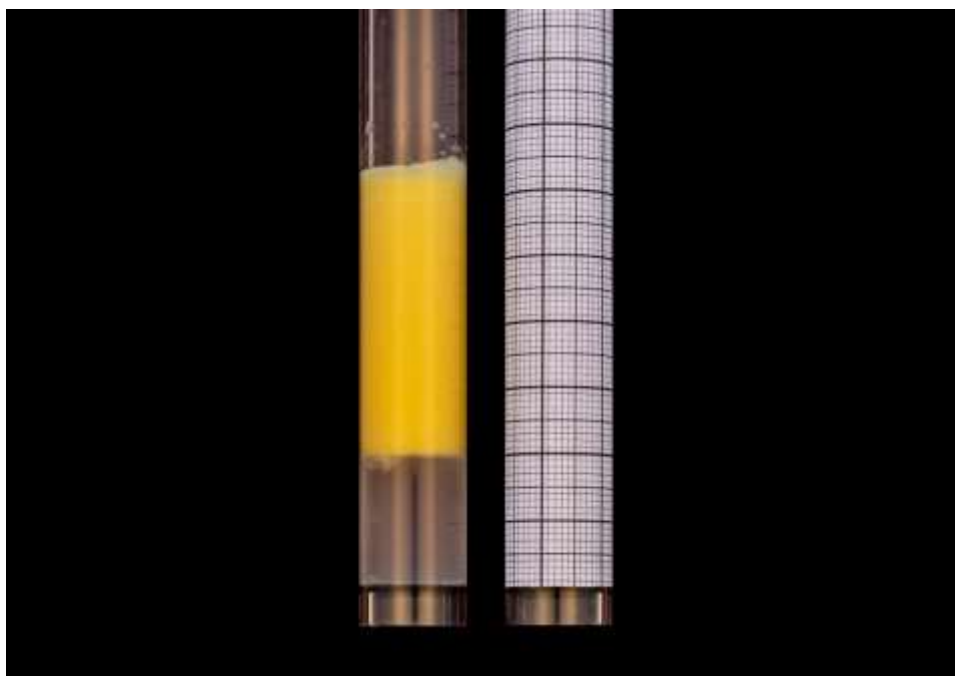
#### 3.5.1. ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ RSnp

Από κάθε κύκλο ομογενοποίησης προέκυψαν 2 επαναλήψεις του ιδίου δείγματος (8 mL) οι οποίες μεταφέρθηκαν με πλαστική πιπέτας μιας χρήσης σε γυάλινα σωληνάκια. Στα συστήματα που προέκυψαν μελετήθηκε η σταθερότητα στις δύο διαφορετικές θερμοκρασίες αποθήκευσης στους 4 °C και 20 °C και για χρονικό διάστημα 60 ημερών. Παράλληλα, τραβήχτηκαν ψηφιακές φωτογραφίες για την οπτική παρατήρηση της προόδου της σταθερότητας μέσα στον χρόνο, με χρήση φωτογραφικής κάμερας Nikon D800 εξοπλισμένη με φακό Nikon AF-S Micro NIKKOR 60mm f/2,8G ED, Japan., σε αυτοσχεδίο θλαλαμο φωτογραφισής (Εικόνα 19)

Συγκεκριμένα, για την αξιολόγηση της σταθερότητάς, μετρήθηκε ο όγκος του ιζήματος και του υπερκειμένου μετά από οπτική παρατήρηση σε διάταξη με βαθμονομημένο σύστημα όπως φαίνεται στη Εικόνα 20 και χρησιμοποιήθηκε η Εξίσωση (7).



**ΕΙΚΟΝΑ 19.** (α) αυτοσχέδιος φωτογραφικός θάλαμος και (β) ειδικά διαμορφωμένο στατό για φωτογράφιση σωλήνων (Προσωπική συλλογή).



**ΕΙΚΟΝΑ 20.** Βαθμονομημένο σύστημα για οπτική παρατήρηση (Προσωπική συλλογή).

$$ESI = \frac{\text{Ύψος συνολικό} - (\text{Ύψος καθιζήματος} + \text{Ύψος υπερκειμένου})}{\text{Ύψος συνολικό}} \quad (7)$$

### 3.5.2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΛΙΠΟΣΦΑΙΡΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ζ-ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Η μέτρηση του μεγέθους των λιποσφαιρίων που παράχθηκαν καθώς και η μέτρηση του ζ-δυναμικού των συστημάτων πραγματοποιήθηκαν με την ίδια μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των ίδιων ιδιοτήτων στα εναιωρήματα, με μόνη διαφορά την αραίωση των συστημάτων σε αναλογία 1/500.

### 3.5.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Προσδιορίστηκαν, τέλος, και οι ρεολογικές ιδιότητες των συστημάτων

3% w/v RSnp - 1% v/v Oil,

3% w/v RSnp - 5% v/v Oil,

5% w/v RSnp - 1% v/v Oil και

5% w/v RSnp - 5% v/v Oil, με την ίδια μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε στα εναιωρήματα με στόχο την σύγκριση των ιδιοτήτων συστημάτων και εναιωρημάτων αντίστοιχη συγκέντρωσης RSnp. Τα συστήματα με 1% RSnp ήταν αρκετά αραιά με

αποτέλεσμα το μηχάνημα να μην μπορεί να δώσει σωστή μέτρηση ενώ τα δείγματα με 10% διέθεταν μεγάλη ποσότητα ελαίου και για αυτό δεν μετρήθηκαν.

Τέλος, προχωρήσαμε σε επεξεργασία των δεδομένων του ιξώδους με το πρόγραμμα EXCEL λαμβάνοντας υπόψιν το μοντέλο του power law και χρησιμοποιώντας την εξίσωση (8) ώστε να περιγράψουμε τα δεδομένα.

$$\tau = k * \gamma^{(n)} \quad (8)$$

Όπου

T : Shear stress (Pa)

k: Consistency index (Pa.sn)

$\gamma$  : shear rate  $s^{-1}$

n: Flow index

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 4.1. ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΑΙ ΤΟΥ $\zeta$ -ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΩΜΕΝΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Ένας πρώτος στόχος της μελέτης που πραγματοποιήσαμε, ήταν η μείωση του μεγέθους των κόκκων ανθεκτικού αμύλου σε μέγεθος ικανό να μπορεί να συμβάλει στην χρήση τους για την παραγωγή γαλακτωμάτων τύπου Pickering. Με βάση την βιβλιογραφία, η μέση διάμετρος των φυσικών κόκκων αμύλου κυμαίνεται μεταξύ 2 και 100  $\mu\text{m}$  (LeCorre et al., 2011). Το μέγεθος των κόκκων αμύλου υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη φαίνεται βιβλιογραφικά να βρίσκεται περίπου στα 10  $\mu\text{m}$  (Qin et al., 2016; X. Zhang et al., 2017). Το μέγεθος των παραγόμενων, με φυσική τροποποίηση, νανοσωματιδίων από άμυλο υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη βιβλιογραφικά έχει προσδιοριστεί εντός ενός εύρους 20 έως 80 nm, με μέση υγροσκοπική διάμετρο στα 30 nm (Qin et al., 2016).

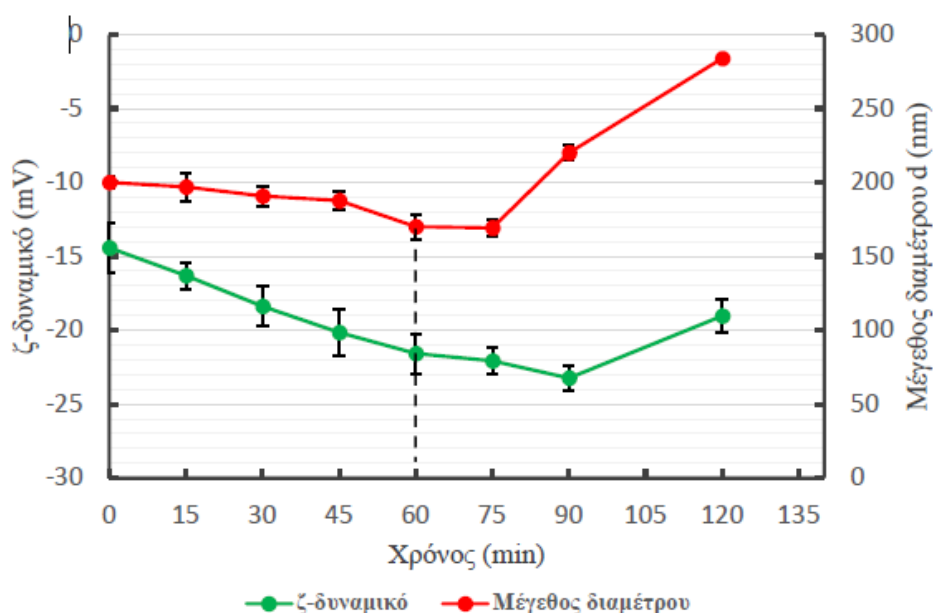
Λόγω του γεγονότος ότι τα νανοσωματίδια βρίσκονται σε μορφή συσσωματωμάτων μετά την μέθοδο της νανοκατακρήμνισης, έγινε χρήση υπέρηχων για την μελέτη της ικανότητας διάσπασής τους. Αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι υπάρχει μια θετική συσχέτιση του χρόνου και της μείωσης του μεγέθους έως και τα 75 λεπτά (επίτευξη του μικρότερου μεγέθους,  $169.356 \pm 8.49$  nm όπως φαίνεται αναλυτικά και στον Πίνακα 13. Την χρονική στιγμή 60 λεπτά επιτυγχάνεται ένα επίσης χαμηλό μέγεθος νανοσωματιδίων στα  $169.989 \pm 6.459$  nm. Παράλληλα, παρατηρήθηκε πως στα 120 λεπτά επεξεργασίας, η μέση διάμετρος ήταν στα  $284 \pm 4.859$  nm, γεγονός που φαίνεται να οφείλεται στο φαινόμενο της σπηλαίωσης, οπότε ευνοείται η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων με αποτέλεσμα την φαινομενική αύξηση του μεγέθους τους (Bel Haaj et al., 2016; Silva & Sato, 2019)

Ένας ακόμη δείκτης σταθερότητας ενός συστήματος είναι και το  $\zeta$ -δυναμικό όπου, όσο μεγαλύτερη είναι η απόλυτη τιμή του, τόσο πιο σταθερό θεωρείται το σύστημα (Dickinson, 2009). Στα αποτελέσματα της μελέτης μας, το  $\zeta$ -δυναμικό του εναιωρήματος των νανοσωματιδίων στα 75 λεπτά επεξεργασία με υπέρηχους προσδιορίστηκε στο  $-23.180 \pm 0.884$ . Τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία οπότε φαίνεται πως η τεχνική των υπέρηχων αυξάνει σημαντικά την

απόλυτη τιμή του ζ-δυναμικού σε γαλακτώματα Pickering διάφορων βοτανικών πηγών αμύλου (Silva & Sato, 2019)

**ΠΙΝΑΚΑΣ 13.** Μέγεθος νανοσωματιδίων συναρτήσει χρόνου επεξεργασίας με υπέρηχους.

| Time sonication | ζ-δυναμικό      | Size RSn <sub>p</sub> |
|-----------------|-----------------|-----------------------|
| min             | mV              | nm                    |
| 0               | -14.412 ± 1.688 | 200.000 ± 5.334       |
| 15              | -16.313 ± 0.881 | 197.000 ± 3.776       |
| 30              | -18.370 ± 1.349 | 190.744 ± 9.885       |
| 45              | -20.160 ± 1.613 | 187.900 ± 7.122       |
| 60              | -21.567 ± 1.344 | 169.989 ± 6.459       |
| 75              | -23.180 ± 0.884 | 169.356 ± 8.490       |
| 90              | -23.233 ± 0.818 | 220.267 ± 5.956       |
| 120             | -19.020 ± 1.148 | 284.000 ± 4.859       |



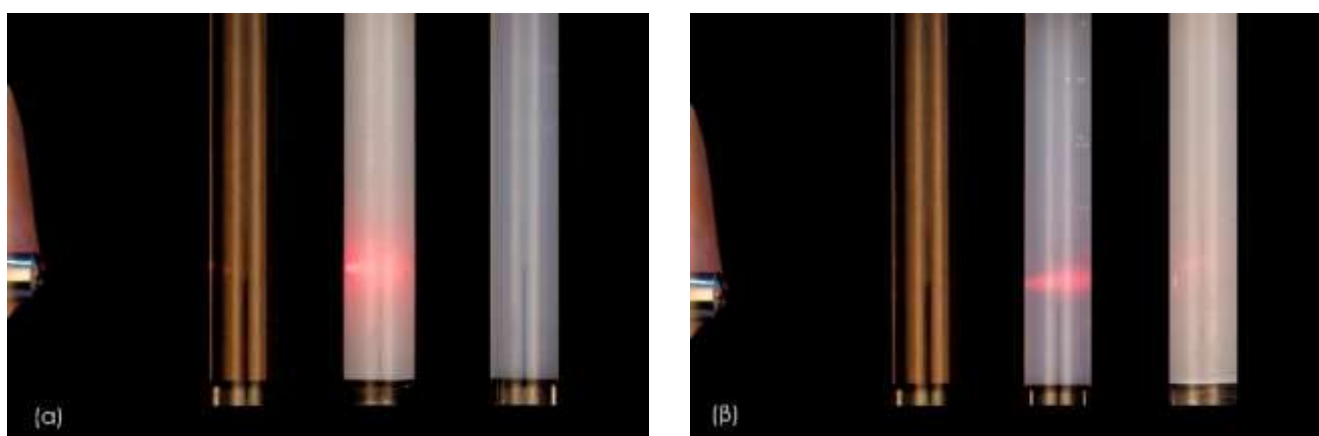
**ΓΡΑΦΗΜΑ 2.** Μεταβολή μεγέθους και ζ-δυναμικού των νανοσωματιδίων ανθεκτικού αμύλου στον εναιώρημα συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας με υπέρηχους, για συνολικό χρονικό διάστημα των 120 λεπτών.

Παράλληλα, λαμβάνοντας υπόψιν τις τιμές του ζ-δυναμικού των εναιωρημάτων όπως φαίνονται στον Πίνακα 13, συνδυαστικά με το μέγεθος των RSn<sub>p</sub> στις διαφορετικές



χρονικές στιγμές, μπορούμε να συμπεράνουμε πως ο καλύτερος συνδυασμός υψηλής απόλυτης τιμής ζ-δυναμικού, μεγέθους RSnp και χρόνου επεξεργασίας επιτυγχάνεται την χρονική στιγμή 60 λεπτά. Στα 60 λεπτά επεξεργασίας το μέγεθος των νανοσωματιδίων εντοπίστηκε στα  $169.989 \pm 6.459$  nm. Τελικά ο χρόνος αυτός κρίθηκε ο καταλληλότερος και χρησιμοποιήθηκε στην επεξεργασία των RSnp για την παραγωγή γαλακτωμάτων.

Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί και από την Εικόνα 21. Εφαρμόζοντας σε εναιωρήματα RS και RSnp ακτίνες laser μελετήσαμε το φαινόμενο Tyndall που εκδηλώνεται. Σύμφωνα με το φαινόμενο αυτό παρατηρείται σκέδαση του φωτός όταν αυτό πέφτει πάνω στα σωματίδια του εναιωρήματος με αποτέλεσμα να διαχέεται στο εναιώρημα (Liaw et al., 2012). Το εναιώρημα με το μη επεξεργασμένο άμυλο φαίνεται να είναι λευκό, θολό και αρκετά πυκνό λόγω των συσσωματωμάτων, με αποτέλεσμα να είναι αδιαπέραστο σε ακτίνες laser, καθώς τα σωματίδια ανθεκτικού αμύλου είναι μεγαλύτερα από τη διάμετρο των ακτίνων. Αντίθετα, το εναιώρημα των νανοσωματιδίων αμύλου φαίνεται διαυγέστερο και διαπερατό στις ακτίνες laser, δεδομένου της ίδιας συγκέντρωσης των εναιωρημάτων. Αυτό οφείλεται στην διάλυση των συσσωματωμάτων, με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα πιο ομοιογενές εναιώρημα αποτελούμενο από περισσότερα και μικρότερα σωματίδια, το μέγεθος των οποίων είναι μικρότερο της διαμέτρου των ακτίνων. Συνεπώς, οι ακτίνες που χτυπούν στα νανοσωματίδια συνεχίζουν την πορεία τους και δεν αποκλίνουν.



**ΕΙΚΟΝΑ 21.** Εμφάνιση εναιωρημάτων με την χρήση ακτίνων λέιζερ α)σωλήνας νερού-σωλήνας εναιωρήματος ακατέργαστου αμύλου-σωλήνας RSnp και β)σωλήνας νερού-σωλήνας RSnp-σωλήνας εναιωρήματος ακατέργαστου αμύλου (Προσωπική συλλογή).

## 4.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΩΝ

Στην μελέτη μας θελήσαμε να αξιολογήσουμε και το κατά πόσο η θερμοκρασία θέρμανσης του αμύλου επηρεάζει τη διαλυτότητα του στο νερό και τις παραμέτρους

που σχετίζονται με αυτή. Αρχικά, παρατηρήσαμε πως η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της διαλυτότητας, της διόγκωσης και της ικανότητάς κατακράτησης νερού και στην περίπτωση του φυσικού κόκκου αλλά και στην περίπτωση των νανοσωματιδίων. Αυτό συνάδει με την βιβλιογραφία, καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας, παρουσίας περίσσειας νερού, οδηγεί στο σπάσιμο της ημικρυσταλλικής δομής του κόκκου και στην απώλεια της κρυσταλλικότητας του. Αυτό με την σειρά του οδηγεί στην σύνδεση, με δεσμούς υδρογόνου, μορίων νερού στις υδροξυλομάδες των μορίων της αμυλόζης και της αμυλοπηκτίνης και τελικά την διόγκωση του κόκκου (Alcázar-Alay & Meireles, 2015; An et al., 2022). Αυτή η ακολουθία των σταδίων αποτελεί την αιτία της συσχέτισης της ικανότητάς κατακράτησης νερού, της διόγκωσης και της διαλυτότητας. Όπως φαίνεται και στα Γραφήματα 3 έως 7 όπου υπάρχει ανάλογη αύξηση και των τριών παραμέτρων με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Στα ίδια διαγράμματα παρατηρούμε πως οι παράμετροι παραμένουν σχεδόν σταθεροί για θερμοκρασίες από 50 έως και 90 °C, ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η αύξηση τους ήταν πολύ πιο έντονη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως οι δομές της αμυλόζης, που είναι το κύριο μόριο στην κρυσταλλική δομή του κόκκου, παρουσιάζει μια αντίσταση στην διόγκωση σε θερμοκρασίες κάτω των 85 °C λόγω σχηματισμού κρυσταλλιτών με μόρια λιπαρών, ενώ μετά τους 85 °C οι κρυσταλλίτες λιώνουν και προωθείται ραγδαία η αύξηση της διόγκωσης αλλά και της διαλυτότητας του αμύλου υψηλής περιεκτικότητάς σε αμυλόζη (Mandala & Bayas, 2004).

Όσον αφορά την επίδραση του μέγεθους του κόκκου στις παραμέτρους που μελετηθήκαν, είναι εμφανές πως η μείωση του μεγέθους του φυσικού κόκκου στην κλίματα του νάνο οδηγεί σε αύξηση των παραμέτρων καθώς οι τιμές των νανοσωματιδίων σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών είναι υψηλότερες από εκείνες του φυσικού αμύλου.

Χαρακτηριστικά, στους 140 °C φαίνεται πως τα νανοσωματίδια επιτυγχάνουν διαλυτότητα της τάξης του 90%, συγκριτικά με το 70% που πετυχαίνει το ακατέργαστο άμυλο στην ίδια θερμοκρασία, όπως φαίνεται στα Γραφήματα 3 και 4.

Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί πως, όσον αφορά την ικανότητα κατακράτησης νερού με βάση τον WAI, παρατηρείται η αύξηση του δείκτη μέχρι περίπου τους 110 °C, όπου φτάνει στην μέγιστη τιμή του, και η ακολουθεί μείωση του και στις δυο περιπτώσεις αμύλου. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψιν πως οι θερμοκρασίες ζελατινοποίησης των αμύλου με υψηλή περιεκτικότητα σε αμυλόζη κυμαίνεται σε αυτές τις θερμοκρασίες. Μέχρι οι αλυσίδες αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης να σπάσουν και να προχωρήσει η διαδικασία της ζελατινοποίησης τα μόρια του νερού παγιδεύονται σε αυτή την κρυσταλλική δομή. Όταν αυτή καταστρέφεται και οι αλυσίδες ξεδιπλώνονται τότε τα μόρια νερού που ήταν παγιδευμένα, απελευθερώνονται και αυτά, με αποτέλεσμα πλέον οι κόκκοι του αμύλου να μην μπορούν να κατακρατήσουν νερό και ο δείκτης WAI να μειώνεται σταδιακά μετά την θερμοκρασία ζελατινοποίησης, όπως φαίνεται στο Γράφημα 7. Στο Γράφημα 4 βλέπουμε πως στους 140 °C όπου πετυχαίνουμε διαλυτότητα 90% για τα νανοσωματίδια, βλέπουμε και την μικρότερη τιμή WAI καθώς τα νανοσωματίδια πλέον έχουν χάσει σχεδόν ολοκληρωτικά την κρυσταλλική τους δομή και άρα δεν μπορούν να κατακρατήσουν σχεδόν καθόλου μόρια νερού.

Όπως φαίνεται και στα Γραφήματα 3 και 5 καταφέραμε να προσαρμόσουμε ένα

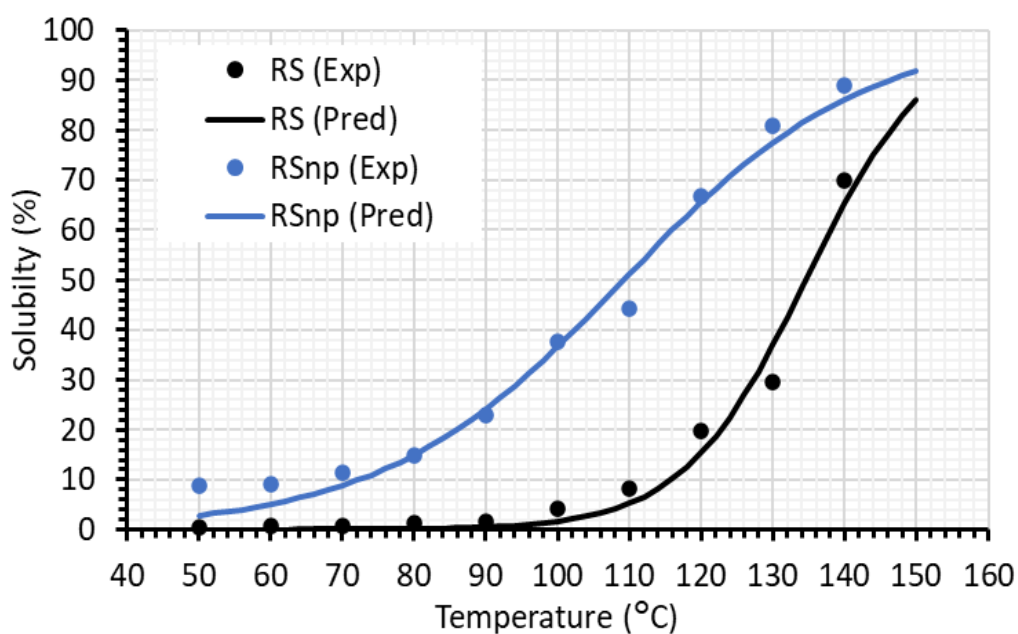
**ΠΙΝΑΚΑΣ 14.** Τιμές για τις παραμέτρους a, b, c και  $R^2$  για την εξίσωση που περιγράφει την προβλεπόμενη διαλυτότητα και τον βαθμό διόγκωσης εναιωρημάτων 1 % w/v RS και RSnp.

|       | Solubility |        | Swelling Power |        |
|-------|------------|--------|----------------|--------|
|       | RS         | RSnp   | RS             | RSnp   |
| a     | 100.00     | 100.00 | 100.00         | 100.00 |
| b     | 0.12       | 0.06   | 0.04           | 0.03   |
| c     | 7090032.61 | 662.93 | 1728.00        | 83.13  |
| $R^2$ | 0.98       | 0.92   | 0.94           | 0.86   |

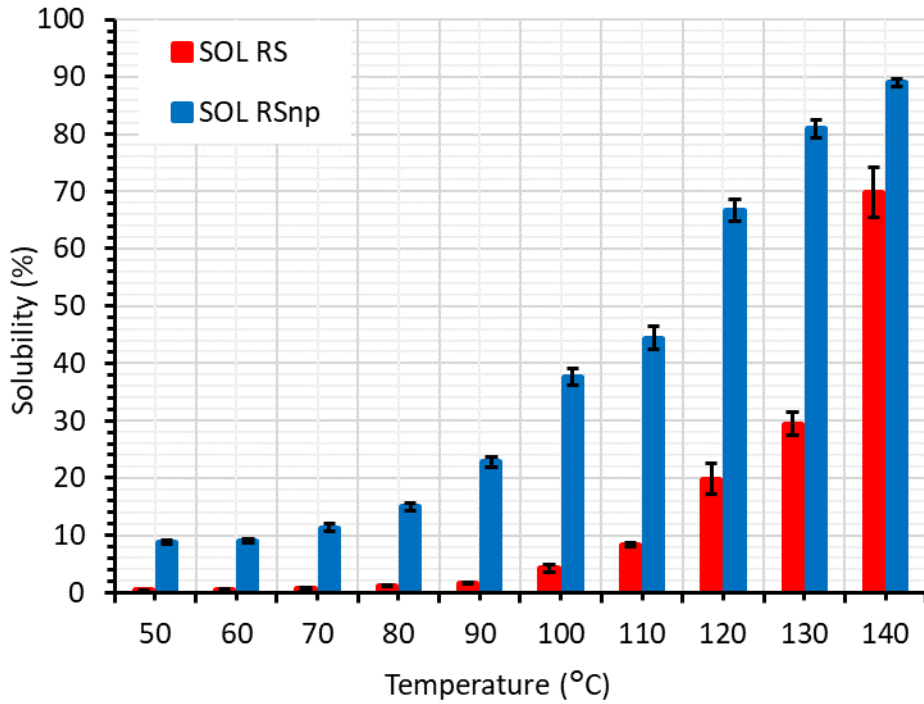
μαθηματικό μοντέλο σύμφωνα με την εξίσωση (6) ώστε να μπορούμε να προβλέψουμε τιμές διαλυτότητας και βαθμού διόγκωσης εναιωρημάτων 1% w/v για θερμοκρασίες επεξεργασίας του εναιωρήματος μεταξύ 50 °C και 140 °C. Από την

επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων προέκυψαν οι τιμές για τις παραμέτρους  $a$ ,  $b$ ,  $c$  που φαίνονται στο Πίνακα 14. Με την προσαρμογή των προβλεπόμενων τιμών στα Γραφήματα 4 και 6.

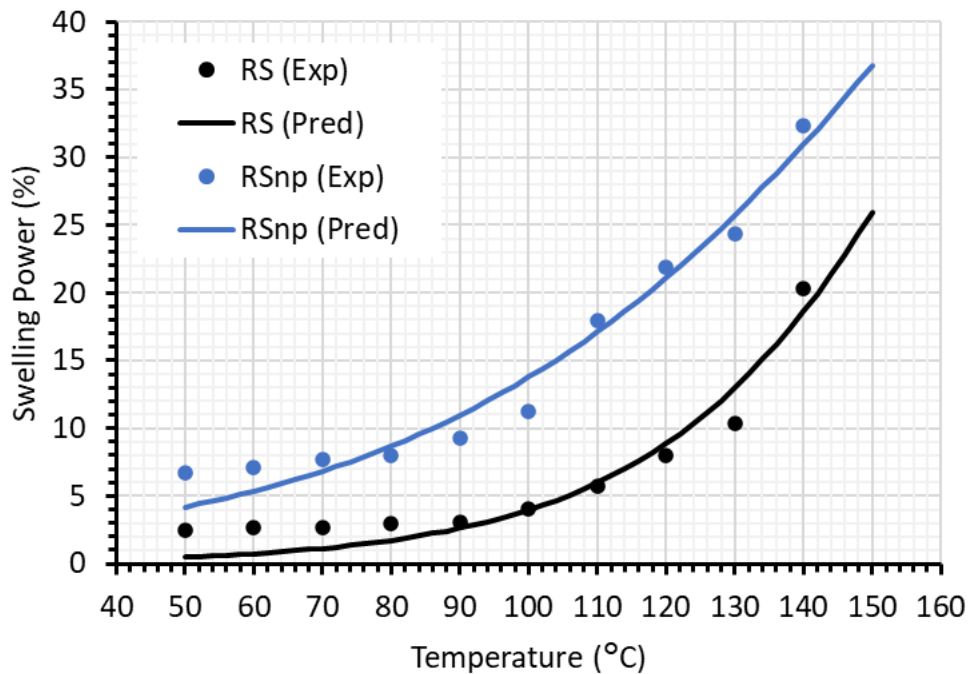
Στα διαγράμματα βλέπουμε και οπτικά πως οι εξισώσεις προσεγγίζουν ικανοποιητικά τις πειραματικές μας τιμές και λαμβάνοντας υπόψιν τις τιμές  $R^2$  των εξισώσεων που προέκυψαν, οι καμπύλες φαίνεται να έχουν πολύ καλή προσαρμογή στα δεδομένα.



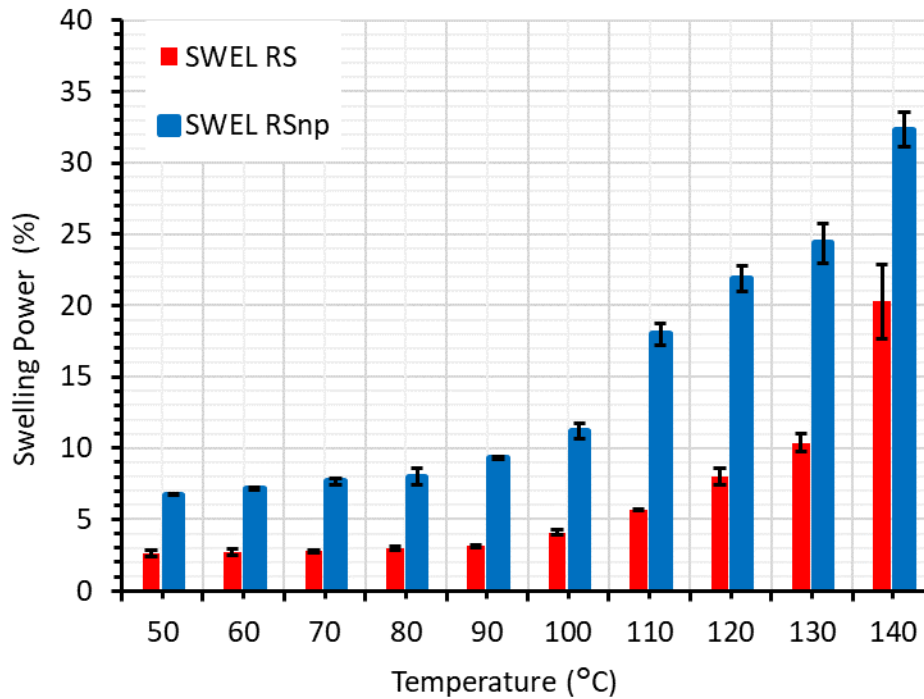
**ΓΡΑΦΗΜΑ 3.** Γραφική απεικόνιση πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών διαλυτότητας για το ακατέργαστο άμυλο και τα νανοσωματίδια.



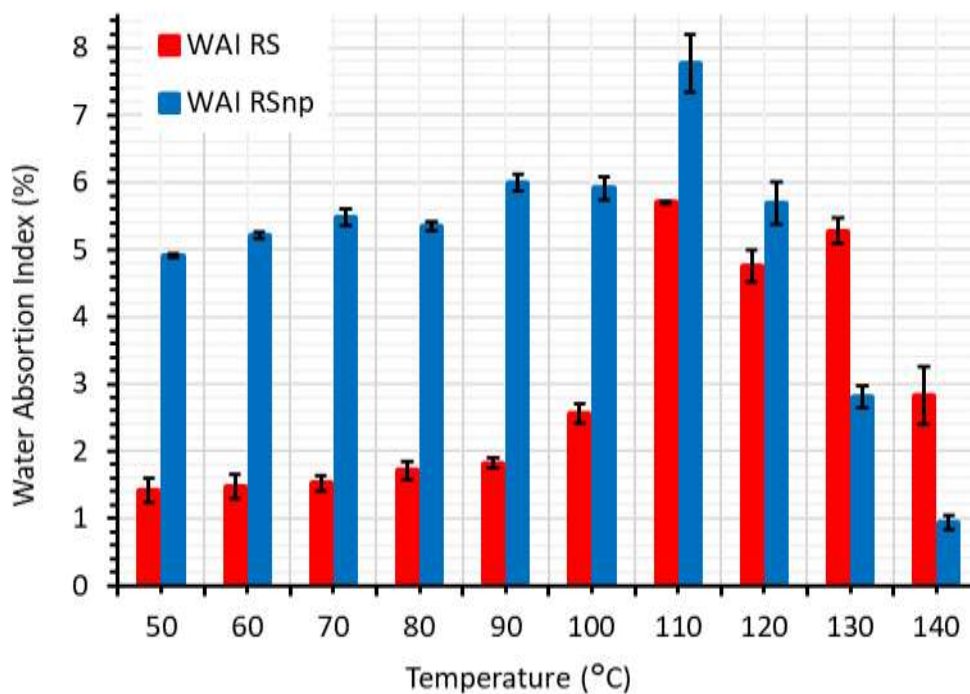
**ΓΡΑΦΗΜΑ 4.** Μεταβολή της διαλυτότητας των σωματιδίων ακατέργαστου αμύλου και των παραγομένων νανοσωματιδίων συναρτήσει της θερμοκρασίας.



**ΓΡΑΦΗΜΑ 5.** Γραφική απεικόνιση πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών ικανότητας διόγκωσης για το ακατέργαστο άμυλο και τα νανοσωματίδια.

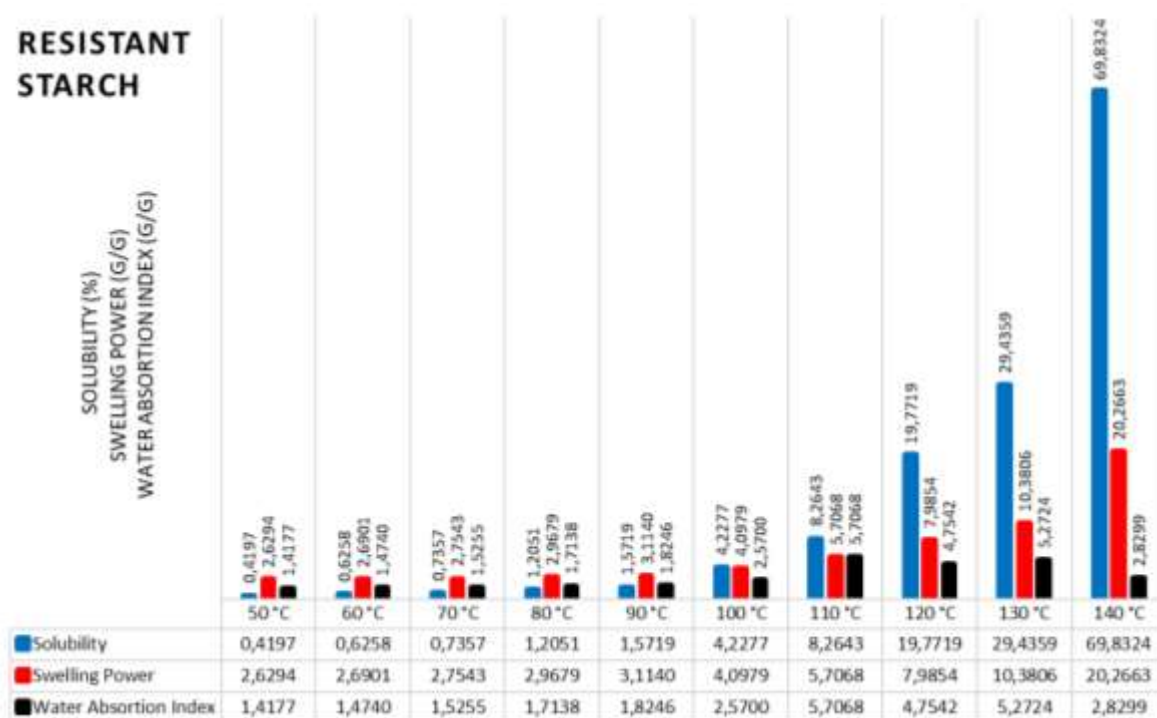


**ΓΡΑΦΗΜΑ 6.** Μεταβολή της ικανότητας διόγκωσης των σωματιδίων ακατέργαστου αμύλου και των παραγομένων νανοσωματιδίων συναρτήσει της θερμοκρασίας.

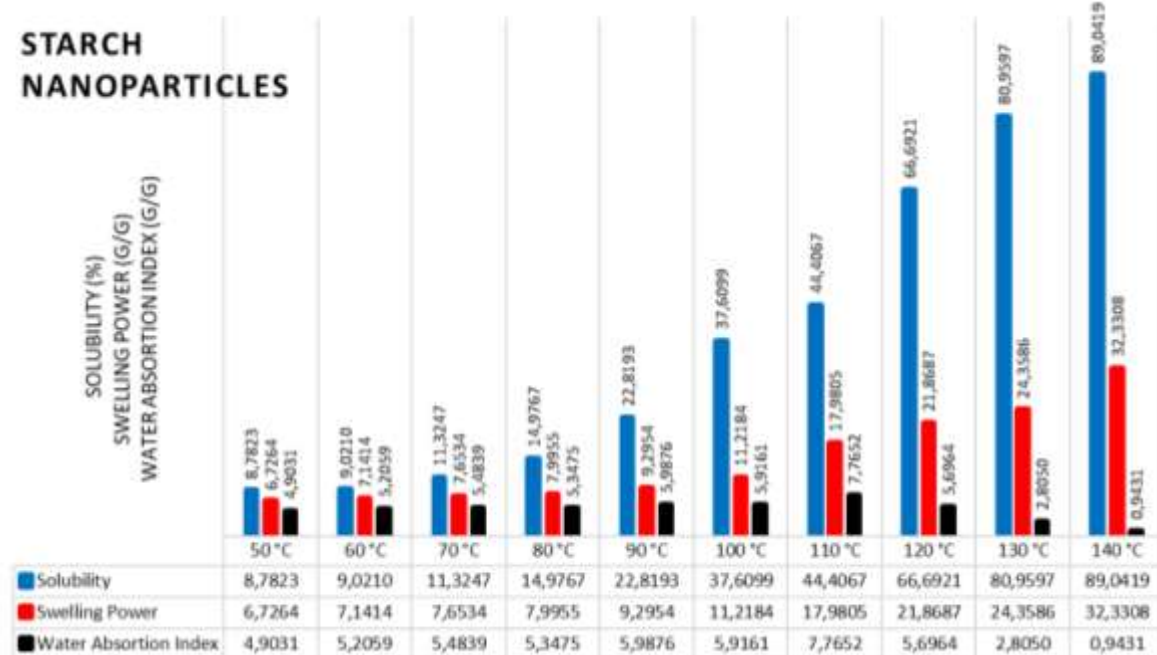


**ΓΡΑΦΗΜΑ 7.** Μεταβολή του δείκτη απορρόφησης νερού των σωματιδίων ακατέργαστου αμύλου και των παραγομένων νανοσωματιδίων συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Όλα τα αποτελέσματα μπορούν να εκφραστούν συνολικά και στα Γραφήματα 8 και 9 που ακολουθούν.



**ΓΡΑΦΗΜΑ 8.** Διαλυτότητα, ικανότητα διόγκωσης και δείκτης απορρόφησης νερού των σωματιδίων ακατέργαστου αμύλου ανά θερμοκρασία επεξεργασίας.

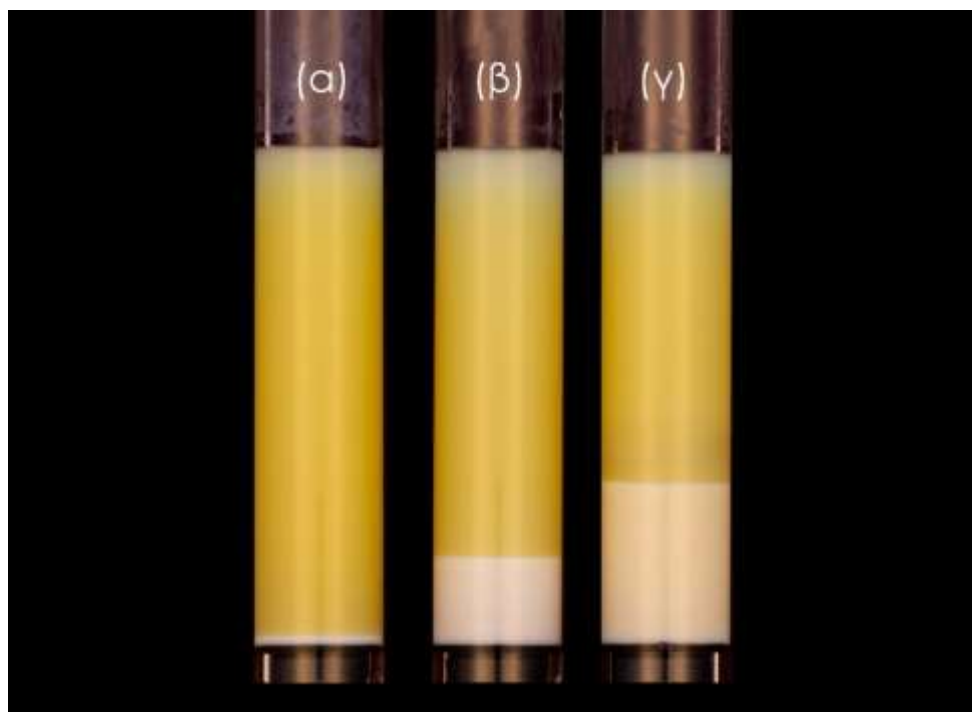


**ΓΡΑΦΗΜΑ 9.** Διαλυτότητα, ικανότητα διόγκωσης και δείκτης απορρόφησης νερού των νανοσωματιδίων αμύλου ανά θερμοκρασία επεξεργασίας.

#### 4.4. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΩΜΕΝΩΝ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ

Η οπτική παρατήρηση των γαλακτωμάτων για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα υπό σταθερές συνθήκες αποτελεί μια μέθοδο για να αξιολογηθεί η σταθερότητα τους σε συνδυασμό με την εκτίμηση των δεικτών που προκύπτουν από αυτή.

Για τις ανάγκες της μελέτης, αρχικά φτιαχτήκαν συστήματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε ως γαλακτωματοποιητής ακατέργαστο άμυλο συγκέντρωσης 1%, 5% και 10% και έλαιο σε συγκέντρωση 1%, χωρίς την χρήση υπερήχων. Μετά το πέρας 1 λεπτού, τα συστήματα διαχωρίστηκαν πλήρως και έτσι εκδηλώνεται η χαμηλή τους σταθερότητα όπως φαίνεται και στον Πίνακα 15. Στην Εικόνα 22, όπου και φαίνονται τα συστήματα, παρατηρούμε πως το άμυλο που δεν έχει καταφέρει να διαλυθεί και να δράσει ως γαλακτωματοποιητής εμφανίζεται ξεκάθαρα στον πυθμένα του σωλήνα, με έντονο λευκό χρώμα λόγω του μεγάλου μεγέθους των σωματιδίων που έχουν συσσωρευτεί εκεί λόγω βαρύτητας και στην κορυφή εντοπίζεται ένα παχύ στρώμα κρέμας εξαιτίας του φαινομένου της αποκορύφωσης.



**ΕΙΚΟΝΑ 22.** Γαλακτώματα με περιεκτικότητα α) 1% ακατέργαστο άμυλο- 1% έλαιο και β) 5% ακατέργαστο άμυλο - 1% έλαιο και γ) 10% ακατέργαστο άμυλο - 1% έλαιο κατά το πρώτο λεπτό αποθήκευσης, χωρίς ομογενοποίηση με υπερήχους.



Στην συνέχεια δημιουργήθηκαν τα γαλακτώματα με τα νανοσωματίδια αμύλου όπως φαίνεται στον Πίνακα 15. Στις Εικόνες 23 έως 40 μπορούμε να δούμε την εξέλιξη της σταθερότητας των γαλακτωμάτων στις διαφορετικές θερμοκρασίες αποθήκευσης για το χρονικό διάστημα των 60 ημερών.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 15.** Σειρά προκαταρκτικών δοκιμών (Preliminary test series).

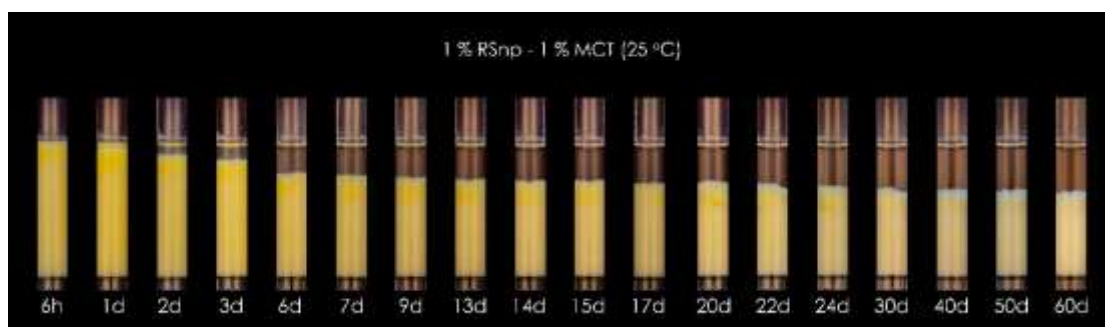
| MCT oil | Type of starch | Starch in emulsion | Visual Observation after emulsification |
|---------|----------------|--------------------|---|
| [%]     |                | mg/ml emulsion     |   |
| 1       | RS             | 0.01               | no emulsion                             |
| 5       | RS             | 0.01               | no emulsion                             |
| 10      | RS             | 0.01               | no emulsion                             |
| 1       | RSnp           | 0.01               | o/w some creaming                       |
| 5       | RSnp           | 0.01               | o/w no creaming                         |
| 10      | RSnp           | 0.01               | o/w no creaming                         |
| 1       | RSnp           | 0.03               | o/w no creaming                         |
| 5       | RSnp           | 0.03               | o/w no creaming                         |
| 10      | RSnp           | 0.03               | o/w no creaming                         |
| 1       | RSnp           | 0.05               | o/w no creaming                         |
| 5       | RSnp           | 0.05               | o/w no creaming                         |
| 10      | RSnp           | 0.05               | o/w no creaming                         |

Σε μια πρώτη οπτική παρατήρηση είναι εμφανές πως κατά την διάρκεια των 60 ημερών όλα τα γαλακτώματα με συγκέντρωση RSnp 1% και για τις 2 διαφορετικές θερμοκρασίες αποθήκευσης διαχωρίστηκαν (Εικόνα 41). Στα Γραφήματα 10 και 11, επιβεβαιώνεται η αποσταθεροποίηση των γαλακτωμάτων με συγκέντρωση RSnp 1% και με βάση τον SI. Η σταθερότητα του συστήματος γαλακτώματος Pickering εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το σχηματισμό του στρώματος των σωματιδίων που καλύπτει τα σταγονίδια λαδιού καθώς και από τη δομή του δικτύου που σχηματίζεται από αυτά στην υδατική φάση. Τα νανοσωματίδια χρησιμεύουν ως τοιχώματα για τα σταγονίδια ελαίου ενισχύουν τη σταθεροποίηση των συστημάτων (Azfaralariff et al., 2021). Έτσι φαίνεται πως η συγκέντρωση 1% RSnp δεν είναι αρκετή ώστε να προκύψει ένα σταθερό γαλάκτωμα Pickering.

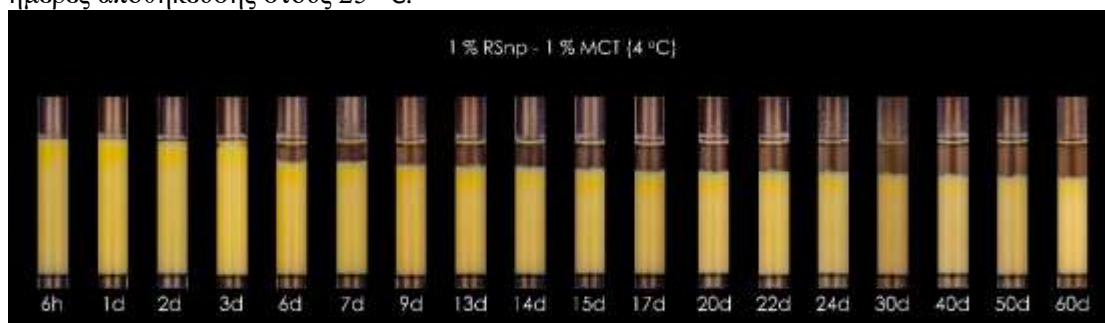
Όσον αφορά τα γαλακτώματα με συγκέντρωση RSnp 3% και 5%, αυτά δείχνουν να διαθέτουν μια αρκετά καλή σταθερότητα στις συγκεντρώσεις ελαίου 1% και 5%, καθώς έως την 20<sup>η</sup> μέρα αποθήκευσης διαθέτουν SI = 0% ενώ την 60<sup>η</sup> μέρα στους 25 °C ο δείκτης σταθερότητας είναι SI = 0% για 3% RSnp και 1% έλαιο, SI = 98% για

3% RSnp και 5% έλαιο στους 25 °C, SI = 99.4 % για 5% RSnp και 1% έλαιο και SI = 99.5 % για 5 % RSnp και 5% έλαιο (Γραφήματα 12 έως 15). Τα 4 αυτά γαλακτώματα έχουν SI = 0% για θερμοκρασία αποθήκευσης 4 °C, μετά το πέρας και των 60 ημερών. Στα γαλακτώματα με συγκέντρωση ελαίου 10% φαίνεται να εμφανίζεται διαχωρισμός φάσεων καθώς και μεγάλες σταγόνες ελαίου όπως φαίνεται στην Εικόνα 38, και στις δυο θερμοκρασίες αποθήκευσης. Με βάση τον δείκτη σταθερότητας, το γαλακτώμα που διαθέτει την καλύτερη σταθερότητα και στις 2 διαφορετικές θερμοκρασίες αποθήκευσης είναι αυτό με συγκέντρωση RSnp 3% και έλαιο 1% καθώς δεν εμφανίζει καθόλου αποσταθεροποίηση σε όλο το χρονικό διάστημα με SI =0. Τα αποτελέσματα συνάδουν με παλαιότερες μελέτες όπως του Li (2012) που υποστηρίζει πως η αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων αυξάνει την σταθερότητα των γαλακτωμάτων Pickering, καθώς δημιουργείται ένα δίκτυο στην υδατική βάση που μειώνει την κινητικότητα των μορίων και προσφέρει επιπλέον σταθερότητα στο σύστημα (C. Li et al., 2012).

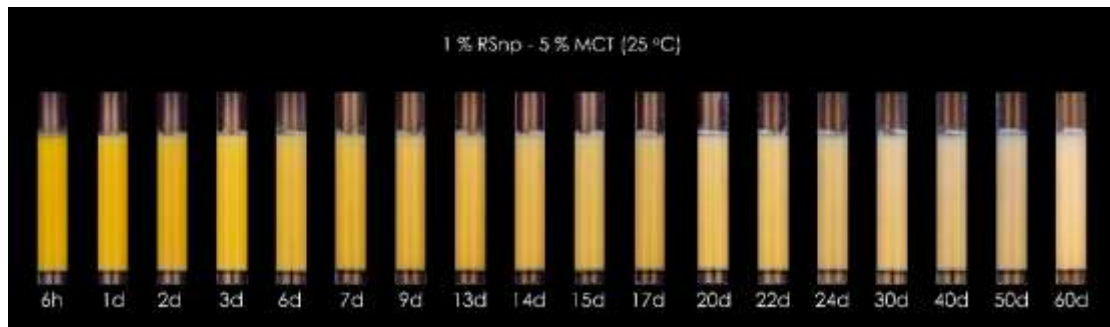
Αξίζει να σημειωθεί πως με το πέρας του χρόνου αρκετά γαλακτώματα φαίνεται να χάνουν το κίτρινο χρώμα τους, φαινόμενο που οφειλόταν στην οξείδωση της χρωστικής που χρησιμοποιήθηκε στο έλαιο, με στόχο να μας βοηθήσει στην οπτική παρατήρηση.



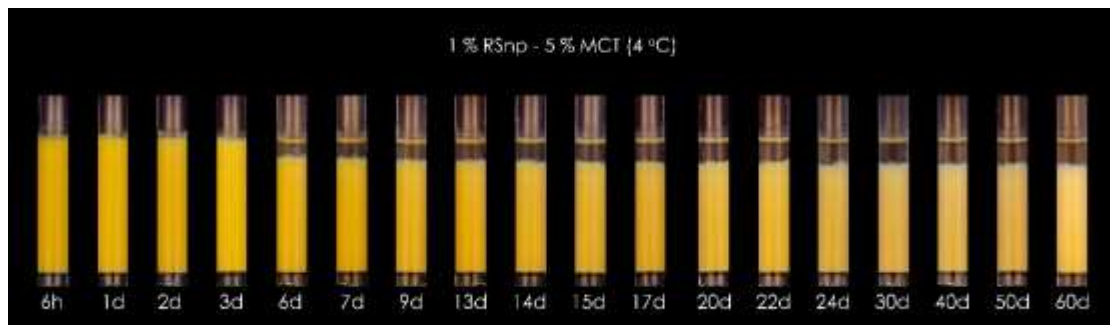
**ΕΙΚΟΝΑ 23.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 1% RSnp και 1% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.



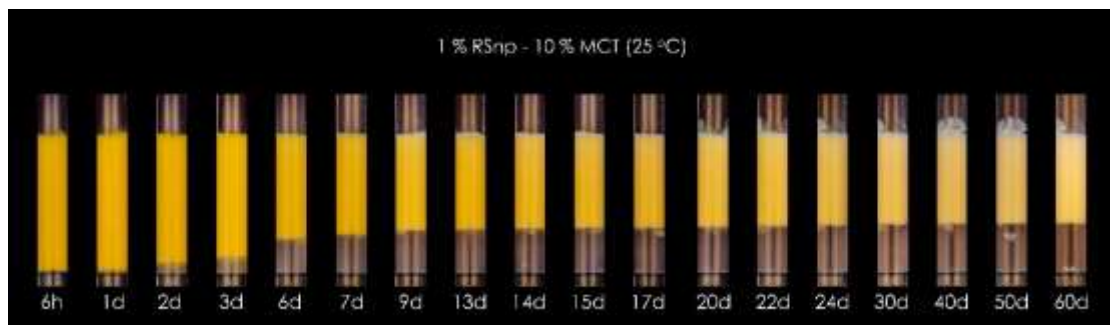
**ΕΙΚΟΝΑ 24.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 1% RSnp και 1% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.



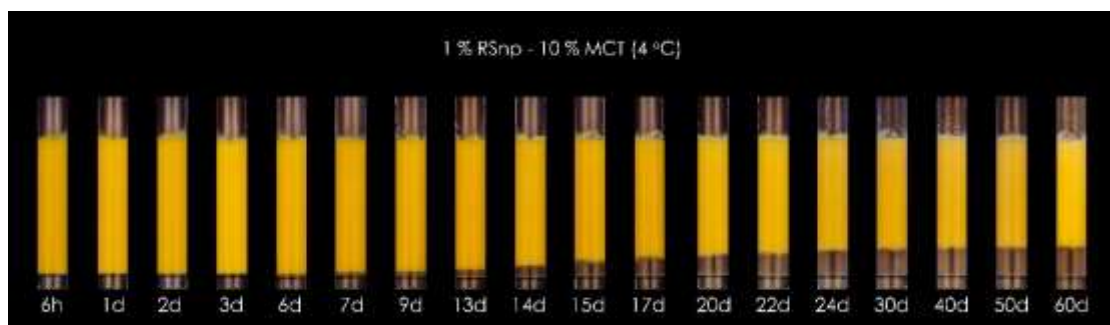
**ΕΙΚΟΝΑ 25.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 1% RSnp και 5% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.



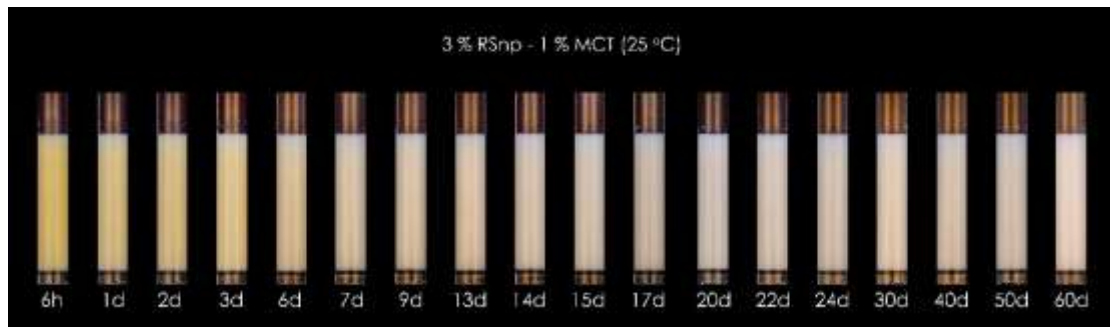
**ΕΙΚΟΝΑ 26.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 1% RSnp και 5% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.



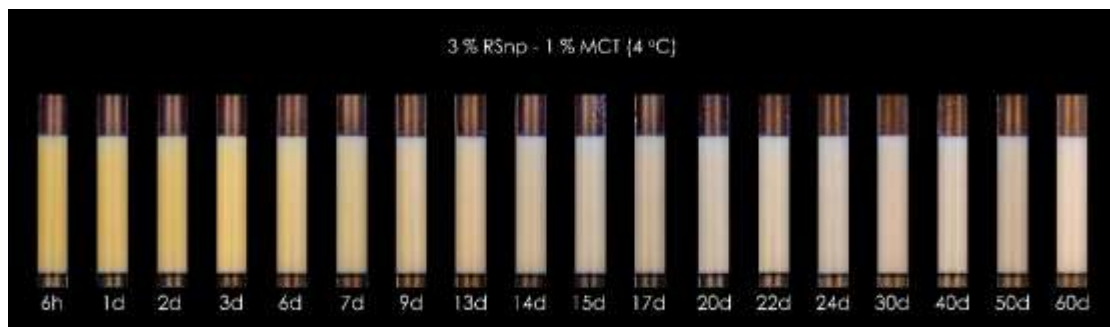
**ΕΙΚΟΝΑ 27.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 1% RSnp και 10% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.



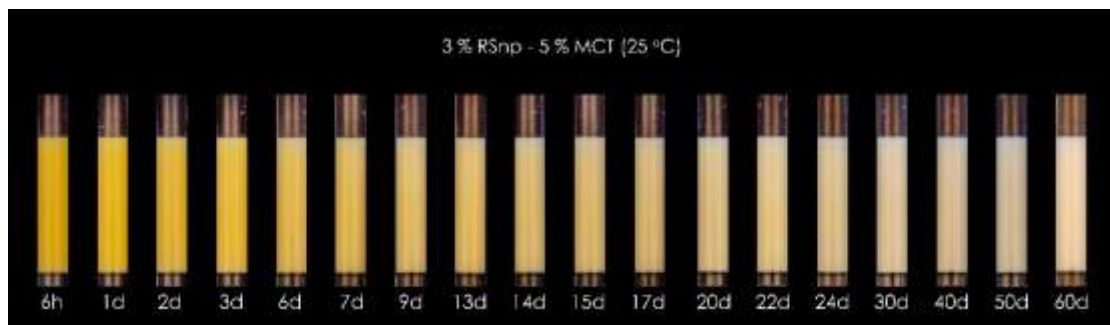
**ΕΙΚΟΝΑ 28.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 1% RSnp και 10% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.



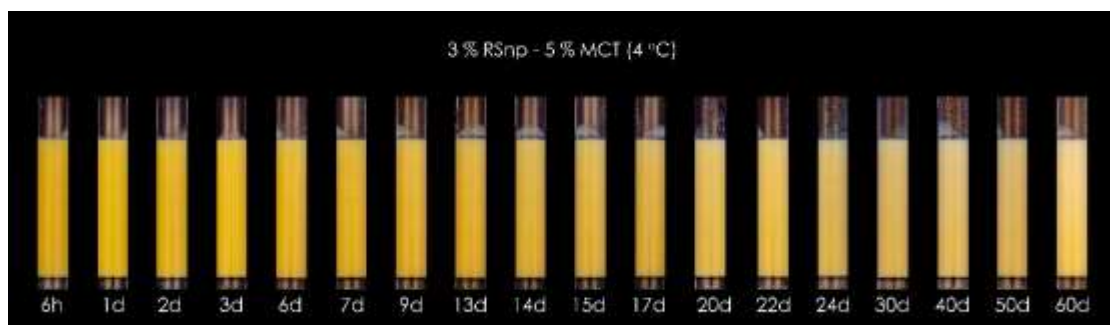
**ΕΙΚΟΝΑ 29.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 3% RSnp και 1% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.



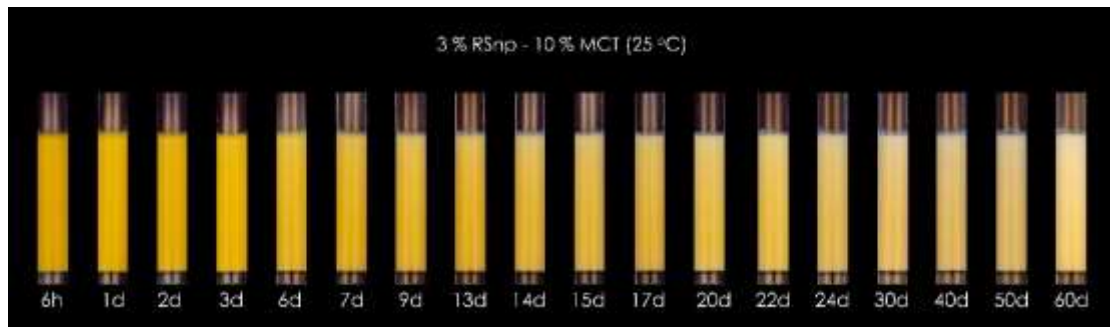
**ΕΙΚΟΝΑ 30.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 3% RSnp και 1% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.



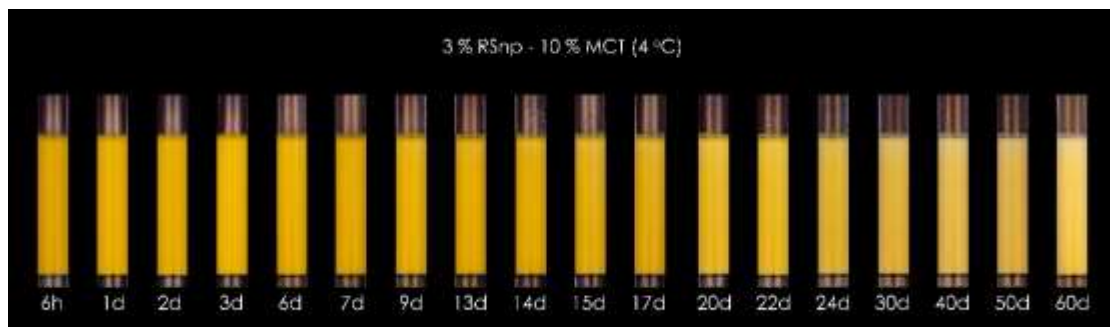
**ΕΙΚΟΝΑ 31.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 3% RSnp και 5% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.



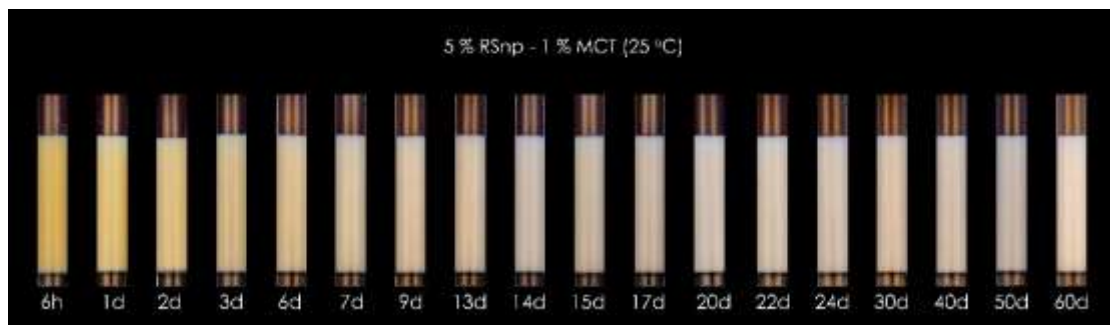
**ΕΙΚΟΝΑ 32.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 3% RSnp και 5% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.



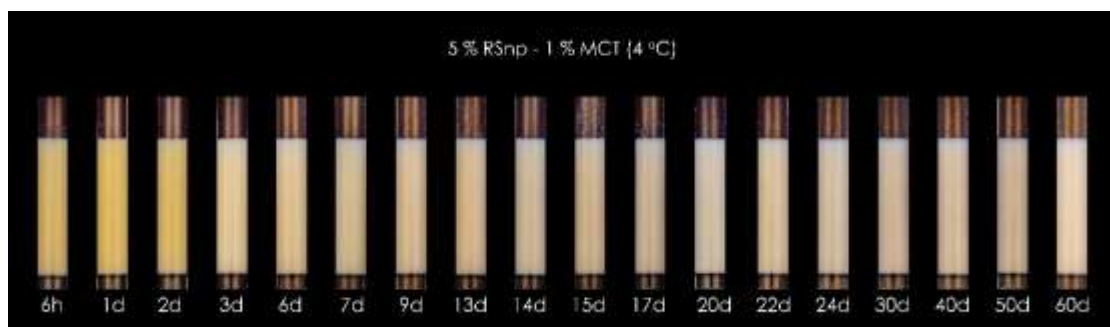
**ΕΙΚΟΝΑ 33.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 3% RSnp και 10% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.



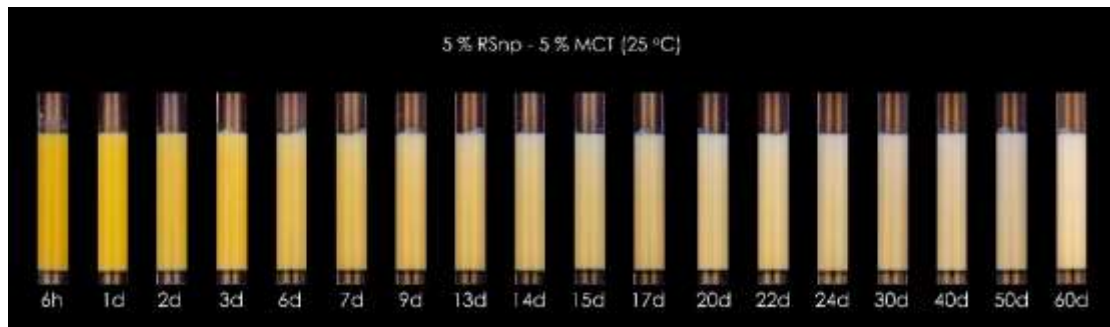
**ΕΙΚΟΝΑ 34.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 3% RSnp και 10% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.



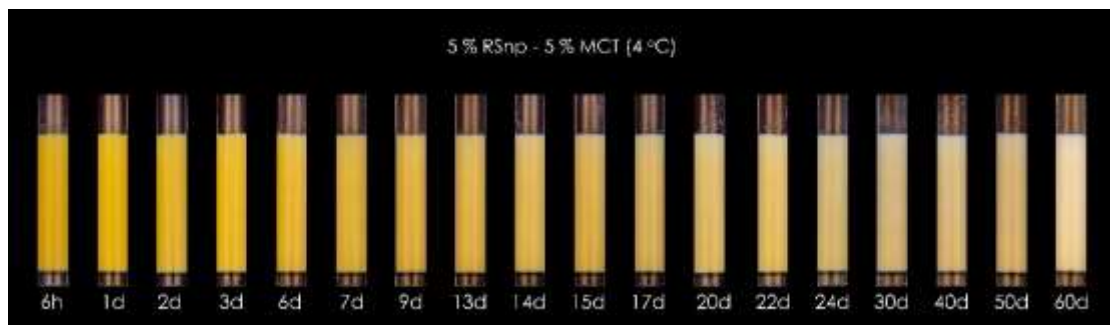
**ΕΙΚΟΝΑ 35.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 5% RSnp και 1% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.



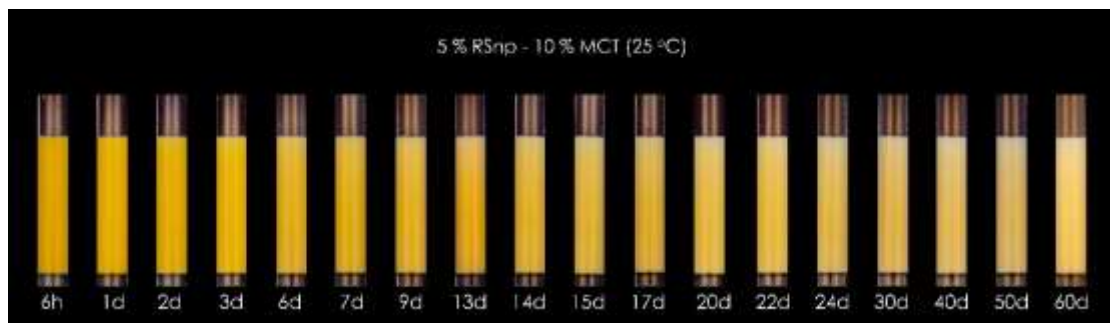
**ΕΙΚΟΝΑ 36.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 5% RSnp και 1% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.



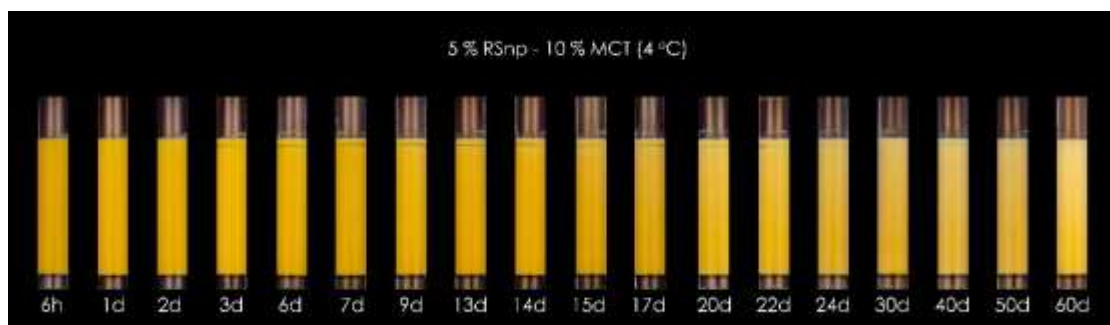
**ΕΙΚΟΝΑ 37.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 5% RSnp και 5% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.



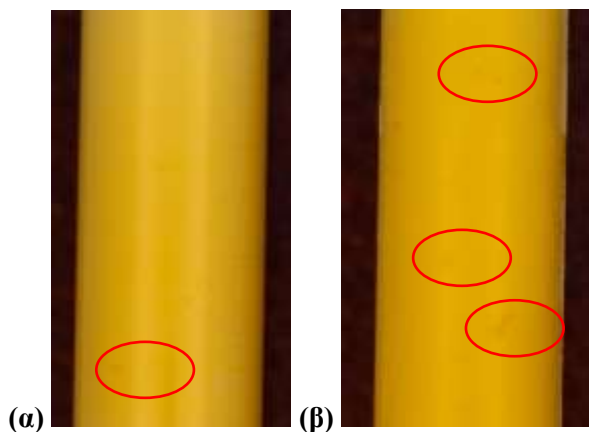
**ΕΙΚΟΝΑ 38.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 5% RSnp και 5% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.



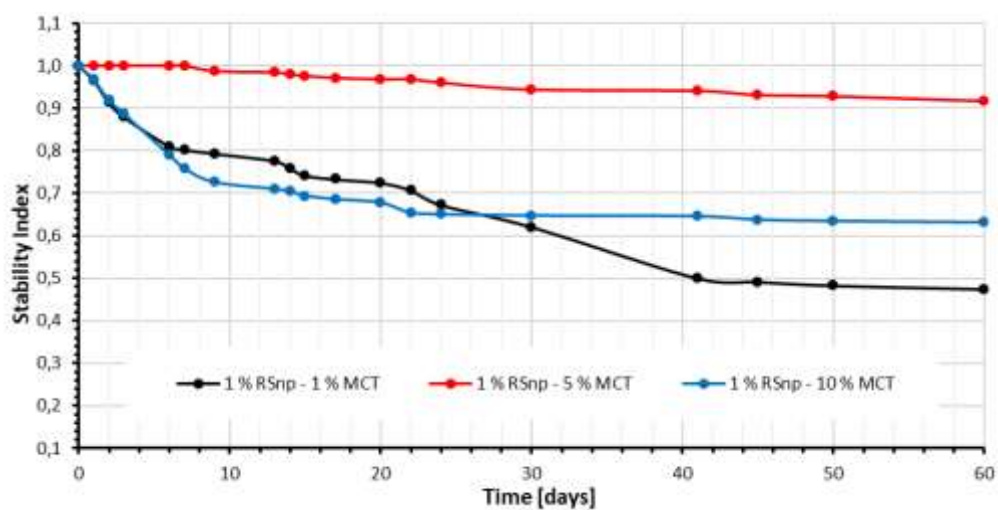
**ΕΙΚΟΝΑ 39.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 5% RSnp και 10% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 25 °C.



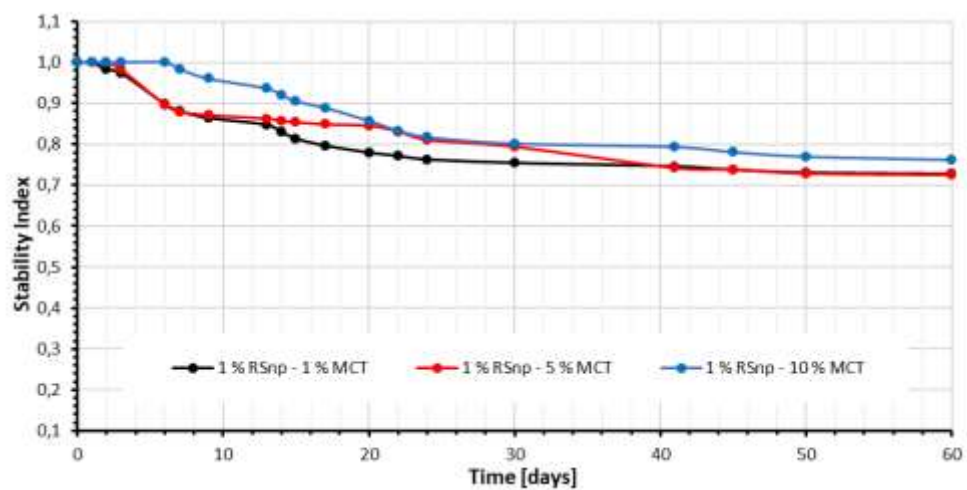
**ΕΙΚΟΝΑ 40.** Εμφάνιση γαλακτωμάτων περιεκτικότητας 5% RSnp και 10% ελαίου για 60 ημέρες αποθήκευσης στους 4 °C.



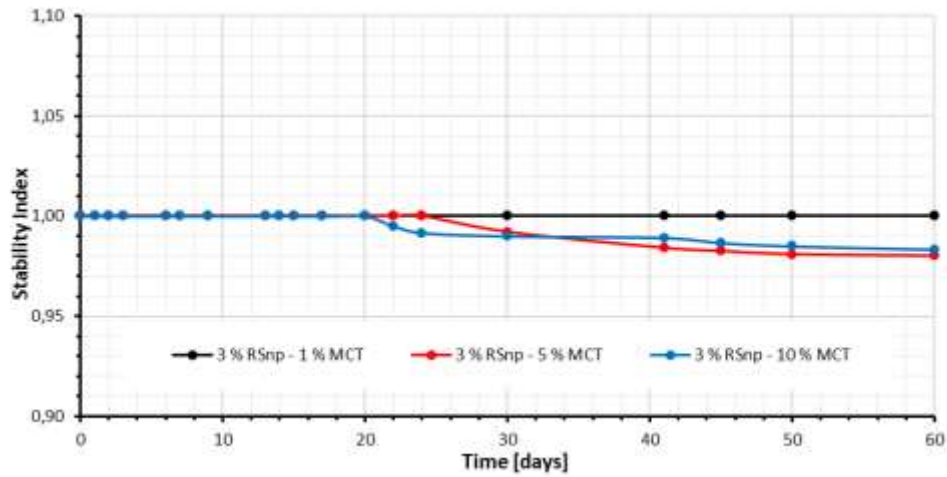
**ΕΙΚΟΝΑ 41.** Εμφάνιση σταγονιδίων ελαίου στα γαλακτώματα περιεκτικότητας 5% RSnp και 10% ελαίου στις 9 ημέρες αποθήκευσης στους (α) 4 °C και (β) 25 °C.



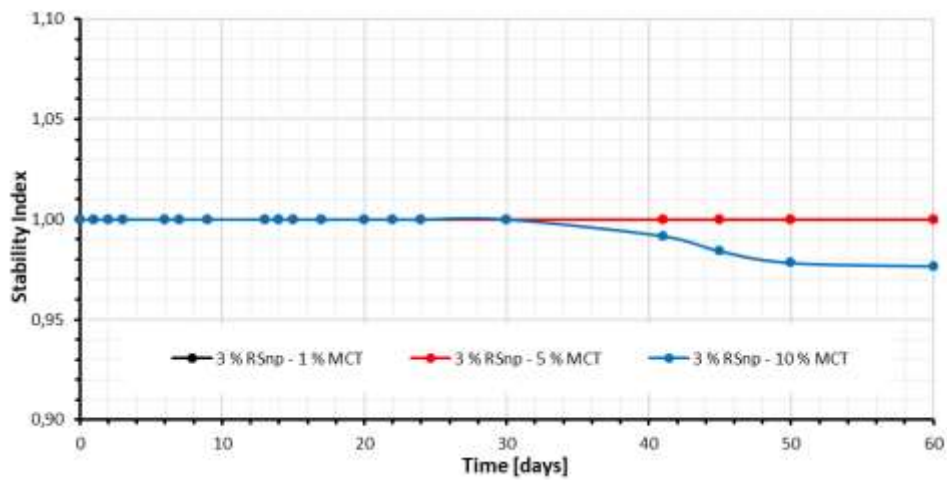
**ΓΡΑΦΗΜΑ 10.** Μεταβολή του δείκτη σταθερότητας συναρτήσει του χρόνου για γαλακτώματα με συγκέντρωση RSnp 1% και θερμοκρασία αποθήκευσης 25 °C.



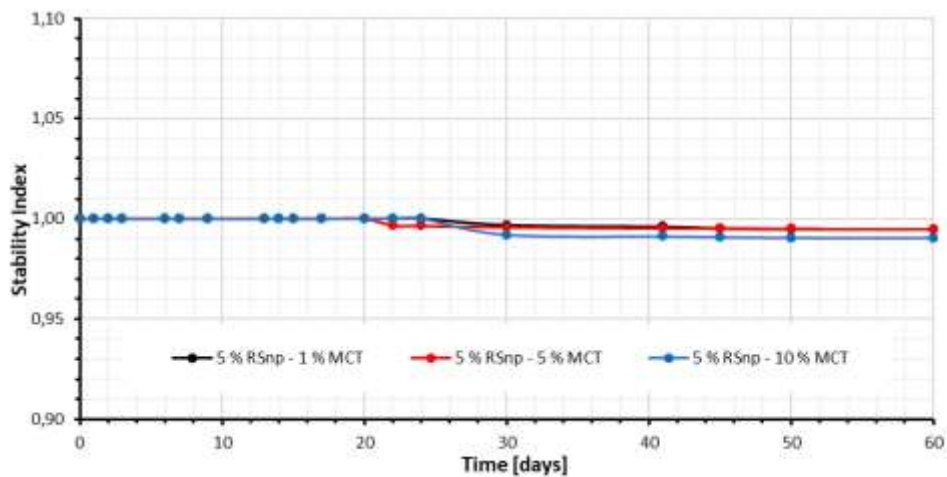
**ΓΡΑΦΗΜΑ 11.** Μεταβολή του δείκτη σταθερότητας συναρτήσει του χρόνου για γαλακτώματα με συγκέντρωση RSnp 1% και θερμοκρασία αποθήκευσης 4 °C.



**ΓΡΑΦΗΜΑ 12.** Μεταβολή του δείκτη σταθερότητας συναρτήσει του χρόνου για γαλακτώματα με συγκέντρωση RSnp 3% και θερμοκρασία αποθήκευσης 25 °C.

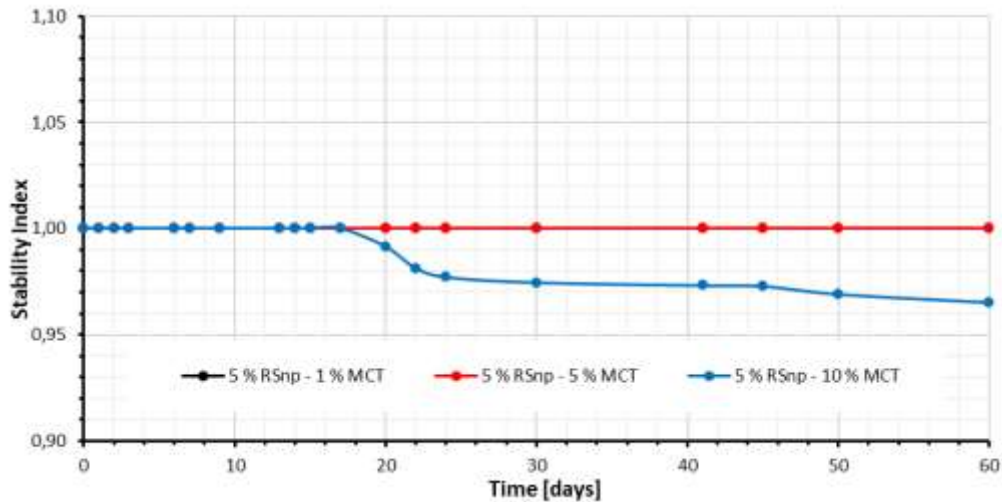


**ΓΡΑΦΗΜΑ 13.** Μεταβολή του δείκτη σταθερότητας συναρτήσει του χρόνου για γαλακτώματα με συγκέντρωση RSnp 3% και θερμοκρασία αποθήκευσης 4 °C.



**ΓΡΑΦΗΜΑ 14.** Μεταβολή του δείκτη σταθερότητας συναρτήσει του χρόνου για γαλακτώματα με συγκέντρωση RSnp 5% και θερμοκρασία αποθήκευσης 25 °C.





**ΓΡΑΦΗΜΑ 15.** Μεταβολή του δείκτη σταθερότητας συναρτήσει του χρόνου για γαλακτώματα με συγκέντρωση RSnp 5% και θερμοκρασία αποθήκευσης 4°C.

#### 4.5. ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΛΙΠΟΣΦΑΙΡΙΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ Ζ-ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΩΜΕΝΩΝ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ

Ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει την σταθερότητα ενός γαλακτώματος είναι και το μέγεθος των λιποσφαιρίων. Στα 4 γαλακτώματα (3% w/v RSnp - 1% v/v Oil, 3% w/v RSnp - 5% v/v Oil, 5% w/v RSnp - 1% v/v Oil και 5% w/v RSnp - 5% v/v Oil) που σύμφωνα με τον δείκτη σταθερότητας ήταν τα πλέον σταθερά, προχωρήσαμε σε μέτρηση του μεγέθους των λιποσφαιρίων τους 1 ώρα μετά την εκ νέου παρασκευή τους. Όλα τα δεδομένα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 14. Αναλυτικότερα, τα λιποσφαίρια με την μικρότερη υγροσκοπική διάμετρο παρατηρήθηκαν στο συστήματος 3% RSnp – 1% έλαιο, με μέση διάμετρο  $208.800 \pm 4.868$  nm, τα οποία παρουσιάζουν και αρκετά ικανοποιητική τιμή ζ-δυναμικού με απόλυτη τιμή  $24.250 \pm 0.964$ . Συνολικά τα γαλακτώματα με 3% w/v RSnp φαίνεται να διαθέτουν μικρότερο μέγεθος λιποσφαιρίων, από τα αντίστοιχα γαλακτώματα με 5% w/v RSnp. Παράλληλα παρατηρούμε πως τα μεγέθη των λιποσφαιρίων που σχηματίστηκαν στα γαλακτώματα που παρασκευάσαμε κυμαίνονται μεταξύ των 200 και των 250 nm, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 16, μεγέθη που έρχονται σε συμφωνία με μελέτες άλλων ερευνητών όπως του Ruan (2022).

Τα συστήματα με συγκέντρωση ελαίου 5% φαίνεται να διαθέτουν καλύτερο ζ-δυναμικό συγκριτικά με εκείνα με 1% έλαιο. Το ζ-δυναμικό των 2 αυτών γαλακτωμάτων είναι κατά απόλυτη τιμή περίπου 27 mV, τιμή πολύ κόντα στα 30 mV

που είναι και ο δείκτης για μια πολύ καλή σταθερότητα ενός συστήματος (Deore & Kale, 2017). Έτσι φαίνεται πως η αύξηση της συγκέντρωσης του ελαίου, αύξησε την επιφανειακή τάση στα τοιχώματα των λιποσφαιρίων και την σταθερότητα τους.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 16.** Τιμές της υγροσκοπικής διάμετρου και ζ-δυναμικού για τα συστήματα που μελετήθηκαν.

|       | MCT oil | Type of starch | Starch in emulsion | Zeta-potential  | Size            |
|-------|---------|----------------|--------------------|-----------------|-----------------|
|       | [%]     |                | mg/ml emulsion     | mV              | nm              |
| 0.01% | -       | RSnp           | 0.01               | -21.567 ± 1.344 | 169.989 ± 6.459 |
| 3.1   | 1       | RSnp           | 0.03               | -24.250 ± 0.964 | 208.800 ± 4.868 |
| 3.5   | 5       | RSnp           | 0.03               | -27.867 ± 0.731 | 251.525 ± 6.871 |
| 5.1   | 1       | RSnp           | 0.05               | -18.043 ± 1.292 | 237.500 ± 4.115 |
| 5.5   | 5       | RSnp           | 0.05               | -26.734 ± 1.762 | 255.975 ± 8.067 |

#### 4.6. ΜΕΛΕΤΗ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΟΥ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Τα ρεολογικά χαρακτηριστικά ενός γαλακτώματος αποτελούν βασικό κριτήριο για την ικανότητα χρήσης του σε βιομηχανικά προϊόντα. Ένα σταθερό γαλάκτωμα θα πρέπει να διατηρεί τα ρεολογικά χαρακτηριστικά του σε βάθος χρόνου και διαθέτει το κατάλληλο ιξώδες για το προϊόν που προορίζεται να χρησιμοποιηθεί.

Η ρεολογική συμπεριφορά ενός συστήματος επηρεάζεται σημαντικά από το μέγεθος των σταγονιδίων που το απαρτίζουν. Φαίνεται πως μια αύξηση στο μέγεθος των σταγονιδίων θα οδηγήσει σε μείωση του ιξώδους του συστήματος σε όλο το εύρος του ρυθμού διάτμησης (Pal, 2011).

Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν και περιγράφονται στα Γραφήματα 16, 17 και 18 βλέπουμε πως σε όλα τα συστήματα (υδατικά εναιωρήματα RSnp και γαλακτώματα Pickering) η αύξηση της διατμητικής τάσης προκαλεί μείωση του ιξώδους σε όλο το εύρος της, άρα τα δυο μεγέθη είναι αντιστρόφως ανάλογα. Με

βάση αυτό το εύρημα συμπεραίνουμε πως όλα τα συστήματα συμπεριφέρονται ως μη Νευτώνεια, όπως και την μελέτη του Dong (2021) οποίος κατέταξε συστήματα RSnp συγκέντρωσης 3% και 5% ως μη Νευτώνεια υγρά (Dong et al., 2021).

Όσον αφορά την επίδραση της σύστασης των συστημάτων στο ιξώδες τους, μπορούμε να πούμε πως το ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης είτε των νανοσωματιδίων στην υδατική φάση, είτε του ελαίου. Από τον Πίνακα 17, φαίνεται πως το ιξώδες του γαλακτώματος με συγκέντρωση ελαίου 5% διαθέτει το υψηλότερο φαινομενικό ιξώδες μεταξύ των συστημάτων με συγκέντρωση 3% RSnp ( $0.399 \pm 0.026$  έναντι  $0.132 \pm 0.023$  και  $0.175 \pm 0.034$ ) και αντίστοιχα μεταξύ των συστημάτων με συγκέντρωση 5% RSnp ( $0.586 \pm 0.029$  έναντι  $0.517 \pm 0.105$  και  $0.790 \pm 0.083$ ). Αυτό το συμπέρασμα έρχεται σε σύμφωνο με του Pal (2011), σύμφωνα με τον οποίο η αύξηση της συγκέντρωσης της διασπαρμένης φάσης, δηλαδή του ελαίου σε ένα γαλάκτωμα O/W, θα οδηγήσει στην αύξηση του ιξώδους. Αυτό εξηγείται με βάση τον μηχανισμό που υποστηρίζει πως τα σταγονίδια του ελαίου αυξάνουν το μέγεθος τους με αποτέλεσμα να καλύπτουν περισσότερο χώρο στην υδατική φάση και να αλληλοεπιδρούν υδροδυναμικά με τα γειτονικά σταγονίδια (Pal, 2011).

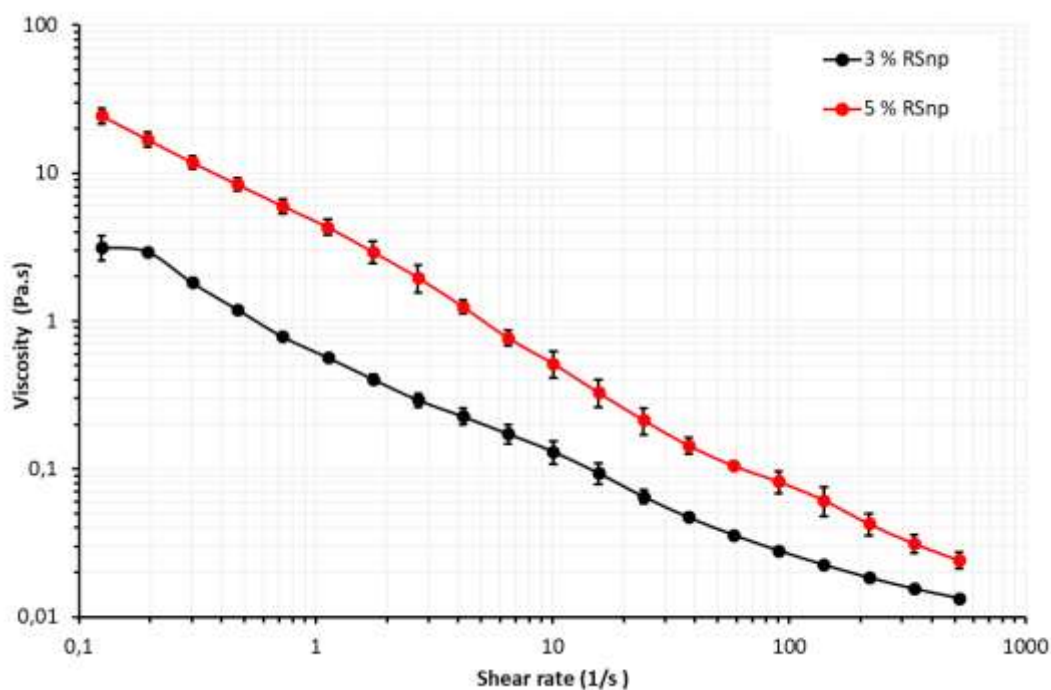
Συμπερασματικά, η αύξηση του όγκου της διασπαρμένης φάσης σε ένα γαλάκτωμα θα πρέπει να γίνεται με προσοχή, καθώς μετά από ένα κρίσιμο όριο το γαλάκτωμα κινδυνεύει να καταστραφεί λόγω αναστροφής φάσης.

Επιπροσθέτως, από τον Πίνακα 17 παρατηρείται πως τα συστήματα με συγκέντρωση RSnp 5% διαθέτουν μεγαλύτερο ιξώδες από τα αντίστοιχα συστήματα με συγκέντρωση RSnp 3%. Αυτό το αποτέλεσμα έρχεται σε συμφωνία με την μελέτη του Jiang (2016), σύμφωνα με τον οποίο η αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων σε ένα σύστημα, προκαλεί αύξηση του ιξώδους του (S. Jiang et al., 2016).

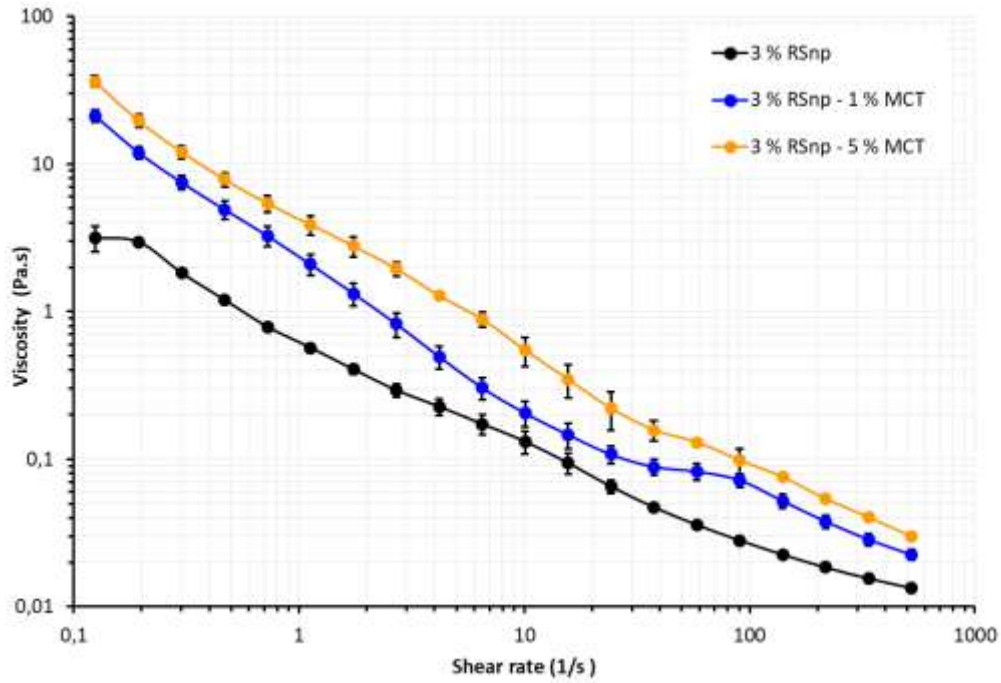
Στον Πίνακα 17 βλέπουμε επίσης πως οι τιμές του flow index είναι για όλα τα συστήματα μικρότερη του 1, άρα πρόκειται για υγρά που ανήκουν στην κατηγορία των ψευδοπλαστικών, μη Νευτώνειων υγρών (Björn et al., 2012).

**ΠΙΝΑΚΑΣ 17.** Ρεολογικά χαρακτηριστικά συστημάτων.

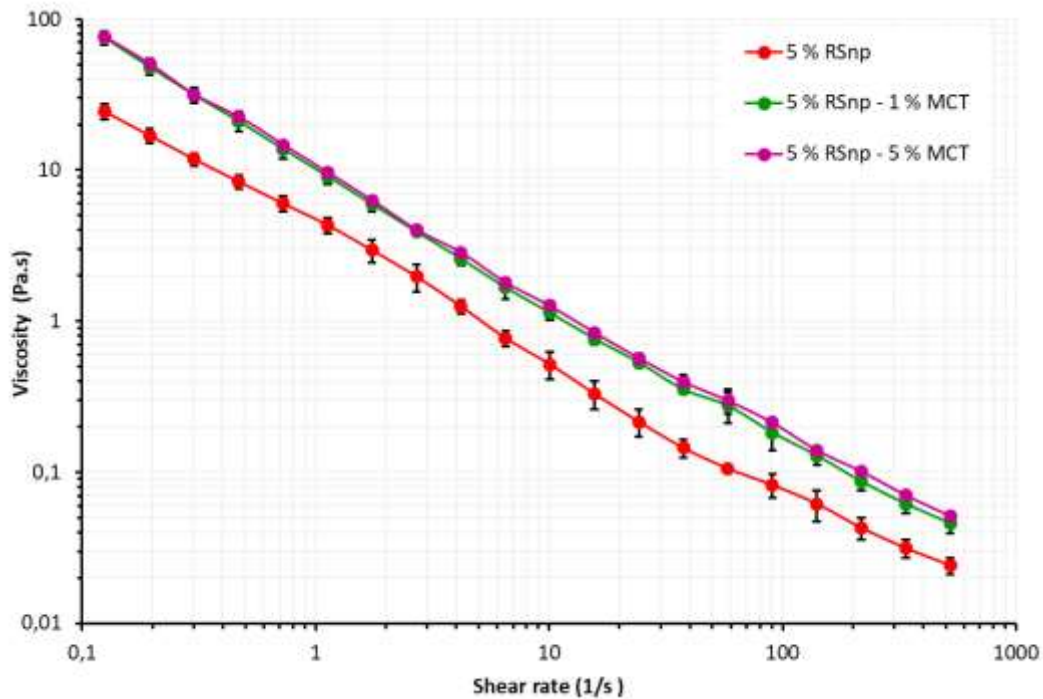
| MCT oil | Type of starch | Starch in emulsion | Apparent Viscosity $\eta_a$ ( $10 \text{ s}^{-1}$ ) | Consistency index (k) | Flow index (n) | Correlation coefficient ( $R^2$ ) |
|---------|----------------|--------------------|---|-----------------------|----------------|-----------------------------------|
| [%]     |                | [mg/ml emulsion]   | [Pa.s]  | [Pa.s <sup>n</sup> ]  |                |                                   |
| -       | RSnp           | 0.03               | $0.132 \pm 0.023$                                   | 0.678                 | 0.314          | 0.938                             |
| -       | RSnp           | 0.05               | $0.517 \pm 0.105$                                   | 4.180                 | 0.136          | 0.866                             |
| 1       | RSnp           | 0.03               | $0.175 \pm 0.034$                                   | 2.279                 | 0.185          | 0.807                             |
| 5       | RSnp           | 0.03               | $0.399 \pm 0.026$                                   | 4.399                 | 0.157          | 0.872                             |
| 1       | RSnp           | 0.05               | $0.586 \pm 0.029$                                   | 10.100                | 0.107          | 0.900                             |
| 5       | RSnp           | 0.05               | $0.790 \pm 0.083$                                   | 10.700                | 0.120          | 0.923                             |



**ΓΡΑΦΗΜΑ 16.** Μεταβολή ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης των υδατικών εναιωρημάτων με συγκέντρωση 3% και 5% RSnp.



**ΓΡΑΦΗΜΑ 17.** Μεταβολή ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης των 3 συστημάτων με συγκέντρωση 3% RSnp (υδατικό εναιώρημα και γαλακτώματα με 1% και 5% έλαιο).

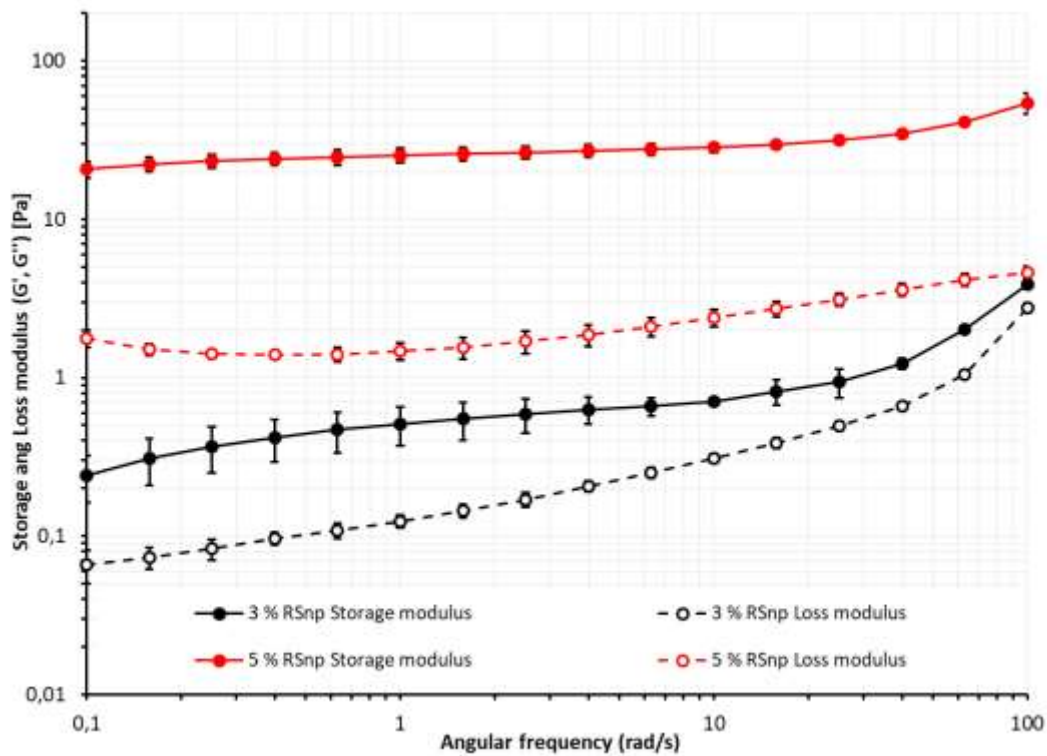


**ΓΡΑΦΗΜΑ 18.** Μεταβολή ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης των 3 συστημάτων με συγκέντρωση 5% RSnp (υδατικό εναιώρημα και γαλακτώματα με 1% και 5% έλαιο).

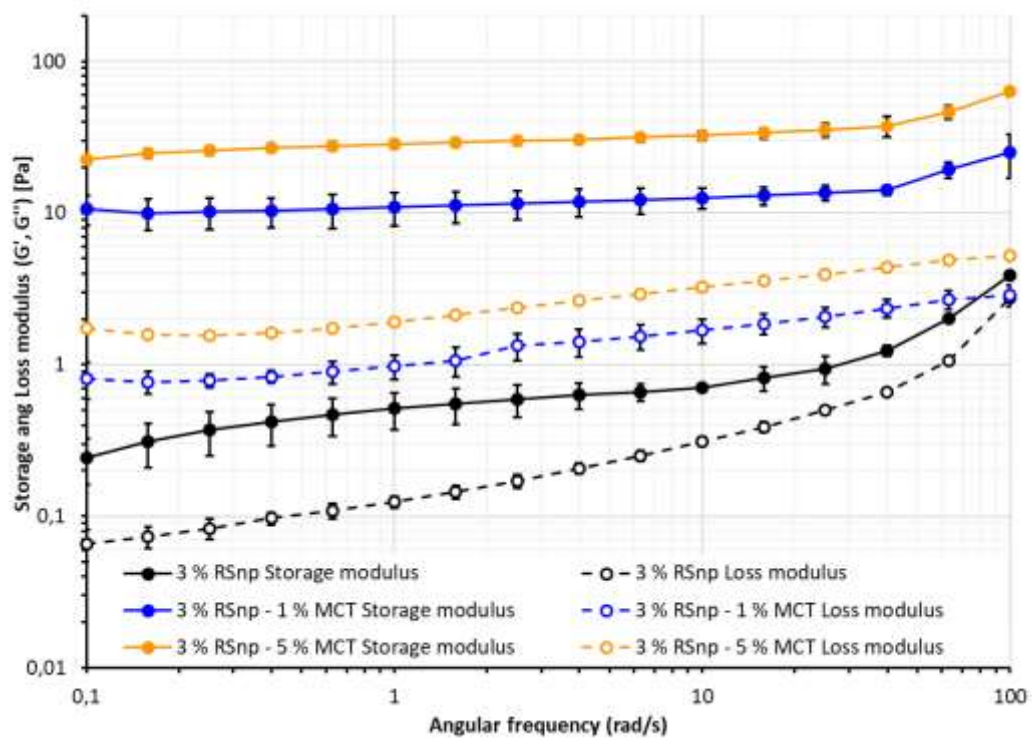
Η ιξωδοελαστική συμπεριφορά ενός συστήματος αποτελεί βασικό μέρος των ρεολογικών χαρακτηριστικών του. Για να αξιολογηθεί αυτή η συμπεριφορά μελετώνται τα μετρά του συντελεστή αποθήκευσης (storage modulus) και του συντελεστή απώλειας (loss modulus) ενός συστήματος μετά από δυναμικές δοκιμές. Ο συντελεστής αποθήκευσης ( $G'$ ) αντιστοιχεί στην ενέργεια που αποθηκεύεται και συνεπώς απελευθερώνεται ανά κύκλο παραμόρφωσης του συστήματος ανά μονάδα όγκου και είναι η ιδιότητα που συσχετίζεται με την ελαστική του συμπεριφορά. Ο συντελεστής απώλειας ( $G''$ ) αντιστοιχεί στην ενέργεια που διαχέεται ως θερμότητα ανά κύκλο παραμόρφωσης του συστήματος ανά μονάδα όγκου και είναι η ιδιότητα που σχετίζεται με την ιξώδη- πλαστική συμπεριφορά του (Gunasekaran & Ak, 2000).

Σύμφωνα με τα Γραφήματα 19, 20 και 21, σε όλα τα συστήματα η παράμετρος  $G'$  είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη  $G''$  για όλο το εύρος γωνιακών συχνοτήτων 0.1- 100 rad/s. Γεγονός που φανερώνει πως ενισχύεται η συμπεριφορά που κάνει όλα τα σύστημα να μοιάζουν με στερεό ή gel. Παρατηρώντας προσεκτικά τα γραφήματα, βλέπουμε πως όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των RSnp, η απόσταση των παραμέτρων  $G'$  και  $G''$  αυξάνεται. Ομοίως το ίδιο παρατηρείται και όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του ελαίου. Το γεγονός αυτό εκδηλώνει την ενίσχυση της συμπεριφοράς gel των συστημάτων με της αύξηση των συγκεντρώσεων RSnp ή ελαίου. Τα ευρήματα αυτά συνάδουν με τα αποτελέσματα των μελετών του Dong (2021) και του Glasser (2019) (Dong et al., 2021; Glasser et al., 2019).

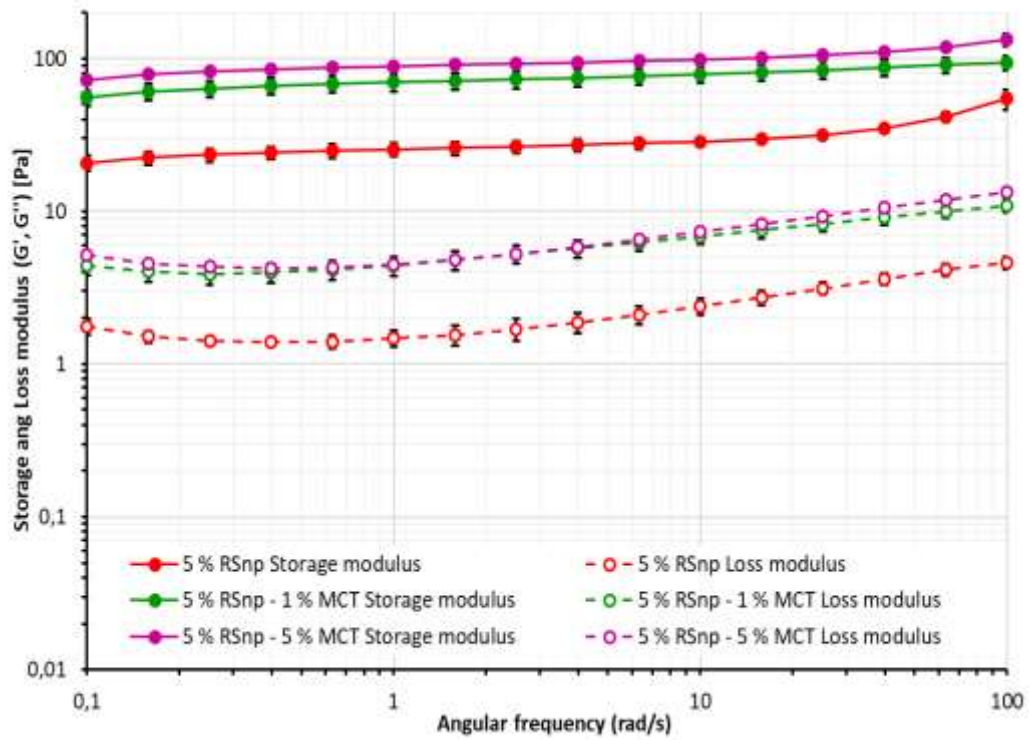
Με βάση όλα τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 17 και στα Γραφήματα 19, 20 και 21, φαίνεται πως το υδατικό εναιώρημα με συγκέντρωση RSnp 3% έχει το μικρότερο φαινομενικό ιξώδες για γωνιακή ταχύτητα  $10 \text{ s}^{-1}$ ,  $0.132 \pm 0.023 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , και ταυτόχρονα τις χαμηλότερες τιμές  $G'$  και  $G''$ . Η υψηλότερη τιμή φαινομενικού ιξώδους για γωνιακή ταχύτητα  $10 \text{ s}^{-1}$ ,  $0.790 \pm 0.083 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , εντοπίζεται στο γαλάκτωμα με την υψηλότερη συγκέντρωση RSnp και ελαίου (5% και 5%, αντίστοιχα) το οποίο διαθέτει τις μεγαλύτερες τιμές  $G'$  και  $G''$  με ταυτόχρονα την μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ τους, συγκριτικά με όλα τα υπόλοιπα συστήματα. Συμπερασματικά, το γαλάκτωμα 5% RSnp - 5% έλαιο είναι και αυτό που έχει πιο έντονα συμπεριφορά gel.



**ΓΡΑΦΗΜΑ 19.** Μεταβολή των  $G'$  &  $G''$  συναρτήσει της γωνιακής συχνότητας για τα 2 υδατικά εναιωρήματα RSnp.



**ΓΡΑΦΗΜΑ 20.** Μεταβολή των  $G'$  &  $G''$  συναρτήσει της γωνιακής συχνότητας των 3 συστημάτων με συγκέντρωση 3% RSnp (υδατικό εναιώρημα και γαλακτώματα με 1% και 5% έλαιο).



**ΓΡΑΦΗΜΑ 21.** Μεταβολή των  $G'$  &  $G''$  συναρτήσει της γωνιακής συχνότητας των 3 συστημάτων με συγκέντρωση 5% RSnp (υδατικό εναιώρημα και γαλακτώματα με 1% και 5% έλαιο).



## 5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η φυσική τροποποίηση του μεγέθους των κόκκων αμύλου με σκοπό την παρασκευή σταθερών γαλακτωμάτων ελαίου σε νερό τύπου Pickering.

Παρατηρήθηκε ότι η μέθοδος της νανοκατακρήμνισης αποτελεί μια τεχνική που μπορεί να μειώνει, μη χημικά, το μέγεθος κόκκων ανθεκτικού αμύλου και η επεξεργασία με την χρήση υπερήχων για 60 λεπτά με στόχο την διάσπαση των συσσωματωμάτων επαρκεί ώστε να δημιουργηθούν νανοσωματίδια αμύλου μεγέθους ~170 nm, και ζ-δυναμικού -21.5 mV. Τα παραγόμενα εναιωρήματα αποτέλεσαν την υδατική φάση για την παρασκευή γαλακτωμάτων τύπου Pickering. Συνολικά παρασκευάστηκαν 9 διαφορετικά γαλακτώματα συγκέντρωσης RSnp 1%, 3% και 5% w/v και συγκέντρωσης ελαίου 1%, 3% και 5% v/v, με 2 επαναλήψεις το κάθε ένα. Η ομογενοποίηση των γαλακτωμάτων με υπερήχους απέδωσε γαλακτώματα, τα οποία για συγκεντρώσεις 3% και 5% RSnp w/v και συγκεντρώσεις 1% και 5% v/v ελαίου, σύμφωνα με τις οπτικές παρατηρήσεις, παρουσίασαν καλή σταθερότητα σε θερμοκρασία δωματίου και υπό ψύξη, για διάρκεια 60 ημερών. Αμέσως μετά την παρασκευή τους, τα γαλακτώματα απαρτίζονταν σταγονίδια μεγέθους εντός του εύρους των ~200 έως ~250 nm, ανάλογα την σύσταση κάθε γαλακτώματος. Το μικρότερο μέγεθος λιποσφαιρίων συναντάται στο γαλάκτωμα συγκέντρωση RSnp 3% και έλαιο 1%. Επίσης, το γαλάκτωμα με συγκέντρωση RSnp 3% και έλαιο 1% φαίνεται με βάση τον δείκτη σταθερότητάς να είναι το πιο σταθερό γαλάκτωμα και στις 2 θερμοκρασίες αποθήκευσης. Όσον αφορά τα ρεολογικά χαρακτηριστικά, επιβεβαιώνεται πως όλα τα γαλακτώματα παρουσίασαν συμπεριφορά ισχυρών ή ασθενών gel.

Η τιμή του ιξώδους, όπως και στην περίπτωση του μεγέθους των σταγονιδίων, αυξανόταν είτε με αύξηση της συγκέντρωσης RSnp είτε με αύξηση της συγκέντρωσης του ελαίου, για όλο το εύρος των διατμητικών τάσεων που εφαρμόστηκαν.

Τέλος φάνηκε πως η μείωση του μεγέθους των κόκκων ανθεκτικού αμύλου στην τάξη των νανοσωματιδίων οδήγησε σε αύξηση της διαλυτότητας αγγίζοντας ακόμα και το ποσοστό του 90% για θέρμανση σε θερμοκρασία 140 °C. Ομοίως με την διαλυτότητα, η μείωση του μεγέθους των κόκκων οδήγησε σε αύξηση της ικανότητας διόγκωσης και της ικανότητας κατακράτησης νερού. Τέλος, μέσω της χρήσης μαθηματικού

μοντέλου που εφαρμόστηκε για την διαλυτότητα και τον βαθμό διόγκωσης, είναι εφικτό να προβλεφθεί η ζητούμενη τιμή των χαρακτηριστικών αυτών σε διαφορετικές τιμές στόχους. Απαραίτητη προϋπόθεση το υδατικό διάλυμα να έχει 1% συγκέντρωση ακατέργαστων κόκκων ανθεκτικού αμύλου ή νανοσωματιδίων και οι θερμοκρασίες στόχοι να κυμαίνονται από 50 °C έως 140 °C.

Τα γαλακτώματα τύπου Pickering με χρήση νανοσωματιδίων ανθεκτικού αμύλου μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην βιομηχανία τροφίμων ως λιπαρή φάση σε αρτοσκευάσματα ή dressing. Έτσι, μελλοντικά, θα ήταν σκόπιμο να μελετηθεί το κατά πόσο τα νανοσωματίδια ανθεκτικού αμύλου διατηρούν τα διατροφικά πλεονεκτήματα του φυσικού ανθεκτικού αμύλου και αυξάνουν την διατροφική αξία ενός τροφίμου.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ai, Y., & Jane, J. L. (2015). Gelatinization and rheological properties of starch. *Starch - Stärke*, 67(3–4), 213–224. <https://doi.org/10.1002/STAR.201400201>
- Alcázar-Alay, S. C., & Meireles, M. A. A. (2015). Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. *Food Science and Technology*, 35(2), 215–236. <https://doi.org/10.1590/1678-457X.6749>
- Alsaffar, A. A. (2011). Effect of food processing on the resistant starch content of cereals and cereal products – a review. *International Journal of Food Science & Technology*, 46(3), 455–462. <https://doi.org/10.1111/J.1365-2621.2010.02529.X>
- An, D., Li, H., Li, D., Zhang, D., Huang, Y., Obadi, M., & Xu, B. (2022). The relation between wheat starch properties and noodle springiness: From the view of microstructure quantitative analysis of gluten-based network. *Food Chemistry*, 393, 133396. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2022.133396>
- Ashraf, S., Anjum, M., Nadeem, M., & Riaz, A. (2012). Functional & technological aspects of resistant starch. *Pakistan Journal of Food Sciences*, 22(2), 2226–5899.
- Authority, E. F. S. (2019). Dietary Reference Values for nutrients Summary report. *EFSA Supporting Publications*, 14(12). <https://doi.org/10.2903/sp.efsa.2017.e15121>
- Aveyard, R., Binks, B. P., & Clint, J. H. (2003). Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100–102(SUPPL.), 503–546. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00069-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00069-6)
- Azfaralariff, A., Farahfaiqah, F., Joe, L. S., Fazry, S., Mohamed, M., Nazar, M. F., & Lazim, A. M. (2021). Sago starch nanocrystal-stabilized Pickering emulsions: Stability and rheological behavior. *International Journal of Biological Macromolecules*, 182, 197–206. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2021.03.132>
- Bardin, M., Knight, P. C., & Seville, J. P. K. (2004). On control of particle size distribution in granulation using high-shear mixers. *Powder Technology*, 140(3), 169–175. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2004.03.003>
- Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M., & Rizzolio, F. (2020). The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules*, 25(1). <https://doi.org/10.3390/MOLECULES25010112>
- Bel Haaj, S., Thielemans, W., Magnin, A., & Boufi, S. (2016). Starch nanocrystals and starch nanoparticles from waxy maize as nanoreinforcement: A comparative study. *Carbohydrate Polymers*, 143, 310–317. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2016.01.061>
- Bemiller, J. N., & Huber, K. C. (2015). Physical Modification of Food Starch Functionalities. <Http://Dx.Doi.Org/10.1146/Annurev-Food-022814-015552>, 6, 19–69. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV-FOOD-022814-015552>

- Berton-Carabin, C. C., & Schroën, K. (2015). Pickering Emulsions for Food Applications: Background, Trends, and Challenges. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-food-081114-110822>, 6, 263–297. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-081114-110822>
- Birt, D. F., Boylston, T., Hendrich, S., Jane, J.-L., Hollis, J., Li, L., McClelland, J., Moore, S., Phillips, G. J., Rowling, M., Schalinske, K., Scott, M. P., & Whitley, E. M. (2013). Resistant Starch: Promise for Improving Human Health. *Advances in Nutrition*, 4(6), 587–601. <https://doi.org/10.3945/AN.113.004325>
- Björn, A., Segura, P., Monja, L., Karlsson, A., Ejlertsson, J., & Svensson, B. H. (2012). Rheological Characterization. In *Biogas* (pp. 63–76). [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com)
- Boufi, S., Bel Haaj, S., Magnin, A., Pignon, F., Impéror-Clerc, M., & Mortha, G. (2018). Ultrasonic assisted production of starch nanoparticles: Structural characterization and mechanism of disintegration. *Ultrasonics Sonochemistry*, 41, 327–336. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.033>
- Chivero, P., Gohtani, S., Yoshii, H., & Nakamura, A. (2016). Assessment of soy soluble polysaccharide, gum arabic and OSA-Starch as emulsifiers for mayonnaise-like emulsions. *LWT - Food Science and Technology*, 69, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.12.064>
- Copeland, L., Blazek, J., Salman, H., & Tang, M. C. (2009). Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids*, 23(6), 1527–1534. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.09.016>
- Deore, S. L., & Kale, S. N. (2017). Emulsion Micro Emulsion and Nano Emulsion: A Review. *Systematic Reviews in Pharmacy*, 8. <https://doi.org/10.5530/srp.2017.1.8>
- Dickinson, E. (2009). Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocolloids*, 23(6), 1473–1482. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.08.005>
- Dong, H., Zhang, Q., Gao, J., Chen, L., & Vasanthan, T. (2021). Comparison of morphology and rheology of starch nanoparticles prepared from pulse and cereal starches by rapid antisolvent nanoprecipitation. *Food Hydrocolloids*, 119, 106828. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106828>
- EFSA. (2011). Scientific Opinion on the substantiation of health claims related to resistant starch and reduction of post-prandial glycaemic responses (ID 681), “digestive health benefits” (ID 682) and “favours a normal colon metabolism” (ID 783) pursuant to Article 13. *EFSA Journal*, 9(4). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2011.2024>
- Eliasson, A. C., & Gudmundsson, M. (1996). (1996). Starch: physicochemical and functional aspects. In *Carbohydrates in Food* (pp. 431-504.). Food Science And Technology-New York-Marcel Dekker. [https://books.google.gr/books?hl=en&lr=&id=uLuevcUMEUAC&oi=fnd&pg=PA431&ots=CnVv6mYd6w&sig=vGtplwk0jBH5MyVBm5GVZtYu1bM&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.gr/books?hl=en&lr=&id=uLuevcUMEUAC&oi=fnd&pg=PA431&ots=CnVv6mYd6w&sig=vGtplwk0jBH5MyVBm5GVZtYu1bM&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)
- Ellis, R. P., Cochrane, P., Finlay, M., Dale, B., Dupus, C. M., Lynn, A., Morrison, I.

- M., Derek, R., Prentice, M., Swanston<sup>1</sup>, J. S., & Tiller<sup>1</sup>, S. A. (1998). Starch Production and Industrial Use. *J Sci Food Agric*, 77, 289–311. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(199807\)77:3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(199807)77:3)
- Englyst, H. N., & Hudson, G. J. (1996). The classification and measurement of dietary carbohydrates. *Food Chemistry*, 57(1), 15–21. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(96\)00056-8](https://doi.org/10.1016/0308-8146(96)00056-8)
- Englyst, K. N., & Englyst, H. N. (2005). Carbohydrate bioavailability. *British Journal of Nutrition*, 94(1), 1–11. <https://doi.org/10.1079/BJN20051457>
- FDA, & Department Of Health And Human Services. (2019). *Code Of Federal Regulations, Title 21: Food And Drugs, Chapter I: Food And Drug Administration*, . USDA. <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=172.892>
- Fernandez, P., André, V., Rieger, J., & Kühnle, A. (2004). Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. *Physicochem. Eng. Aspects*, 251, 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.09.029>
- Floury, J., Desrumaux, A., & Lardières, J. (2000). Effect of high-pressure homogenization on droplet size distributions and rheological properties of model oil-in-water emulsions. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 1(2), 127–134. [https://doi.org/10.1016/S1466-8564\(00\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S1466-8564(00)00012-6)
- Ge, S., Xiong, L., Li, M., Liu, J., Yang, J., Chang, R., Liang, C., & Sun, Q. (2017). Characterizations of Pickering emulsions stabilized by starch nanoparticles: Influence of starch variety and particle size. *Food Chemistry*, 234, 339–347. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2017.04.150>
- Glasser, A., Cloutet, E., Hadziioannou, G., Kellay, H., & Cloutet, É. (2019). Tuning the rheology of polymer conducting inks for various deposition processes. *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01387i>
- Griffin C., W. (1949). Classification of surface-active agents by “HLB.” *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1, 311–326. <https://ci.nii.ac.jp/naid/10013018630>
- Gunasekaran, S., & Ak, M. M. (2000). Dynamic oscillatory shear testing of foods - Selected applications. *Trends in Food Science and Technology*, 11(3), 115–127. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(00\)00058-3](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(00)00058-3)
- Gupta, A., Eral, H. B., Hatton, T. A., & Doyle, P. S. (2016). Nanoemulsions: formation, properties and applications. *Soft Matter*, 12(11), 2826–2841. <https://doi.org/10.1039/C5SM02958A>
- Hasenhuettl, G. L., & Hartel, R. W. (2019). *Food Emulsifiers and Their Applications* (Third edit). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-29187-7>
- Hosseini, A., Jafari, S. M., Mirzaei, H., Asghari, A., & Akhavan, S. (2015). Application of image processing to assess emulsion stability and emulsification properties of Arabic gum. *Carbohydrate Polymers*, 126, 1–8. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2015.03.020>
- Hu, Y. T., Ting, Y., Hu, J. Y., & Hsieh, S. C. (2017). Techniques and methods to study functional characteristics of emulsion systems. *Journal of Food and Drug*

- Analysis*, 25(1), 16–26. <https://doi.org/10.1016/J.JFDA.2016.10.021>
- Jiang, H., Horner, H. T., Pepper, T. M., Blanco, M., Campbell, M., & Jane, J. lin. (2010). Formation of elongated starch granules in high-amylose maize. *Carbohydrate Polymers*, 80(2), 533–538. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2009.12.016>
- Jiang, S., Liu, C., Han, Z., Xiong, L., & Sun, Q. (2016). Evaluation of rheological behavior of starch nanocrystals by acid hydrolysis and starch nanoparticles by self-assembly: A comparative study. *Food Hydrocolloids*, 52, 914–922. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2015.09.010>
- Kim, H. Y., Park, S. S., & Lim, S. T. (2015). Preparation, characterization and utilization of starch nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 126, 607–620. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2014.11.011>
- Ko, E. B., & Kim, J. Y. (2021). Application of starch nanoparticles as a stabilizer for Pickering emulsions: Effect of environmental factors and approach for enhancing its storage stability. *Food Hydrocolloids*, 120, 106984. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2021.106984>
- Lai, L. S., & Kokini, J. L. (1991). Physicochemical Changes and Rheological Properties of Starch during Extrusion (A Review). *Biotechnology Progress*, 7(3), 251–266. <https://doi.org/10.1021/BP00009A009>
- Landon, S. C. (2012). (2012). The resistant starch report. *Food Australia Supplement. Australia: United States Documents*. <https://documents.pub/document/the-resistant-starch-report-resistant-starch-report-food-australia-supplement.html>
- LeCorre, D., Bras, J., & Dufresne, A. (2011). Influence of botanic origin and amylose content on the morphology of starch nanocrystals. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(12), 7193–7208. <https://doi.org/10.1007/S11051-011-0634-2/FIGURES/12>
- Li, C., Sun, P., & Yang, C. (2012). Emulsion stabilized by starch nanocrystals. *Starch - Stärke*, 64(6), 497–502. <https://doi.org/10.1002/STAR.201100178>
- Li, G., & Zhu, F. (2018). Quinoa starch: Structure, properties, and applications. *Carbohydrate Polymers*, 181, 851–861. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2017.11.067>
- Liaw, J. W., Tsai, S. W., Lin, H. H., Yen, T. C., & Chen, B. R. (2012). Wavelength-dependent Faraday-Tyndall effect on laser-induced microbubble in gold colloid. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 113(17), 2234–2242. <https://doi.org/10.1016/J.JQSRT.2012.08.002>
- Lockyer, S., & Nugent, A. P. (2017). Health effects of resistant starch. *Nutrition Bulletin*, 42(1), 10–41. <https://doi.org/10.1111/NBU.12244>
- Lu, X., Liu, H., & Huang, Q. (2020). Fabrication and characterization of resistant starch stabilized Pickering emulsions. *Food Hydrocolloids*, 103, 105703. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2020.105703>
- Lund, D., & Lorenz, K. J. (2009). *Influence of time, temperature, moisture, ingredients, and processing conditions on starch gelatinization*. <https://doi.org/10.1080/10408398409527391>

- Mabrouk, A. Ben, Dufresne, A., & Boufi, S. (2020). Cellulose nanocrystal as ecofriendly stabilizer for emulsion polymerization and its application for waterborne adhesive. *Carbohydrate Polymers*, 229, 115504. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2019.115504>
- Mandala, I. G., & Bayas, E. (2004). Xanthan effect on swelling, solubility and viscosity of wheat starch dispersions. *Food Hydrocolloids*, 18(2), 191–201. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(03\)00064-X](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(03)00064-X)
- Marefati, A., Matos, M., Wiege, B., Haase, N. U., & Rayner, M. (2018). Pickering emulsifiers based on hydrophobically modified small granular starches Part II – Effects of modification on emulsifying capacity. *Carbohydrate Polymers*, 201, 416–424. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2018.08.049>
- McClements, D. J. (2016). *Food emulsions : principles, practices, and techniques* (Third edit). CRC Press.
- Miao, M., Jiang, B., Cui, S. W., Zhang, T., & Jin, Z. (2015). Slowly Digestible Starch—A Review. <Http://Dx.Doi.Org/10.1080/10408398.2012.704434>, 55(12), 1642–1657. <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.704434>
- Mishra, S., & Rai, T. (2006). Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. *Food Hydrocolloids*, 20(5), 557–566. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2005.01.001>
- Murray, B. S. (2019). Pickering emulsions for food and drinks. *Current Opinion in Food Science*, 27, 57–63. <https://doi.org/10.1016/J.COFS.2019.05.004>
- Nugent, A. P. (2005). Health properties of resistant starch. *Nutrition Bulletin*, 30(1), 27–54. <https://doi.org/10.1111/J.1467-3010.2005.00481.X>
- Ojogbo, E., Ogunsona, E. O., & Mekonnen, T. H. (2020). Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials Today Sustainability*, 7–8, 100028. <https://doi.org/10.1016/J.MTSUST.2019.100028>
- Pal, R. (2011). Rheology of simple and multiple emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16(1), 41–60. <https://doi.org/10.1016/J.COCIS.2010.10.001>
- Pal, R. (2019). Modeling of Sedimentation and Creaming in Suspensions and Pickering Emulsions. *Fluids 2019, Vol. 4, Page 186*, 4(4), 186. <https://doi.org/10.3390/FLUIDS4040186>
- Paximada, P., Howarth, M., & Dubey, B. N. (2021). Double emulsions fortified with plant and milk proteins as fat replacers in cheese. *Journal of Food Engineering*, 288, 110229. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2020.110229>
- Pfister, B., & Zeeman, S. C. (2016). Formation of starch in plant cells. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 73(14), 2781–2807. <https://doi.org/10.1007/s00018-016-2250-x>
- Pickering, S. U. (1907). CXCVI.—Emulsions. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 91(0), 2001–2021. <https://doi.org/10.1039/CT9079102001>
- Pozo, C., Rodríguez-Llamazares, S., Bouza, R., Barral, L., Castaño, J., Müller, N., & Restrepo, I. (2018). Study of the structural order of native starch granules using

- combined FTIR and XRD analysis. *Journal of Polymer Research* 2018 25:12, 25(12), 1–8. <https://doi.org/10.1007/S10965-018-1651-Y>
- Purwaningsih, H., & Nuryanti, S. (2019). A Review-Resistant Starch as Functional Food. *Research Journal of Food and Nutrition*, 3(2), 25.
- Qin, Y., Liu, C., Jiang, S., Xiong, L., & Sun, Q. (2016). Characterization of starch nanoparticles prepared by nanoprecipitation: Influence of amylose content and starch type. *Industrial Crops and Products*, 87, 182–190. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2016.04.038>
- Raben, A., Tagliabue, A., Christensen, N. J., Madsen, J., Holst, J. J., & Astrup, A. (1994). Resistant starch: the effect on postprandial glycemia, hormonal response, and satiety. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 60(4), 544–551. <https://doi.org/10.1093/AJCN/60.4.544>
- Raigond, P., Ezekiel, R., & Raigond, B. (2015). Resistant starch in food: a review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(10), 1968–1978. <https://doi.org/10.1002/JSFA.6966>
- Ratnayake, W. S., & Jackson, D. S. (2008). Starch Gelatinization. In *Advances in Food and Nutrition Research* (Vol. 55, pp. 221–268). Elsevier Inc. [https://doi.org/10.1016/S1043-4526\(08\)00405-1](https://doi.org/10.1016/S1043-4526(08)00405-1)
- REMSEN, C. H., & CLARK, J. P. (1978). A VISCOSITY MODEL FOR A COOKING DOUGH. *Journal of Food Process Engineering*, 2(1), 39–64. <https://doi.org/10.1111/J.1745-4530.1978.TB00194.X>
- Robins, M. M. (2000). Emulsions - Creaming phenomena. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 5(5–6), 265–272. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(00\)00065-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(00)00065-0)
- Rodríguez, M., Osés, J., Ziani, K., & Maté, J. I. (2006). Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International*, 39(8), 840–846. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2006.04.002>
- Romero-Bastida, C. A., Bello-Pérez, L. A., García, M. A., Martino, M. N., Solorza-Feria, J., & Zaritzky, N. E. (2005). Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches. *Carbohydrate Polymers*, 60(2), 235–244. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2005.01.004>
- Saari, H., Fuentes, C., Sjö, M., Rayner, M., & Wahlgren, M. (2017). Production of starch nanoparticles by dissolution and non-solvent precipitation for use in food-grade Pickering emulsions-NC-ND license. *Carbohydrate Polymers*, 157, 558–566. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.003>
- Sajilata, M. G., Singhal, R. S., & Kulkarni, P. R. (2006). Resistant Starch—A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5(1), 1–17. <https://doi.org/10.1111/J.1541-4337.2006.TB00076.X>
- Sanyang, M. L., Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., & Jumaidin, R. (2017). Sugar palm starch-based composites for packaging applications. *Bionanocomposites for Packaging Applications*, 125–147. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-67319-6\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-67319-6_7)



- Shobirin, A., Hussin, M., Abbas, K. A., & Khalil, S. K. (2010). *Modified Starches and Their Usages in Selected Food Products: A Review Study*.  
<https://doi.org/10.5539/jas.v2n2p90>
- Shui, L., Van Den Berg, A., & Eijkel, J. C. T. (2009). Interfacial tension controlled W/O and O/W 2-phase flows in microchannel. *Lab on a Chip*, 9(6), 795–801.  
<https://doi.org/10.1039/B813724B>
- Silva, K. C. G., & Sato, A. C. K. (2019). Sonication technique to produce emulsions: The impact of ultrasonic power and gelatin concentration. *Ultrasonics Sonochemistry*, 52, 286–293. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2018.12.001>
- Slavin, J. L. (2005). Dietary fiber and body weight. *Nutrition*, 21(3), 411–418.  
<https://doi.org/10.1016/J.NUT.2004.08.018>
- Slomkowski, S., Alemán, J. V., Gilbert, R. G., Hess, M., Horie, K., Jones, R. G., Kubisa, P., Meisel, I., Mormann, W., Penczek, S., & Stepto, R. F. T. (2011). Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry*, 83(12), 2229–2259. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-06-03>
- Tan, C., & McClements, D. J. (2021). Application of Advanced Emulsion Technology in the Food Industry: A Review and Critical Evaluation. *Foods 2021*, Vol. 10, Page 812, 10(4), 812. <https://doi.org/10.3390/FOODS10040812>
- Tester, R. F., & Karkalas, J. (2001). The Effects of Environmental Conditions on the Structural Features and Physico-chemical Properties of Starches. *Starch - Starke*, 53(10), 513–519.  
[https://www.researchgate.net/publication/230185809\\_The\\_Effects\\_of\\_Environmental\\_Conditions\\_on\\_the\\_Structural\\_Features\\_and\\_Physico-chemical\\_Properties\\_of\\_Starches](https://www.researchgate.net/publication/230185809_The_Effects_of_Environmental_Conditions_on_the_Structural_Features_and_Physico-chemical_Properties_of_Starches)
- Tester, R. F., Karkalas, J., & Qi, X. (2004). Starch—composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, 39(2), 151–165.  
<https://doi.org/10.1016/J.JCS.2003.12.001>
- Toscani, A., Soprano, D., & Soprano, K. (1988). Molecular analysis of sodium butyrate-induced growth arrest. *Oncogene Research*, 3(3), 223–238.  
<https://europepmc.org/article/med/3144695>
- U.S. Department of Agriculture, & U.S. Department of Health and Human Services. (2020). Dietary Guidelines for Americans, 2020–2025. In *Workplace Health and Safety* (Vol. 9). DietaryGuidelines.gov.  
<https://doi.org/10.1177/21650799211026980>
- Wang, S. M., Bouvier, J. M., & Gelus, M. (1990). Rheological behaviour of wheat flour dough in twin-screw extrusion cooking. *International Journal of Food Science & Technology*, 25(2), 129–139. <https://doi.org/10.1111/J.1365-2621.1990.TB01067.X>
- Xiao, J., Li, Y., & Huang, Q. (2016). Recent advances on food-grade particles stabilized Pickering emulsions: Fabrication, characterization and research trends. *Trends in Food Science & Technology*, 55, 48–60.  
<https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2016.05.010>

- Yano, H., Fukui, A., Kajiwara, K., Kobayashi, I., Yoza, K. ichi, Satake, A., & Villeneuve, M. (2017). Development of gluten-free rice bread: Pickering stabilization as a possible batter-swelling mechanism. *LWT - Food Science and Technology*, 79, 632–639. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2016.11.086>
- Zhang, J., Xu, S., & Li, W. (2012). High shear mixers: A review of typical applications and studies on power draw, flow pattern, energy dissipation and transfer properties. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 57–58, 25–41. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2012.04.004>
- Zhang, X., Guo, D., Xue, J., Yanniotis, S., & Mandala, I. (2017). The effect of salt concentration on swelling power, rheological properties and saltiness perception of waxy, normal and high amylose maize starch. *Food & Function*, 8(10), 3792–3802. <https://doi.org/10.1039/C7FO01041A>
- Zhou, L., Zhang, J., Xing, L., & Zhang, W. (2021). Applications and effects of ultrasound assisted emulsification in the production of food emulsions: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 110, 493–512. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2021.02.008>
- Zhu, F. (2019). Starch based Pickering emulsions: Fabrication, properties, and applications. *Trends in Food Science & Technology*, 85, 129–137. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2019.01.012>
- Δημόπουλος, Κ., & Αντωνοπούλου, Σ. (2009). *Βασική Βιοχημεία* (2η έκδοση). Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Υπουργείο Υγείας, ., & Γενικό Χημείο του Κράτους, . (2008). *Κατάλογος για πρόσθετα τροφίμων*.