



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
*Τομέας II: Ανάλυση, Σχεδιασμός & Ανάπτυξη*  
*Διεργασιών και Συστημάτων*



## Υποκατάσταση λιπαρών σε δείγματα σοκολάτας γάλακτος και βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΙΩΑΝΝΑ ΑΡΓΥΡΙΟΥ**

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: **ΜΑΓΔΑΛΗΝΗ**

**ΚΡΟΚΙΔΑ**, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΡΙΑ

ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ

**ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2017**



*Αφιερώνεται στην οικογένειά μου*



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας «Υποκατάσταση λιπαρών σε δείγματα σοκολάτας γάλακτος και βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους» πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η ανάθεση του θέματος έγινε από την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Μαγδαληνή Κροκίδα, ενώ στην τριμελή εξεταστική επιτροπή συμμετείχαν η Καθηγήτρια κα Λοϊζίδου Μαρία και η Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα Αθηνά Παππά.

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη και τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου σε όσους με βοήθησαν και συνέβαλαν στην περάτωσή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη καθηγήτρια, κα Μαγδαληνή Κροκίδα, για τις καινοτόμες ιδέες της που μου επέτρεψε να διαχειριστώ στα πλαίσια της διπλωματικής μου εργασίας, για την εγκάρδια ένταξή μου στην ερευνητική της ομάδα καθώς και για τις πολύτιμες γνώσεις και εμπειρίες που μου προσέφερε. Επίσης, ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, την κα Λοϊζίδου Μ. και την κα Παππά Α. για τις χρήσιμες συμβουλές τους.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Υποψήφια Διδάκτορα κα Χριστίνα Δρόσου (Εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών) για τη διαρκή υποστήριξή της και τη βοήθειά της καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων, την έγκαιρη επέμβασή της σε κάθε ανάγκη που προέκυπτε και την μετάδοση των εμπειριών και γνώσεων της στο πρώτο μου ερευνητικό εγχείρημα.

Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Εταιρία Γιώτης ΑΕ για τις χρήσιμες συμβουλές που μου έδωσαν λόγω της χρόνιας εμπειρίας τους στην παραγωγή προϊόντων σοκολάτας και για την υλική στήριξή της στο ερευνητικό έργο.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη των εργαστηρίων Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών, για τη συμβολή τους στην εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την αγάπη, την συμπαράσταση και την στήριξη που προσφέρει απλόχερα σε κάθε μου στόχο.

Αθήνα, 2017



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η σοκολάτα αποτελεί ένα από τα πιο δημοφιλή σνακ στον κόσμο, πλούσιο σε υδατάνθρακες- όπως ζάχαρη- και λιπαρά. Η μοναδική της υφή και γεύση οφείλεται σε ένα συνεχές δίκτυο λιπαρών που συγκρατεί τα στερεά σωματίδια της ζάχαρης και της σκόνης του κακάο. Ωστόσο, η αυξημένη κατανάλωσή της οδηγεί σε αρνητικές επιπτώσεις στον οργανισμό συμβάλλοντας στην εκδήλωση παθήσεων όπως η παχυσαρκία, ο σακχαρώδης διαβήτης κ.α. Έτσι, η παραγωγή καινοτόμων διαιτητικών προϊόντων, όπως είναι η σοκολάτα με χαμηλά λιπαρά, αποτελεί στόχο της βιομηχανίας και της έρευνας. Η πρόκληση για την υποκατάσταση των λιπαρών στη σοκολάτα έγκειται στο γεγονός ότι το βούτυρο του κακάο συνιστά το δίκτυο λιπαρών στη σοκολάτα και άρα τον «σκελετό» στον οποίο στηρίζονται όλα τα υπόλοιπα συστατικά. Η υπερβολική μείωσή του συντελεί στην κατάρρευση του εν λόγω δικτύου και τελικά στην παραγωγή μιας ασταθούς σοκολάτας. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η υποκατάσταση των λιπαρών σε δείγματα σοκολάτας γάλακτος που θα διατηρούν τις φυσικές ιδιότητές τους και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε η υποκατάσταση των λιπαρών με χρήση πρωτεϊνών ορού γάλακτος (whey) και ινουλίνης, συστατικά επωφελή για τον οργανισμό. Συγκεκριμένα, παρήχθησαν δείγματα σοκολάτας γάλακτος με βαθμούς υποκατάστασης του βουτύρου του κακάο 20%, 30% και 40% και σε κάθε βαθμό εξετάστηκαν οι αναλογίες υποκαταστατών ινουλίνης: whey πρωτεΐνη 30%- 70% , 50%- 50% και 70%-30%, αντίστοιχα. Αρχικά, σχεδιάστηκε η διαδικασία παραγωγής σοκολάτας γάλακτος και επιλέχθηκε η συνταγή που έπειτα από οργανοληπτικές δοκιμές συγκέντρωσε τις μεγαλύτερες τιμές αρεσκείας. Στη συνέχεια, βάσει αυτής της συνταγής πραγματοποιήθηκαν οι υποκαταστάσεις του βουτύρου του κακάο και κάθε δείγμα υποβλήθηκε σε ποικίλους ελέγχους ώστε να βρεθούν οι τυχόν αποκλίσεις των ιδιοτήτων του από το δείγμα αναφοράς. Συγκεκριμένα, σε κάθε δείγμα μετρήθηκαν οι ρεολογικές του ιδιότητες, το χρώμα, το θερμοκρασιακό του προφίλ με έμφαση στο σημείο τήξης του, η σκληρότητα και προσδιορίστηκε η θερμιδική του αξία. Επιπλέον, το περιεχόμενο σε πρωτεΐνες και λιπαρά των δειγμάτων σοκολάτας προσδιορίστηκε μέσω της μεθόδου Kjeldahl και βαρομετρικά μέσω της εκχύλισης με μικροκύματα και Soxhlet, αντίστοιχα. Οι παράμετροι της ρεολογίας που ποσοτικοποιούνται μέσω του μοντέλου του Casson, που περιγράφει τη ρεολογία της σοκολάτας, είναι το ιξώδες και η τάση διαρροής. Αυξανόμενου του βαθμού υποκατάστασης και οι δύο αυτοί παράμετροι αυξάνονται σε τέτοιο βαθμό που τα δείγματα της σοκολάτας τείνουν να αποκλίνουν από το μοντέλο του Casson. Η whey πρωτεΐνη ως υποκαταστάτης διατηρεί σε φυσιολογικά επίπεδα το ιξώδες και την τάση διαρροής στους μικρούς βαθμούς υποκατάστασης ενώ όταν αυξηθεί επαρκώς η ποσότητά της στο δείγμα (40% υποκατάσταση), οδηγεί σε μια απότομη και μεγάλη ποσοτικά αύξηση και των δύο παραμέτρων. Αντίθετα, με τη σταδιακή αύξηση της ποσότητας της ινουλίνης, στα δείγματα που βρίσκεται σε αναλογία 70%, παρατηρείται σταδιακή αύξηση των ρεολογικών παραμέτρων χωρίς να προσεγγίζουν τις τιμές που θα προσέγγιζαν τελικά υπό την επιρροή της whey. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της υποκατάστασης και του χρόνου αποθήκευσης (3°C) στη σκληρότητα. Αυξανόμενου του βαθμού υποκατάστασης, το δίκτυο τείνει να καταρρεύσει, η σοκολάτα γίνεται λιγότερο συνεκτική και η σκληρότητα μειώνεται. Η whey που δημιουργεί πλέγμα με τα συστατικά της

σοκολάτας, σταθεροποιεί τη δομή της, αυξάνοντας τη σκληρότητα ενώ η ινουλίνη σχεδόν δεν επεμβαίνει σε αυτή. Βέλτιστη σκληρότητα στο 40% της υποκατάστασης βρέθηκε να παρουσιάζει η αναλογία 50% ινουλίνη- 50% whey καθώς το μέτρο ελαστικότητάς της είναι το πλησιέστερο σε αυτό του δείγματος αναφοράς. Η σκληρότητα αυξάνεται με τον χρόνο αποθήκευσης της σοκολάτας ενώ συνδέεται άμεσα με την ακεραιότητα του δικτύου των λιπαρών. Ούτε ο βαθμός υποκατάστασης αλλά ούτε κάποιος συγκεκριμένος υποκαταστάτης θεωρήθηκε ότι επηρεάζει το χρώμα της σοκολάτας. Επιπροσθέτως, τα σημεία τήξης ανήκαν στο εύρος 24-25,5°C και δεν φάνηκαν να επηρεάζονται σημαντικά από τον βαθμό ή τύπο υποκατάστασης. Η μέγιστη πτώση της θερμοδικής αξίας ήταν της τάξης του 9% σε σχέση με το δείγμα αναφοράς και παρατηρήθηκε στο δείγμα με 40% υποκατάσταση και αναλογία 70% ινουλίνη- 30% whey. Στη συνέχεια, έγιναν προσπάθειες για βελτιστοποίηση της ρεολογίας του δείγματος με βαθμό υποκατάστασης 40% και αναλογία ινουλίνης: whey 50%:50% με χρήση των γαλακτωματοποιητών AMP και PGPR 4150 που ενδείκνυνται για πολύ ιξώδη δείγματα. Πράγματι, το AMP και το PGPR 4150 βρέθηκαν να είναι πολύ πιο αποτελεσματικοί στη βελτίωση των ρεολογικών χαρακτηριστικών των υποκατεστημένων δειγμάτων σοκολάτας συγκριτικά με τους συμβατικούς γαλακτωματοποιητές (όπως η λεκιθίνη). Συγκεκριμένα, η βέλτιστη αναλογία, η οποία οδήγησε στο ελάχιστο ιξώδες του δείγματος, επιτυγχάνεται για 0,5% (wt.) AMP έναντι του 0,6% (wt.) λεκιθίνης, ενώ στις μεγαλύτερες τιμές περιεκτικότητας AMP, το ιξώδες παραμένει σταθερό. Επιπλέον, το AMP επεμβαίνει στην τάση διαρροής πιο έντονα από τη λεκιθίνη γεγονός που καθιστά δυνατή και την αυτόνομη χρησιμοποίησή του στη σοκολάτα σε αντίθεση με τη λεκιθίνη που χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το PGPR 4150. Αφού εξετάστηκε και η επιρροή του PGPR 4150 στην τάση διαρροής, βρέθηκε ότι το βέλτιστο δείγμα περιείχε 0,5% AMP και 0,15% PGPR και παρουσίασε ιξώδες και τάση διαρροής με τιμές κοντινές σε αυτές ενός παραδοσιακού δείγματος (3,42 Pa s και 7,91 Pa, αντίστοιχα). Στους οργανοληπτικούς ελέγχους που διεξήχθησαν, η αναλογία των υποκαταστατών στον μέγιστο βαθμό υποκατάστασης δεν παρουσίασε σημαντικές διαφορές σε καμία από τις παραμέτρους που βαθμολογήθηκαν παρά μόνο στη γλυκύτητα που παρουσιάζει αυξημένες τιμές καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ινουλίνη κατά το αναμενόμενο. Ο βαθμός υποκατάστασης αν και επηρέασε μερικές ιδιότητες όπως την υφή και το χρώμα των δειγμάτων δεν ξεχώρισε τα δείγματα στη συνολική αρέσκεια. Τέλος, οι δοκιμαστές ξεχώρισαν εμφανώς το βελτιστοποιημένο ρεολογικά δείγμα με 40% υποκατάσταση και αναλογία 50% ινουλίνη- 50% whey και το αξιολόγησαν θετικά σε όλες σχεδόν τις εξεταζόμενες παραμέτρους (εκτός από την πικρία και τη γλυκύτητα που δεν παρουσίασαν διαφορές) σε σύγκριση με το ίδιο δείγμα που περιείχε τους συνήθεις γαλακτωματοποιητές.



## ABSTRACT

Chocolate is one of the most popular snacks in the world, rich in carbohydrates- such as sucrose- and fat. Its unique texture and taste is due to a continuous fat phase formed by the cocoa butter, in which the solid particles of cocoa, sucrose and milk powder are dispersed. However, its overconsumption can lead to negative effects in health, contributing in obesity, diabetes etc. Therefore, the production of dietary innovative products, such as low fat chocolate, is an aim of the food industry and research. The challenge for the substitution of fat in chocolate is that cocoa butter forms the fat phase and thus the "backbone" in which all the remaining components are based. Excessive reduction of fat contributes to the collapse of the network and ultimately to the production of an unstable final product. The purpose of this thesis is the substitution of fat in milk chocolate samples which will maintain their physical properties and sensory characteristics. Whey protein and inulin were used as fat substitutes in the current research which are ingredients beneficial for health. The grades of substitution that took place were 20%, 30% and 40% while in each grade the proportions of substitutes that were studied were 30%inulin- 70%whey, 50%inulin- 50%whey and 70%inulin- 30%whey. Initially, the process of the laboratorial production of chocolate was designed and the recipe that was evaluated best in sensory evaluations was chosen. Then, based on this formula, the substituted samples were produced and subjected to various tests in order to find any deviations of the properties from the ones of the reference sample (0% substitution). Specifically, rheological properties, color, temperature profiles (melting points) and hardness of the samples were measured and their calorific value was determined. Furthermore, the contents of protein and fat were specified in chocolate samples by Kjeldahl method and gravimetrically by extraction with microwaves and Soxhlet, respectively. The parameters of the rheology quantified using the Casson model - which describes the rheology of the chocolate- were viscosity and yield stress. While the degree of substitution was increasing, the two parameters were increased to such an extent that the samples of chocolate tend to deviate from Casson model. Whey protein, at low degrees of substitution, maintains viscosity and yield stress at normal levels but when its quantity in the sample is increased (at 40% substitution), a sharp and large quantitatively increase of both parameters is observed. Instead, the gradual increase in the amount of inulin (located in the ratio of 70%) of samples contributes to a gradual increase of rheological parameters that don't approach the values that they would acquire under the influence of whey. Moreover, the effect of the storage time (3°C) and substitution on hardness was studied. It was found that hardness increases with the increase in storage time of the chocolate while the integrity of the fatty network was linked to hardness. With the increase in the degree of substitution, the network tends to collapse, the chocolate becomes less cohesive and its hardness decreases. Whey protein has the capacity of forming a matrix with the ingredients of chocolate, stabilizing the structure and therefore increasing the hardness while inulin does not seem to intervene in this quality. Optimum hardness at 40% substitution was exhibited by the sample with 50% inulin- 50% whey. Neither the degree of substitution nor a specific substitute was considered to affect the color of chocolate. Furthermore, melting points of chocolate samples were in the range 24-25,5°C and did not appear to be significantly affected by the degree or substitution type. The maximum drop of calorific value was approximately 9% and it

was observed at the sample with 40% substitution and 70% inulin- 30% whey. The optimization of the rheology of the sample whose degree of substitution was 40% and ratio of inulin: whey was 50%: 50%, was attempted by using the AMP and PGPR 4150, emulsifiers suitable for highly viscous samples. Indeed, in the graphs connecting the two rheological parameters with the emulsifier content, AMP and PGPR 4150 were found to be much more effective than conventional emulsifiers and impart clear trends in the affected parameters. The minimum viscosity of the sample is obtained when the content of AMP in chocolate is 0.5% while it would take 0.6% lecithin for the same decrease in viscosity. In addition, if the content of AMP is further increased, viscosity will remain at the minimum price. Furthermore, AMP decreases yield stress more intensively than lecithin allowing its autonomous use in chocolate samples while lecithin should be used in conjunction with PGPR. After the influence of PGPR 4150 on yield stress was studied, the optimum rheologically sample was produced containing 0,5% AMP and 0,15% PGPR and its viscosity and yield stress values (3,42 Pa s and 7.91 Pa respectively) were close enough to those of traditional formulations. Sensory evaluations were performed leading to some crucial information. The proportions of substitutes seemed to interfere only in sweetness while samples containing larger quantities of inulin were evaluated with higher values in sweetness, as expected. Although the degree of substitution affected some properties such as texture and color of the samples, it didn't show any significant difference between the samples when it came to total acceptance. Finally, testers clearly showed their preference at the rheologically optimized samples and positively evaluated them in almost all test parameters (except the bitterness and sweetness which showed no differences) when they were compared to the same samples that contained the usual emulsifiers.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
ABSTRACT.....	v
Εισαγωγή- Παχυσαρκία .....	5
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	7
1 Το κακάο ως πρώτη ύλη .....	7
1.1 Γενικά στοιχεία- Το κακαόδέντρο .....	7
1.2 Η επεξεργασία του κακάο .....	8
1.2.1 Ζύμωση .....	8
1.2.2 Καβούρδισμα .....	8
1.2.3 Λίχνισμα και Σύνθλιψη .....	9
1.3 Παραγωγή του λικέρ κακάο .....	9
1.4 Παραγωγή της σκόνης κακάο .....	9
2 Διεργασία παραγωγής σοκολάτας- Τα στάδια επεξεργασίας .....	13
2.1 Ανάμειξη.....	13
2.2 Ραφινάρισμα .....	13
2.3 Conching.....	14
2.4 Tempering (σκλήρυνση) και μορφοποίηση .....	15
3 Η σοκολάτα ως σύστημα .....	17
3.1 Σύσταση σοκολάτας γάλακτος.....	17
3.1.1 Σύσταση του κακάο .....	17
3.1.2 Λιπίδια .....	18
3.2 Ο ρόλος του κάθε συστατικού στην σοκολάτα .....	18
3.2.1 Ο ρόλος του βουτυροκακάο στην σοκολάτα.....	18
3.2.2 Ο ρόλος της ζάχαρης στη σοκολάτα .....	19
3.2.3 Ο ρόλος του γάλακτος στη σοκολάτα.....	19
3.2.4 Ο ρόλος των επιφανειοδραστικών ουσιών στην σοκολάτα .....	19
4 Η αντικατάσταση της ζάχαρης στη σοκολάτα.....	21
4.1 Η stevia ως υποκατάστατο ζάχαρης στις σοκολάτες.....	21
5 Τρόποι για την αφαίρεση/υποκατάσταση λιπαρών σε σοκολάτα .....	23
5.1 Υποκατάσταση του βουτυροκακάο από φυτικά λιπαρά άλλων καρπών ....	23
5.2 Μερική υποκατάσταση του βουτυροκακάο από ινουλίνη και β-γλυκάνη σε σοκολάτες χωρίς ζάχαρη.....	23

5.3	Οι υποκαταστάτες του βουτυροκακάο που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη .....	23
5.3.1	Ινουλίνη.....	24
5.3.2	Πρωτεΐνες ορού γάλακτος (Whey protein) .....	24
5.4	Αναλύσεις για την αξιολόγηση της υποκατάστασης των λιπαρών της σοκολάτας.....	25
6	Ρεολογία της σοκολάτας .....	27
6.1	Η σημασία της ρεολογίας της σοκολάτας .....	27
6.2	Το μοντέλο του Casson .....	27
6.3	Η επιρροή της περιεκτικότητας σε λιπαρά στην ρεολογία της σοκολάτας ..	28
6.4	Γαλακτωματοποιητές.....	28
6.4.1	Λεκιθίνη .....	28
6.4.2	PGPR.....	29
6.4.3	Αμμωνιακά φωσφολιπίδια (ammonium phosphatide, YN) .....	29
7	Σκληρότητα.....	31
8	Χρώμα.....	33
9	Διαφορική θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ..	35
9.1	Η σημασία του σημείου τήξεως στη σοκολάτα .....	35
9.2	Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου .....	35
10	Οργανοληπτικός Έλεγχος.....	37
10.1	Ο σκοπός του οργανοληπτικού ελέγχου και τα χαρακτηριστικά που εξετάζονται στο τρόφιμο .....	37
10.2	Προϋποθέσεις διεξαγωγής οργανοληπτικού ελέγχου .....	37
10.3	Είδη οργανοληπτικών δοκιμών.....	37
10.4	Η κλίμακα αρεσκείας .....	38
10.5	Η σοκολάτα στην οργανοληπτική αξιολόγηση .....	38
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	41
1	Εισαγωγή .....	41
2	Παραγωγή σοκολάτας γάλακτος - Βελτιστοποίηση συνταγής .....	43
2.1	Υλικά- Εξοπλισμός .....	43
2.2	Διαδικασία .....	44
2.3	Αποτελέσματα- Συμπεράσματα.....	45
3	Ανάπτυξη πρωτοκόλλου για τον προσδιορισμό των λιπαρών στη σοκολάτα ....	47
3.1	Προεπεξεργασία δειγμάτων σοκολάτας.....	47
3.1.1	Υλικά- Εξοπλισμός.....	47
3.1.2	Διαδικασία .....	47

3.2	Εκχύλιση λιπαρών με μικροκύματα.....	47
3.2.1	Υλικά- Εξοπλισμός.....	47
3.2.2	Διαδικασία .....	48
3.3	Εκχύλιση λιπαρών με Soxhlet .....	48
3.3.1	Υλικά- Εξοπλισμός.....	48
3.3.2	Συνθήκες εκχύλισης- Διαδικασία .....	49
3.4	Αποτελέσματα- Συμπεράσματα.....	50
4	Ανάπτυξη της μεθόδου Kjeldahl για τον προσδιορισμό των πρωτεϊνών στη σοκολάτα .....	51
4.1	Μέθοδοι προσδιορισμού αζωτούχων συστατικών .....	51
4.2	Η μέθοδος Kjeldahl .....	52
4.2.1	Παρασκευή διαλύματος Rochelle .....	52
4.2.2	Δημιουργία Πρότυπης καμπύλης αμμωνίας (NH <sub>4</sub> ).....	52
4.2.3	Πέψη του δείγματος .....	53
4.2.4	Μέτρηση ολικού αζώτου .....	54
4.3	Συμπεράσματα- Αποτελέσματα.....	54
5	Η υποκατάσταση λιπαρών στη σοκολάτα.....	57
5.1	Υλικά – Εξοπλισμός .....	57
5.2	Παραγωγή σοκολάτας γάλακτος με μερική υποκατάσταση λιπαρών .....	57
6	Η ρεολογία της σοκολάτας.....	59
6.1	Υλικά – Εξοπλισμός .....	59
6.2	Διαδικασία .....	60
6.3	Συμπεράσματα – Αποτελέσματα .....	60
7	Σκληρότητα.....	67
7.1	Υλικά – Εξοπλισμός .....	67
7.2	Διαδικασία .....	67
7.3	Συμπεράσματα – Αποτελέσματα .....	68
8	Χρώμα.....	73
8.1	Υλικά- εξοπλισμός .....	73
8.2	Διαδικασία .....	73
8.3	Συμπεράσματα – Αποτελέσματα .....	73
9	Τα σημεία τήξης της σοκολάτας- Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)....	75
9.1	Υλικά – Εξοπλισμός .....	75
9.2	Διαδικασία .....	76
9.3	Συμπεράσματα – Αποτελέσματα .....	76
10	Υπολογισμός θερμιδικής αξίας.....	79

10.1	Συμπεράσματα – Αποτελέσματα .....	79
11	Η επίδραση των γαλακτωματοποιητών στη ρεολογία της σοκολάτας – Βελτιστοποίηση της ρεολογίας δείγματος με μέγιστη υποκατάσταση .....	81
11.1	Συμπεράσματα – Αποτελέσματα .....	81
11.1.1	Μελέτη του AMP σε δείγματα αναφοράς- Σύγκριση με τη συμβατική λεκιθίνη	81
11.1.2	Μελέτη της δράσης του PGPR .....	85
11.1.3	Μελέτη των γαλακτωματοποιητών AMP και PGPR σε δείγμα με 40% υποκατάσταση του βουτυροκακάο και αναλογία 50% ινουλίνη- 50% whey πρωτεΐνη .....	86
12	Οργανοληπτικοί έλεγχοι .....	89
12.1	Εισαγωγή .....	89
12.2	Διαδικασία .....	89
12.3	Μελέτη της επιρροής του βαθμού υποκατάστασης στις ιδιότητες της σοκολάτας .....	91
12.4	Μελέτη της επιρροής της αναλογίας των υποκαταστατών του βουτύρου του κακάο στις ιδιότητες της σοκολάτας .....	94
12.5	Μελέτη της επιρροής των γαλακτωματοποιητών ιδιότητες της σοκολάτας με βαθμό υποκατάστασης 40% και αναλογία 50% ινουλίνη- 50% whey πρωτεΐνη	97
13	Συμπεράσματα .....	101
	ΕΠΙΛΟΓΟΣ .....	105
	Μελλοντικές Προοπτικές .....	105
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	107

## Εισαγωγή- Παχυσαρκία

Από το 1980, που μελετήθηκε για πρώτη φορά, η παχυσαρκία σε παγκόσμιο επίπεδο διπλασιάστηκε. Το 2014 περισσότεροι από 1,9 δισεκατομμύρια ενήλικες (39% του συνολικού παγκόσμιου πληθυσμού), από 18 ετών και πάνω, ήταν υπέρβαροι και πάνω από 600.000 (13% του συνολικού παγκόσμιου πληθυσμού) ήταν παχύσαρκοι. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO), το μεγαλύτερο μέρος του παγκόσμιου πληθυσμού ζει σε χώρες όπου η παχυσαρκία «σκοτώνει» περισσότερο κόσμο από ότι η έλλειψη βάρους και θεωρείται ως κύριος παράγοντας κινδύνου για την εμφάνιση καρδιοαναπνευστικών παθήσεων, διαβήτη, μυοσκελετικών διαταραχών, ακόμα και μερικών καρκίνων. Μάλιστα, 42.000 παιδιά κάτω των 5 ετών ήταν υπέρβαρα ή παχύσαρκα το 2013, αν και η παχυσαρκία προλαμβάνεται. Ο πρώτος τρόπος για την μείωση της παχυσαρκίας που μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ατομικό επίπεδο είναι η μείωση της ενέργειας που παραλαμβάνεται σε καθημερινή βάση από λιπαρά και σάκχαρα. Πράγματι, οι προσπάθειες ελέγχου του βάρους και διατήρησης της υγείας έχουν οδηγήσει τους ευσυνειδητούς καταναλωτές να αναζητούν διατροφικές λύσεις που μειώνουν τον κίνδυνο ασθενειών (Lim, Inglett, & Lee, 2010).

Ωστόσο, παρ' όλο που η ενημέρωση, πρόληψη και θέληση των ίδιων των καταναλωτών είναι κρίσιμη για την αποτελεσματική αντιμετώπιση του προβλήματος της παχυσαρκίας, θα ήταν λάθος να υποτιμηθεί η σημασία ενός υποστηρικτικού περιβάλλοντος και κοινοτήτων που διαμορφώνουν τις επιλογές των ανθρώπων που τις απαρτίζουν και τους ενθαρρύνουν να αποκτήσουν υγιέστερες διατροφικές συνήθειες. (WHO, Factsheet No311) Η συνεχής πρόοδος στην μηχανική των τροφίμων μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη μιας νέας σειράς διαιτητικών καινοτόμων τροφίμων, που θα διατηρούν τα ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους, ενώ η θερμιδική τους αξία θα μειωθεί με τον περιορισμό ή την υποκατάσταση συστατικών όπως τα λιπαρά και οι υδατάνθρακες.

Η σοκολάτα είναι ένα τέτοιο τρόφιμο, του οποίου η μοναδική γεύση και υφή είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού των στερεών του κακάο, της ζάχαρης και του βουτυροκακάο (Rezende, Benassi, Vissotto, Augusto, & Grossmann, 2015). Η υψηλή θερμιδική αξία των παραδοσιακών συνταγών της σοκολάτας οδηγεί τους καταναλωτές που ψάχνουν για μια πιο ισορροπημένη διατροφή να την αποφεύγουν (Aidoo, Afoakwa, & Dewettinck, 2015). Η πρώτη τροποποίηση στις συνταγές της σοκολάτας για διατροφικούς σκοπούς ήταν ο περιορισμός της ζάχαρης. Πλέον, η σοκολάτα χωρίς ζάχαρη είναι διαθέσιμη στην αγορά και επιτρέπεται η κατανάλωσή της ακόμα και από διαβητικούς ασθενείς ενώ νέα φυσικά υποκατάστατα της ζάχαρης ανακαλύπτονται συνεχώς και μελετάται η χρησιμοποίησή τους.

Όσον αφορά στην υποκατάσταση των λιπαρών στη σοκολάτα, αποτελεί μία πρόκληση που μελετάται από πολλές επιστημονικές ομάδες. Δύο από τα πιο βασικά χαρακτηριστικά της σοκολάτας, τα προφίλ θέρμανσης (με έμφαση στο σημείο τήξης της) και η ρεολογική της συμπεριφορά, συνδέονται με την ύπαρξη μιας συνεχούς φάσης λίπους στην οποία είναι κατανεμημένα τα στερεά του κακάο και τα σωματίδια ζάχαρης (Chevalley, 1975). Αυτός είναι και ο λόγος που η υποκατάσταση λιπαρών στη σοκολάτα είναι δύσκολη, αν ο στόχος είναι η παραγωγή ενός

προϊόντος που δεν θα έχει μεταβληθεί γευστικά αλλά ούτε ως προς τις βασικές φυσικές του ιδιότητες.



### 1 Το κακάο ως πρώτη ύλη

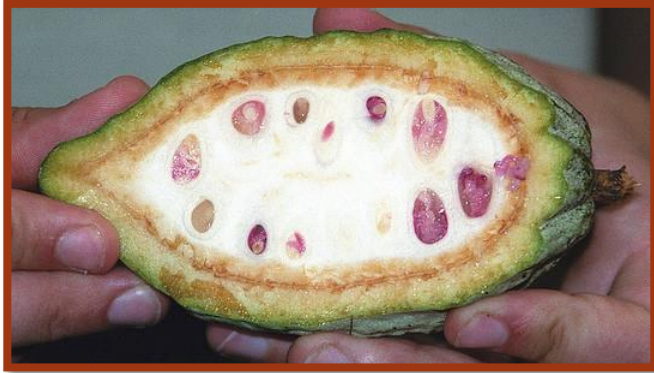
#### 1.1 Γενικά στοιχεία- Το κακαόδέντρο

Οι κόκκοι κακάο είναι οι σπόροι του τροπικού δέντρου κακάο, *Theobroma cacao*, οικογένεια Sterculiaceae. Το δέντρο ευδοκίμει σε ζεστά υγρά κλίματα με μέση ετήσια θερμοκρασία 24-28 °C και υψόμετρο μέχρι 600m. Η ευαισθησία του στην ηλιοφάνεια, ευνοεί την ανάπτυξή του κάτω από σκιερά δέντρα («μητέρες του κακάο» ή «cacao mothers»), όπως κοκοφοίνικες και μπανανόδεντρα. Το δέντρο ανθοφορεί όλο το χρόνο και τα μικρά κόκκινα ή λευκά άνθη φέρουν 20-50 ώριμα φρούτα ανά δέντρο, τα οποία ονομάζονται **λοβοί** και μοιάζουν με πεπόνι cantaloupe (15-25 cm μήκος και 7-10cm πλάτος). Ο λοβός προστατεύεται από ένα παχύ δυνατό κέλυφος ενώ εσωτερικά αυτού, υπάρχουν 20-50 σπόροι αμυγδαλοειδούς σχήματος (**σπόροι κακάο**) που περιβάλλονται από την πούλπα, έναν βλενώδη, γλυκό πολτό που περιέχει 10% γλυκόζη και φρουκτόζη. Το έμβρυο του σπόρου του κακάο αποτελείται με την σειρά του από δύο παχείς **κοτυληδόνες** (nibs) και ένα βλαστικό ινίδιο καλυμμένα κάτω από έναν λεπτό και εύθρυπτο φλοιό. (Belitz, Grosch, & Schieberle, 2009)



Εικόνα 1 Κακαόδέντρο με λοβούς

Οι σπόροι του κακάο διαφοροποιούνται ως προς τα χαρακτηριστικά και την ποιότητά τους ανάλογα με την γεωγραφική τους προέλευση, την περίοδο συγκομιδής τους, τον βαθμό καθαρότητας και τον αριθμό σταδίων προετοιμασίας πριν την μεταφορά. Παρακάτω θα αναλυθεί συνοπτικά η επεξεργασία που λαμβάνει χώρα ώστε από τους λοβούς να προκύψουν οι κοτυληδόνες και να ξεκινήσει η παραγωγή της σοκολάτας. (Belitz et al., 2009)



Εικόνα 2. Το εσωτερικό ενός λοβού. Το λευκό κομμάτι είναι η πούλπα ενώ φαίνονται και οι σπόροι του κακάο



Εικόνα 3. Σπόρος κακάο στο τέλος της επεξεργασίας του. Είναι ορατοί οι κοτηλυδόνες του

## 1.2 Η επεξεργασία του κακάο

### 1.2.1 Ζύμωση

Αρχικά, οι πλήρως ώριμοι λοβοί κόβονται προσεχτικά από τα δέντρα, ανοίγονται και από αυτούς αποσπώνται οι σπόροι με την πούλπα. Ακολουθεί *ζύμωση* των σπόρων με τον προσκολλημένο πολτό για 2-8 μέρες, με περιοδική ανάδευση που επιτρέπει στην μάζα να έρθει σε επαφή με το οξυγόνο του αέρα ενώ η θερμοκρασία του υλικού φτάνει τους 45-50 °C. Αρχικά, παρατηρείται αλκοολική ζύμωση που μετατρέπεται σε παραγωγή οξικού οξέος. Ο προσκολλημένος πολτός αποσυντίθεται ενζυμικά και μετατρέπεται σε υγρό, το οποίο απομακρύνεται σαν υγρό ζύμωσης. Οι σπόροι ξεπλένονται και ξηραίνονται μέχρι 6-8% υγρασία. Οι καλά ζυμωμένοι σπόροι ονομάζονται πλέον **κόκκοι του κακάο** και χωρίζονται ανάλογα με το μέγεθός τους για να καβουρδιστούν ομοιόμορφα στο επόμενο στάδιο της επεξεργασίας. (Belitz et al., 2009)

### 1.2.2 Καβούρδισμα

Το *καβούρδισμα* μειώνει την υγρασία των κόκκων στο 3%, συνεισφέρει στην επιπλέον οξείδωση των φαινολικών ενώσεων και στην απομάκρυνση του οξικού οξέος, των πτητικών εστέρων και άλλων ανεπιθύμητων αρωματικών ουσιών. Το άρωμα των κόκκων ενισχύεται, το χρώμα τους σκουραίνει, ο σπόρος σκληραίνει και γίνεται πιο εύθρυπτος ενώ τα κελύφη χαλαρώνουν και απομακρύνονται

ευκολότερα λόγω των θερμικών και ενζυμικών αντιδράσεων. Το καβούρδισμα γίνεται σε δύο στάδια, αυτό της ξήρανσης και το δεύτερο όπου δημιουργούνται οι αρωματικές ενώσεις. (Belitz et al., 2009)

### 1.2.3 Λίχνισμα και Σύνθλιψη

Οι καβουρδισμένοι κόκκοι οδηγούνται σε μηχανές λιχνίσματος για την απομάκρυνση των κελυφών και των βλαστικών ριζιδίων. Κατά τη διάρκεια του λιχνίσματος, οι κόκκοι *συνθλίβονται* ελαφρά ώστε να διατηρηθούν ανέπαφοι οι κοτυληδόνες και τα κελύφη σε σχετικά μεγάλο μέγεθος, αποφεύγοντας τον σχηματισμό σκόνης. Η διαδικασία του λιχνίσματος παρέχει κατά μέσο όρο 78-80% κοτυληδόνες, 10-12% κελύφη και 4% σκόνη κακάο ως απόβλητο. (Belitz et al., 2009)

Το κλάσμα των κοτυληδόνων που μας ενδιαφέρει, ξηρών ή καβουρδισμένων, αποφλοιωμένων και χωρίς το φύτρο ή σπασμένων περιέχει ακόμα 1,5-2% κέλυφος, φλοιό σπόρων και φύτρα. (Belitz et al., 2009)

### 1.3 Παραγωγή του λικέρ κακάο

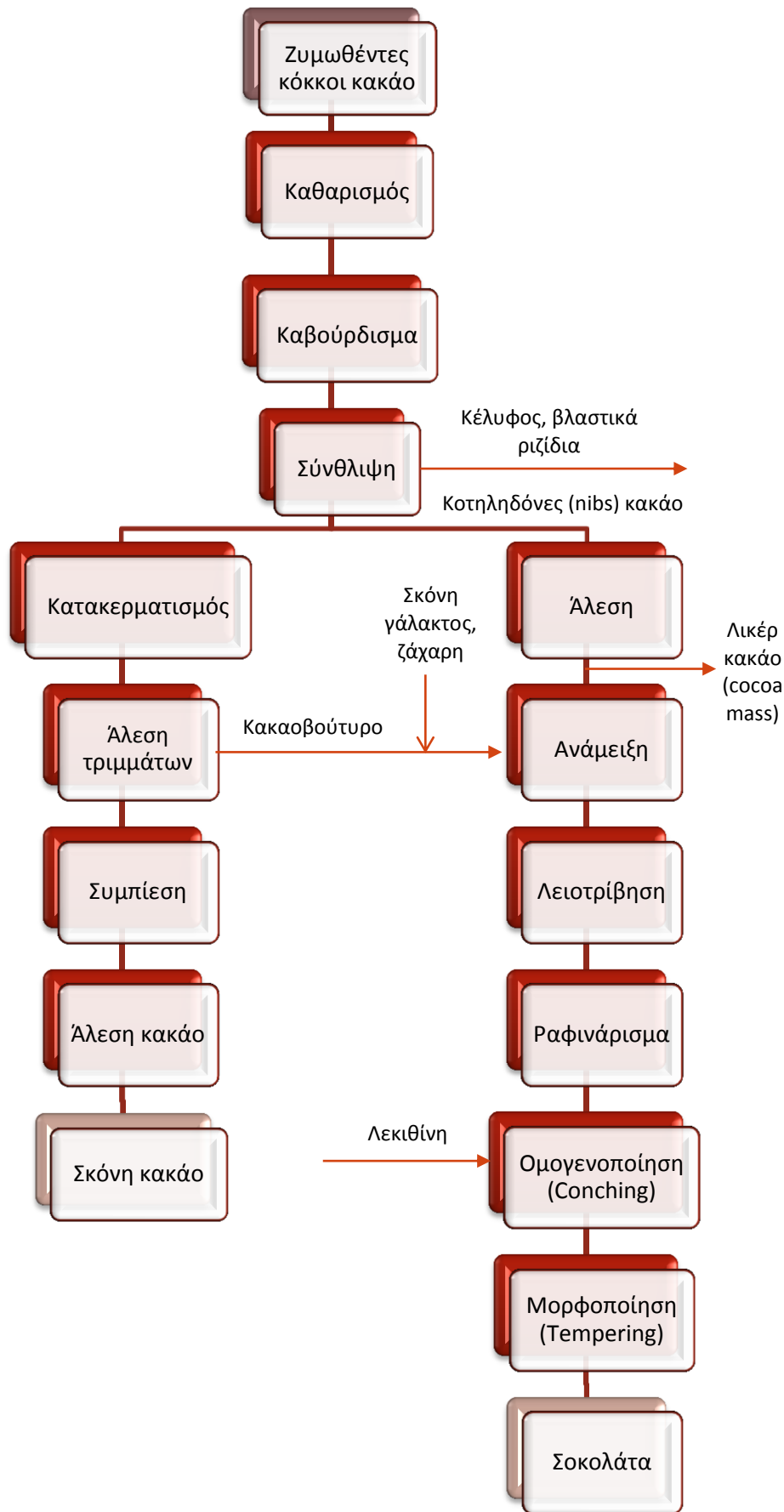
Μετά το καβούρδισμα και την ξήρανση, οι κοτυληδόνες το κακάο θρυμματίζονται και αλέθονται με σκοπό την θραύση των κυτταρικών τοιχωμάτων των συσσωματωμάτων ώστε να αποκαλυφθεί το βούτυρο του κακάο. Σφυρόμυλοι με λεπίδες ή κύλινδροι σύνθλιψης χρησιμοποιούνται συνήθως για τον θρυμματισμό, ενώ περιστρεφόμενοι σφαιρόμυλοι, περιστροφικοί πετρόμυλοι, ή μύλοι με περιστρεφόμενους χαλύβδινους δίσκους ή μύλοι δίσκων τριβής χρησιμοποιούνται για την κονιοποίηση των σωματιδίων κακάο. Το προϊόν που παραλαμβάνεται είναι μια ομοιόμορφη ρευστή πάστα, μια μάζα κακάο που ρέει ή αλλιώς το **λικέρ κακάο**. (Belitz et al., 2009)

### 1.4 Παραγωγή της σκόνης κακάο

Για την παραγωγή της κακαόμαζας/ λικέρ σε σκόνη κακάο, το λίπος του κακάο (κατά μέσο όρο το 54% του βάρους των κοτυληδόνων) πρέπει να μειωθεί με πίεση, συνήθως με υδραυλικά ή μηχανικά μέσα ή κατά προτίμηση με μία κοχλιοπρέσσα οριζόντιας λειτουργίας με πίεση 400-500 bar και θερμοκρασία 90-100 °C. Για την απομάκρυνση των ξένων υλών, των κυτταρικών θραυσμάτων, το θερμό βούτυρο του κακάο διηθείται με φιλτρόπρεσσα. Στην συνέχεια μορφοποιείται σε καλούπια και ψύχεται. Ο κύριος όγκος του βουτύρου του κακάο χρησιμοποιείται για την παρασκευή σοκολάτας. Η σκληρή σαν πέτρα πίτα του κακάο, με λιποπεριεκτικότητα 10-24%, θρυμματίζεται σε θραυστήρα τύπου cook, δηλαδή οδοντωτοί κύλινδροι με συμπλεκόμενα δόντια. Στη συνέχεια αλέθεται σε μύλο με καρφιά και με την βοήθεια αεροδιαχωριστή διαχωρίζεται σε κλάσματα λεπτόκοκκης και χονδρόκοκκης σκόνης. Η χονδρόκοκκη σκόνη ανακυκλώνεται και αλέθεται επανειλημμένα. Η σκόνη του κακάο ταξινομείται ανάλογα με το ποσοστό λίπους που έχει απομακρυνθεί:

- Σε σκόνη όπου έχει γίνει μικρή απομάκρυνση του λίπους (20-22% υπολειπόμενο βούτυρο) και
- Σε σκόνη που έχει γίνει εκτεταμένη απομάκρυνση του λίπους (λιγότερο από 20% αλλά περισσότερο από 10% βούτυρο)

Η σκόνη στην οποία έχει γίνει μικρή απομάκρυνση του λίπους είναι σκούρα στο χρώμα και πιο ήπια στην γεύση. Η σκόνη του κακάο χρησιμοποιείται ευρέως στην παρασκευή άλλων προϊόντων, π.χ. ως υλικό πλήρωσης για κέικς, γλασέ, σκόνη πουτίγκας, παγωτά και ροφήματα κακάο (σοκολάτας). (Belitz et al., 2009)





## 2 Διεργασία παραγωγής σοκολάτας- Τα στάδια επεξεργασίας

Αρχικά, οι σοκολάτες παρασκευάζονται κατευθείαν με την άλεση των κοτυληδόνων του κακάο παρουσία ζάχαρης. Ωστόσο, στις σύγχρονες βιομηχανίες χρησιμοποιείται το μη επεξεργασμένο με αλκάλι λικέρ του κακάο σε συνδυασμό με ζάχαρη, κακαοβούτυρο, αρωματικές και γευστικές ουσίες και περιστασιακά άλλα συστατικά (σκόνη γάλακτος, φουντούκια, πάστα καφέ κλπ). Αυτά τα συστατικά χρησιμοποιήθηκαν και στην παρούσα μελέτη, ενώ το ενδιαφέρον εστιάστηκε στα στάδια της παραγωγής της σοκολάτας. Στο σχήμα 1 φαίνονται τα στάδια παραγωγής της σοκολάτας και της σκόνης κακάο από τους ζυμωθέντες κόκκους κακάο. Παρακάτω θα εστιάσουμε στα στάδια παραγωγής της σοκολάτας από την άλεση και μετά καθώς αυτά τα στάδια έλαβαν χώρα και στο παρόν πείραμα. Άλλωστε, η παραγωγή μιας έντονα αρωματικής, δομικά ομογενούς και σταθερής μορφής απαιτεί μια σειρά από στάδια επεξεργασίας που το καθένα προσδίδει ξεχωριστές ιδιότητες στο τελικό προϊόν.

### 2.1 Ανάμειξη

Η ανάμειξη είναι ένα στάδιο στο οποίο συστατικά όπως το λικέρ του κακάο, η υψηλής ποιότητας κρυσταλλική ζάχαρη, το βούτυρο του κακάο και για την σοκολάτα γάλακτος, η σκόνη γάλακτος ανακατεύονται σε έναν αναμικτή ή πολτοποιητή. Με έντονη ανάμειξη σχηματίζεται μια ομογενής, αδρή πάστα σοκολάτας. (Belitz et al., 2009)

### 2.2 Ραφινάρισμα

Το ραφινάρισμα πραγματοποιείται με μονούς ή πολλαπλούς κυλίνδρους ραφινάρια που θρυμματίζουν την πάστα σοκολάτας σε μια μάζα με απαλή υφή (λεπτόκοκκη σκόνη). Οι κύλινδροι είναι κοίλοι και η θερμοκρασία τους μπορεί να ρυθμιστεί με υδρόψυξη. Το ραφινάρισμένο τελικό προϊόν έχει μέγεθος κόκκων μικρότερο από 30 με 40  $\mu\text{m}$ . Η περιεκτικότητα σε λίπος είναι περίπου 23-28%. (Belitz et al., 2009)



Εικόνα 4. Melanger βιομηχανικού τύπου (μηχάνημα στο οποίο γίνεται το ραφινάρισμα και το conching)

## 2.3 Conching

Η ραφινάρισμαμένη μάζα σοκολάτας είναι ξηρή και σε μορφή σκόνης σε θερμοκρασία δωματίου ενώ έχει μια τραχιά, ξινή γεύση. Πριν γίνει περαιτέρω επεξεργασία, η μάζα αυτή ωριμάζει με διατήρηση σε θερμοθαλάμους σε θερμοκρασία 45-50 °C για περίπου 24 h. Η ωρίμανση προσδίδει μια ζυμαρώδη συνεκτικότητα στην σοκολάτα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ζαχαροπλαστική ή για την παρασκευή άλλων τύπων σοκολάτας. Ένα επιπρόσθετο στάδιο, το conching, είναι απαραίτητο για την παρασκευή σοκολάτας πολυτελείας με έξτρα απαλότητα. Πραγματοποιείται σε στενόμακρα ή σφαιρικά δοχεία (κόνσες). Η σοκολατένια μάζα αναμιγνύεται, αλέθεται και συγχρόνως μαλάσσεται. (Belitz et al., 2009)

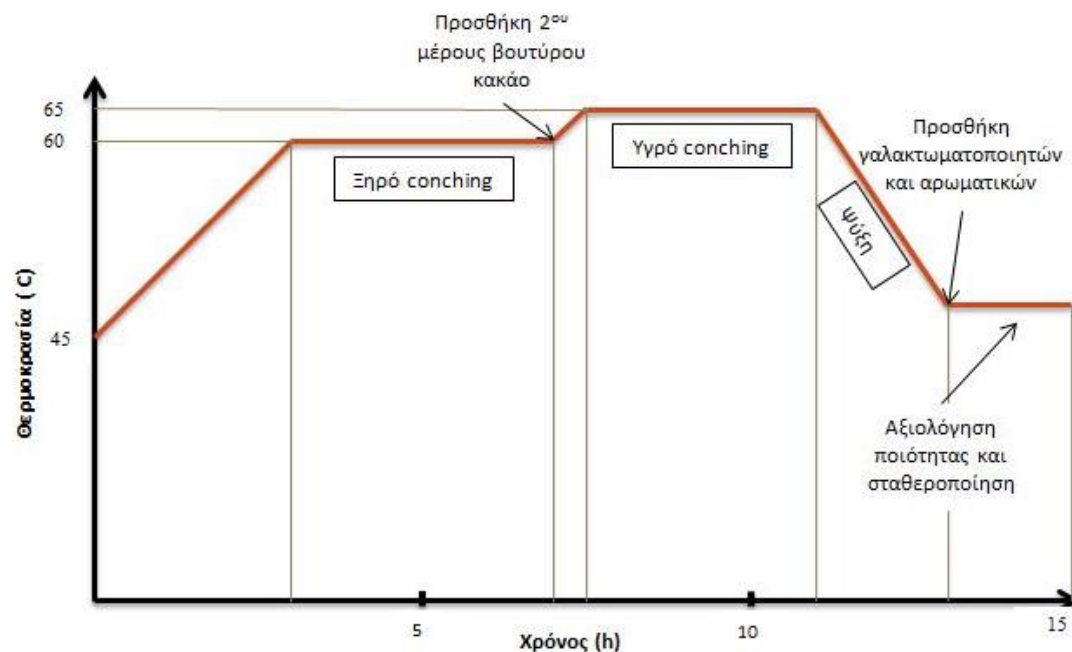
Αυτή η επεξεργασία γίνεται συνήθως σε τρία στάδια. Η μέγιστη θερμοκρασία για την σοκολάτα γάλακτος είναι 65 °C και για την χωρίς γάλα σοκολάτα 75 °C. Το πρώτο στάδιο διαρκεί, ανάλογα με την συνταγή και την επεξεργασία, παραπάνω από 6-12h. Κατά την θέρμανση παρατηρείται απώλεια υγρασίας (ξηρό conching), απομακρύνεται ένα μέρος πτητικών (αιθανάλη, ακετόνη, διακετύλιο, μεθανόλη, αιθανόλη, ισοπροπανόλη, ισοβουτανόλη, ισοπεντανόλη και αιθυλικός εστέρας του οξικού οξέος) και το λίπος κατανέμεται ομοιόμορφα, έτσι ώστε κάθε σωματίδιο κακάο να περιβάλλεται από ένα υμένιο λίπους. Δεν επιτρέπεται να ανέβει η θερμοκρασία σε αυτό το σημείο γιατί είναι πιθανό να χαθούν σημαντικές αρωματικές ουσίες. Στο δεύτερο στάδιο, η μάζα υγροποιείται με την προσθήκη του υπόλοιπου βουτύρου του κακάο και ομογενοποιείται περαιτέρω σε υψηλότερες ταχύτητες ανάμειξης. Ανάλογα με την προσδοκώμενη ποιότητα ο χρόνος κυμαίνεται μεταξύ 6 και 40h. Στο τρίτο στάδιο, το οποίο αρχίζει 2 με 3 ώρες πριν τη λήξη του conching, προστίθεται λεκιθίνη και άλλα συστατικά. Μέχρι το όριο του 1,5%, η λεκιθίνη μειώνει την ικανότητα ροής και το ιξώδες της μάζας ενώ ένα μέρος λεκιθίνης μπορεί να αντικαταστήσει 8 με 10 μέρη βουτύρου του κακάο. Οι χημικές διεργασίες που παίρνουν μέρος στο conching είναι μόνο εν μέρει κατανοητές. (Belitz et al., 2009)



Εικόνα 5. Συσκευή conching



Έχουν καταβληθεί προσπάθειες ώστε να μειωθεί το τελευταίο στάδιο ραφινάρισματος στις κόνσες, το οποίο είναι χρονοβόρο και χρειάζεται πολύ ενέργεια και χώρο. Έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι που βασίζονται σε ένα χωριστό στάδιο προκαταρκτικού ραφινάρισματος των κοτυληδόνων του κακάο, με συνεχή προσθήκη 0,5-2% νερό. Υπό μορφή τυρβώδους υμενίου με άμεση μετάδοση θερμότητας, η κακαόμαζα συνεχώς αφυγραίνεται, απαλλάσσεται από τη οξύτητά της, απεερώνεται και ψήνεται κατ' αντιροή με θερμό αέρα (μέχρι 130 °C). Για το τελικό ραφινάρισμα, πέρα από τη δοκιμασμένη στο χρόνο μέθοδο με τις κόνσες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σύγχρονες εξελιγμένες συσκευές έντονου ραφινάρισματος. Μειώνουν τον χρόνο που χρειάζεται για το conching σε 8 ώρες. Επίσης εξελίσσονται οι κόνσες συνεχούς λειτουργίας. (Belitz et al., 2009)



Σχήμα 1. Τυπικές καμπύλες χρόνου- θερμοκρασίας που αναπαριστούν τα διαδοχικά στάδια παραγωγής της σοκολάτας γάλακτος

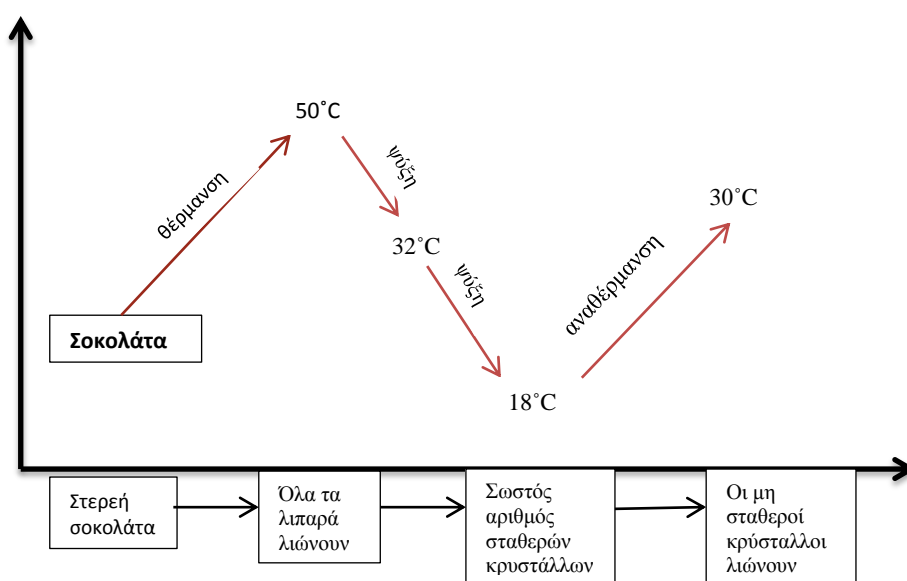
## 2.4 Tempering (σκλήρυνση) και μορφοποίηση

Πριν τη μορφοποίηση σε καλούπια, η μάζα πρέπει να υποστεί με tempering για να ξεκινήσει η κρυστάλλωση. Αυτή η διαδικασία επηρεάζει σημαντικά αμφότερες τη δομή (σκληρές κοτυληδόνες, πλήρωση καλουπιού) και την εμφάνιση (γυαλιστερή επιφάνεια που δεν είναι μουντή). Σε αυτήν τη διαδικασία σχηματίζονται πυρήνες κρυστάλλων υπό ελεγχόμενες συνθήκες (προκρυστάλλωση). Η λιωμένη σοκολάτα ψύχεται αρχικά από τους 50 °C στους 18°C μέσα σε 10min με συνεχή ανάμειξη. Διατηρείται σε αυτή τη θερμοκρασία για 10min για να σχηματισθεί η σταθερή β-μορφή του βουτυροκακάο. Στην συνέχεια, αυξάνεται η θερμοκρασία, μέχρι 5 λεπτά, στους 29-31 °C. Οι συνθήκες επεξεργασίας ποικίλουν ανάλογα με τη σύσταση. Ανεξάρτητα με τις συνθήκες επεξεργασίας, το tempering έχει ως σκοπό την δημιουργία πλήθους μικρών κρυστάλλων λίπους με υψηλά σημεία τήξης. Κατά την διάρκεια της ψύξης, η μάζα της λιωμένης σοκολάτας αναπτύσσει μια στερεά, ομογενή, μικρο-κρυσταλλική, σταθερή στη θερμοκρασία, λιπαρή δομή που

χαρακτηρίζεται από καλές ιδιότητες λιωσίματος και μια ωραία γυαλιστερή επιφάνεια. (Belitz et al., 2009)

Πριν την τοποθέτηση σε καλούπι, η σοκολάτα διατηρείται στους 30-32 °C και μεταφέρεται σε θερμά πλαστικά ή μεταλλικά καλούπια με δοσομετρική αντλία. Τα γεμάτα καλούπια περνάνε από μια συσκευή δόνησης για να απελευθερωθεί ο παγιδευμένος αέρας. Στη συνέχεια περνάνε από ένα κανάλι ψύξης όπου, με αργή ψύξη η μάζα σκληραίνει και τελικά, στους 10 °C, η σοκολάτα βγαίνει από το καλούπι. (Belitz et al., 2009)

Οι μηχανές για το tempering, την δοσομέτρηση, το γέμισμα, την ψύξη, την περιτύλιξη και την συσκευασία δίνουν την δυνατότητα για σχεδόν πλήρως μηχανοποιημένη και αυτοματοποιημένη παραγωγή σοκολάτας. (Belitz et al., 2009)



Σχήμα 2. Τα στάδια του tempering κατά την κρυστάλλωση των λιπιδίων στη σοκολάτα (Afoakwa, Paterson, & Fowler, 2007)

### 3 Η σοκολάτα ως σύστημα

#### 3.1 Σύσταση σοκολάτας γάλακτος

Μια τυπική συνταγή σοκολάτας γάλακτος περιέχει περίπου:

- 12 g λικέρ κακάο (cocoa mass),
  - 19 g σκόνη γάλακτος,
  - 48,5 g ζάχαρη και
  - 20 g βουτυροκακάο (cocoa butter)
- ανά 100 g σοκολάτας. (Gonçalves & Lannes, 2010)

Οι συνταγές της σοκολάτας υγείας και της λευκής σοκολάτας διαφέρουν στα εξής βασικά χαρακτηριστικά: η σοκολάτα υγείας δεν έχει σκόνη γάλακτος ενώ η λευκή σοκολάτα δεν έχει λικέρ κακάο. Ωστόσο, εμείς ασχοληθήκαμε όπως έχει ήδη αναφερθεί με την σοκολάτα γάλακτος.

##### 3.1.1 Σύσταση του κακάο

Τα βασικά συστατικά του κακάο είναι τα εξής:

- Πρωτεΐνες και αμινοξέα
- Θεοβρωμίνη και καφεΐνη
- **Λιπίδια**
- Υδατάνθρακες
- Φαινολικές ενώσεις
- Οργανικά οξέα
- Πτητικές ενώσεις και αρωματικές ουσίες

Στοιχεία αναφορικά με τη σύσταση των ζυμωθέντων και των αφυδατωμένων στον αέρα κοτυληδόνων κακάο, του κελύφους και του φύτρου παρουσιάζονται στον πίνακα 1. (Belitz et al., 2009)

**Πίνακας 1. Σύσταση % ζυμωθέντων και ξηραθέντων στον αέρα κόκκων κακάο (1), κελύφων σπόρων κακάο (2) και φυτρώων κακάο (3)**

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	1	2	3
Υγρασία	5	4,5	8,5
Λίπος	54	1,5	3,5
Καφεΐνη	0,2		
Θεοβρωμίνη	1,2	1,4	
Πολυδροξυφαινόλες	6		
Ακατέργαστη πρωτεΐνη	11,5	10,9	25,1
Μόνο- και ολιγο- σακχαρίτες	1	0,1	2,3
Άμυλο	6		
Πεντοζάνες	1,5	7	
Κυτταρίνη	9	26,5	4,3
Καρβοξυλικά οξέα	1,5		
Άλλες ενώσεις	0,5		
Τέφρα	2,6	8	6,3

### 3.1.2 Λιπίδια

Το λίπος του κακάο (βούτυρο κακάο) εξαιτίας της αφθονίας και της τιμής του, είναι το πιο σημαντικό συστατικό των κόκκων κακάο.

Το βούτυρο και τα λίπη του κακάο (στερεά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) ανήκουν στην κατηγορία των ελαίων που είναι πλούσια σε παλμιτικό και στεατικό οξύ, με τα τελευταία (τα λίπη του κακάο) να αναφέρονται ως υποκατάστατο του βουτυροκακάο (cocoa butter interchangeable fats). Είναι σχετικά σκληρά και έχουν αρκετές κρυσταλλικές μορφές (πολυμορφικά, Πίνακας 2). Τα σημεία τήξης τους είναι μεταξύ 30 και 40 °C. Το σχετικά στενό εύρος τιμών σημείου τήξης για το βουτυροκακάο, όπως και για μερικούς άλλους τύπους βουτύρου είναι αναμενόμενο. Το λιώσιμο του βουτυροκακάο στο στόμα συνοδεύεται από μία ευχάριστη αίσθηση δροσιάς. Αυτό χαρακτηρίζει μερικούς μόνο τύπους τριγλυκερολών που βρίσκονται σε λίπη που περιέχουν κυρίως παλμιτικό, ελαϊκό και στεατικό οξύ. Αυτή η σύσταση σε λιπαρά οξέα αντικατοπτρίζεται επίσης και στην αντίσταση των λιπών αυτών στην αυτοξειδωση και στη μικροβιακή αλλοίωση. (Belitz et al., 2009)

Το βουτυροκακάο είναι το λίπος των καρπών του κακάο. Το φύτρο περιέχει 50-58% του λίπους, το οποίο παραλαμβάνεται ως παραπροϊόν κατά την παρασκευή του κακάο. Είναι ανοιχτό κίτρινο και έχει την ευχάριστη, ήπια μυρωδιά του κακάο. Το βουτυροκακάο περιέχει 1,3 διπαλμίτυλο-2-ελαϊνη, 1-παλμίτυλο-3-στεάρυλο-2-ελαϊνη σε μια σχεδόν σταθερή αναλογία 22:46:31 (% εμβαδόν κορυφής). Επειδή τα υποκατάστατα του βουτυροκακάο σαφώς διαφέρουν στην αναλογία αυτών των τριγλυκερολών, η ποσότητα του βουτυροκακάο μπορεί να προσδιοριστεί με HPLC των τριγλυκερολών. (Belitz et al., 2009)

**Πίνακας 2. Οι πολυμορφικοί τύποι του βουτυροκακάο, τα σημεία τήξης και οι δεσμοί του μορίου**

Πολυμορφικές μορφές του βουτύρου κακάο		Σημείο τήξης	Στίβαγμα αλυσίδων
Μορφή I	β'2	16 - 18	διπλό
Μορφή II	α	21 - 22	διπλό
Μορφή III	ανάμεικτοι κρύσταλλοι	25,5	διπλό
Μορφή IV	β1	27 - 29	διπλό
Μορφή V	β2	34 - 35	τριπλό
Μορφή VI	β'1	36	τριπλό

## 3.2 Ο ρόλος του κάθε συστατικού στην σοκολάτα

### 3.2.1 Ο ρόλος του βουτυροκακάο στην σοκολάτα

Η απλή σοκολάτα αποτελείται από ένα μίγμα σωματιδίων μικρο-κλίμακας (κρύσταλλοι ζάχαρης και σκόνης κακάο) διεσπαρμένα μέσα σε μια συνεχή φάση λίπους. Η φάση αυτή του λίπους που δημιουργεί το βούτυρο κακάο στη σοκολάτα είναι κεντρικής σημασίας για την απόλαυση της σοκολάτας, επιτρέποντάς της να παραμένει σε στερεή κατάσταση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και να λιώνει στη θερμοκρασία του σώματος (Beckett, 2000). Τα σωματίδια είναι συνήθως 5-30 μm σε διάμετρο, αρκετά μικρά για να αποφευχθεί μια αμμώδης αίσθηση στο στόμα όταν η

σοκολάτα καταναλώνεται (Afoakwa et al., 2007). Οι οργανοληπτικές ιδιότητες της σοκολάτας, όπως η γυαλιστερή επιφάνεια, το θερμοκρασιακό προφίλ της τήξης της και η υφή εξαρτώνται από την ποιότητα της διαδικασίας μορφοποίησης. Η διαδικασία του tempering είναι μια ιδιαίτερα ελεγχόμενη σύμφωνα με το πρωτόκολλο στερεοποίηση της φάσης λίπους που προάγει την κρυστάλλωση του βουτυροκακάο στην επιθυμητή πολυμορφική μορφή και μορφολογία (Rousseau, Coutouly, Hendricks, Hodge, & Green, 2015).

### **3.2.2 Ο ρόλος της ζάχαρης στη σοκολάτα**

Η ζάχαρη θεωρείται συχνά ως ένα αδρανές συστατικό στη σοκολάτα, δεδομένων των πολύ λεπτών αποχρώσεων που προσδίδει στο άρωμα (flavour) της σοκολάτας, φαίνεται να συνεισφέρει ουσιαστικά «μόνο» στη γλυκύτητα. Ωστόσο, σύμφωνα με έρευνες μια αλλαγή στην περιεκτικότητα της ζάχαρης της τάξης του 1-2% επιφέρει μεγάλη αλλαγή στο κόστος παρασκευής της σοκολάτας, ενώ αν η αλλαγή αυτή είναι της τάξης του 5% αλλάζει σημαντικά και το άρωμα. (Stephen T. Beckett, 2009) Σημαντική επίσης είναι η επίδραση της ζάχαρης στη ρεολογία της σοκολάτας, καθιστώντας δύσκολη, αλλά πλέον εφικτή με τη χρήση των κατάλληλων γλυκαντικών, την υποκατάστασή της χωρίς σημαντικές επιπτώσεις στο τελικό προϊόν. (Afoakwa et al., 2007)

### **3.2.3 Ο ρόλος του γάλακτος στη σοκολάτα**

Επειδή το νερό κατακρατεί τα σωματίδια της ζάχαρης, η σκόνη γάλακτος περισσότερο από το υγρό γάλα προστίθεται στην σοκολάτα σε ένα ποσοστό που κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 12-25%. Το γάλα περιέχει περίπου 5% λακτόζη, 5% λιπαρά του γάλακτος, 3,5% πρωτεΐνες και 0,7% άλατα. Τα τριγλυκερίδια του λίπους του γάλακτος κυριαρχούνται από κορεσμένα λιπαρά οξέα και παρουσιάζουν μια διαφορετική κρυσταλλική δομή αν και σε αυτά συμπεριλαμβάνονται το παλμιτικό, το στεατικό και το ελαϊκό οξύ που είναι τα κύρια λιπαρά οξέα που συναντώνται στο βουτυροκακάο (Afoakwa et al., 2007). Τα λιπαρά του γάλακτος είναι κυρίως υγρά (15-20% στερεά) σε θερμοκρασία δωματίου και μαλακώνουν την υφή της σοκολάτας, επιβραδύνουν τη ρύθμιση του ιξώδους και χρησιμοποιούνται σε ποσοστό μέχρι και 30% των συνολικών περιεχομένων λιπαρών (German & Dillard, 1998).

Οι πρωτεΐνες του γάλακτος ενισχύουν την κρεμώδη υφή της σοκολάτας γάλακτος και με περιεκτικότητα 80% καζεϊνών και 20% whey πρωτεϊνών, το κλάσμα των καζεϊνών λειτουργεί σαν επιφανειοδραστική ουσία και μειώνει το ιξώδες της σοκολάτας, ενώ οι whey πρωτεΐνες αυξάνουν το ιξώδες. Τα στερεά του γάλακτος ως ξηραμένη με σπρέι αποβουτυρωμένη σκόνη γάλακτος ή πλήρη σκόνη γάλακτος συνεισφέρουν στο άρωμα (flavor), στην υφή και στις ιδιότητες ροής της λιωμένης σοκολάτας που εξαρτώνται από τις συνθήκες θερμικής επεξεργασίας και ξήρανσης. (Afoakwa et al., 2007)

### **3.2.4 Ο ρόλος των επιφανειοδραστικών ουσιών στην σοκολάτα**

Μια επιφανειοδραστική ουσία (surfactant, όρος που έχει προκύψει από την φράση **surface- active agent** δηλαδή ενεργός στις επιφάνειες παράγοντας) είναι μία ουσία, που όταν βρίσκεται σε χαμηλή συγκέντρωση σε ένα σύστημα, έχει την ιδιότητα να προσροφάται επί των επιφανειών ή των διεπιφανειών του συστήματος αυτού και να μεταβάλλει σε ένα αξιοσημείωτο βαθμό την επιφάνεια ή τις επιφανειακές

ελεύθερες ενέργειες της επιφάνειας ή διεπιφάνειας. Ο όρος διεπιφάνεια υποδεικνύει το όριο μεταξύ δύο μη αναμίξιμων φάσεων ενώ ο όρος επιφάνεια είναι μια διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων όταν όμως η μία εξ αυτών είναι κάποιο αέριο, συνήθως αέρας. (Rosen & Kunjarru, 2012)

Η σοκολάτα έχει μια συνεχή λιπαρή φάση στην οποία η ζάχαρη, ούσα υδρόφιλη και λιπόφοβη δεν θα διαλυθεί, οπότε οι επιφάνειες πρέπει να καλύπτονται με λιπαρά. Αυτό δεν συμβαίνει εύκολα και έτσι, ένας επιφανειοδραστικός παράγοντας είναι επωφελής καθώς επιτρέπει να μειωθεί το περιεχόμενο της σοκολάτας σε λίπος ενώ διατηρούνται οι επιθυμητές ιδιότητες ροής της. Η επιλογή μιας φυσικής επιφανειοδραστικής ουσίας – κόμμα, λεκιθίνη, διαλυτοί πολυσακχαρίτες, κλπ- εξαρτάται από την λειτουργία που θέλουμε να επιτελέσει το τελικό προϊόν. (Schantz & Rohm, 2005)

Ο ρόλος των γαλακτωματοποιητών, όπως η λεκιθίνη στη σοκολάτα, αναφέρεται πιο κάτω στο κεφάλαιο της ρεολογίας της σοκολάτας.

## 4 Η αντικατάσταση της ζάχαρης στη σοκολάτα

Η ζάχαρη θεωρείται αδρανές συστατικό στη σοκολάτα με εξαίρεση τις λεπτές αποχρώσεις της γεύσης, συμβάλλοντας μόνο στη γλυκύτητα. Μία αλλαγή της τάξης του 1-2% στην περιεχόμενη ζάχαρη έχει τεράστιες επιπτώσεις στο κόστος παραγωγής και σε άλλους οικονομικούς παράγοντες ενώ αλλαγές της τάξης του 5% μεταβάλλουν το άρωμα με προφανή τρόπο. Η καθαρή κρυσταλλική σακχαρόζη χρησιμοποιείται σε ποσοστό μέχρι και 50% στη σοκολάτα ζαχαροπλαστικής. Η **λακτόζη** στα στερεά συστατικά του γάλακτος περιέχεται σε χαμηλά επίπεδα σε έναν άμορφο τύπο και στην υαλώδη της κατάσταση συγκρατεί ένα μέρος των λιπαρών του γάλακτος, επηρεάζοντας το άρωμα της σοκολάτας και τα ρεολογικά της χαρακτηριστικά. Η λακτόζη ενισχύει το καφέ χρώμα της σοκολάτας συμμετέχοντας στις αντιδράσεις Maillard. Οι μονοσακχαρίτες, **γλυκόζη και φρουκτόζη**, χρησιμοποιούνται σπανίως στη σοκολάτα καθώς είναι δύσκολο να ξηρανθούν. Εν συνεχεία, η επιπρόσθετη υγρασία στη σοκολάτα θα αύξανε τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων της ζάχαρης και τελικά το ιξώδες. Η **δεξτρόζη** και η λακτόζη μπορούν με επιτυχία να αντικαταστήσουν την σακχαρόζη στη σοκολάτα γάλακτος. Τα τελευταία χρόνια, η σοκολάτες χωρίς ζάχαρη έχουν γίνει δημοφιλείς μεταξύ των παραγωγών σοκολάτας αλλά και των καταναλωτών λόγω της μειωμένης θερμιδικής αξίας και του γεγονότος ότι δεν προκαλούν τερηδόνα και είναι κατάλληλες για διαβητικούς. Οι αλκοόλες στην ζάχαρη συμπεριλαμβανομένων των **ξυλιτόλης, σορβιτόλης, μαννιτόλης και λακτιτόλης** χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χαμηλών θερμιδικά και χωρίς ζάχαρη προϊόντων. Ωστόσο, η αντικατάσταση της σοκολάτας με αλκοόλες της ζάχαρης επηρεάζει τις ρεολογικές ιδιότητες και συνεπώς τις συνθήκες παραγωγής και την ποιότητα της σοκολάτας. Η **μαλιτιόλη** έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται μια σοκολάτα με παρόμοιες ρεολογικές ιδιότητες με την σοκολάτα με ζάχαρη και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα καλό υποκατάστατο της σακχαρόζης στις σοκολάτες. Η σοκολάτα με **ισομαλτόζη** (isomalt) έχει ένα αυξημένο πλαστικό ιξώδες ενώ αντίθετα, η **ξυλιτόλη** συντελεί σε αυξημένη ροή. Η **πολυδεξτρόζη** μπορεί να προστεθεί ως ένας εδώδιμος υδρογονάνθρακας και ως ένα δυνατό γλυκαντικό. Τα όρια κατανάλωσης αλκοολών της ζάχαρης από την Ευρωπαϊκή Ένωση είναι 20 g την ημέρα λόγω καθαρικών αποτελεσμάτων. (Afoakwa et al., 2007)

### 4.1 Η stevia ως υποκατάστατο ζάχαρης στις σοκολάτες

Για την υποκατάσταση της ζάχαρης σε σοκολάτες διεξήχθησαν πειράματα σε σοκολάτες υγείας. Η αντικατάσταση της ζάχαρης με έντονα γλυκαντικά όπως η στέβια ή θαυματίνη αποτελεί μεγάλη πρόκληση σε γλυκά σοκολάτας, επειδή η σακχαρόζη επιτελεί μία δομική και γλυκαντική λειτουργία σε αυτά τα προϊόντα. Ο συνδυασμός έντονων γλυκαντικών με παράγοντες διόγκωσης είναι συνεπώς αναγκαίο και αναπόσπαστο στάδιο στην προσπάθεια αντικατάστασης της ζάχαρης. Η πολυδεξτρόζη και ινουλίνη θεωρούνται ίνες που αυξάνουν τον όγκο της τροφής και την ταχεία της κίνηση μέσω του γαστρεντερικού ενώ συγχρόνως βοηθούν σε προβλήματα του γαστρεντερικού ακόμα και στον καρκίνο του παχέος εντέρου.. Η αντικατάσταση της σακχαρόζης με ινουλίνη/ πολυδεξτρόζη και εκχυλίσματα στέβιας/θαυματίνης οδήγησαν σε αυξημένο ιξώδες κατά Casson. Ωστόσο, συνολικά η υφή και το θερμοκρασιακό προφίλ της σοκολάτας που έχει υποστεί υποκατάσταση σε σχέση με την σοκολάτα αναφοράς (φυσιολογική) δεν είχαν

σημαντικές διαφορές. Η έρευνα κατέληξε ότι μπορούν να παραχθούν προϊόντα με τις υποκαταστάσεις που αναφέρθηκαν. (Aidoo, Afoakwa, & Dewettinck, 2014)



## **5 Τρόποι για την αφαίρεση/υποκατάσταση λιπαρών σε σοκολάτα**

### **5.1 Υποκατάσταση του βουτυροκακάο από φυτικά λιπαρά άλλων καρπών**

Η υποκατάσταση του βουτυροκακάο στην σοκολάτα μελετήθηκε και για άλλους λόγους, διαφορετικούς από την μείωση της θερμιδικής της αξίας ή την παραγωγή ενός πιο υγιεινού προϊόντος. Πολλές έρευνες αφορούν στην υποκατάσταση του βουτυροκακάο από άλλα λιπαρά που προκύπτουν από τους καρπούς άλλων δέντρων όπως από σπόρους mango και ελαίων όπως palm tree oil, sunflower oil κλπ. Αυτή η υποκατάσταση στοχεύει κυρίως στην αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων της σοκολάτας και στην μείωση του κόστους παραγωγής (διότι το βουτυροκακάο είναι πιο ακριβό). Συγκεκριμένα, όσον αφορά στην αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων, άλλα φυτικά έλαια έχουν υψηλότερα σημεία τήξης, γεγονός που είναι απαραίτητο για την παραγωγή προϊόντων σοκολάτας που αντέχουν σε τροπικά κλίματα (M. H A Jahurul et al., 2014). Επιπροσθέτως, οι παγκόσμιες καλλιέργειες κακαόδεντρων έχουν μειωθεί και το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το ότι ο καρπός περιέχει πολύ μικρή ποσότητα βουτυροκακάο οδηγεί σε μια αρκετά αυξημένη τιμή του κακάο και εγείρει ανησυχίες ως προς την επάρκεια των παραγώγων των κακαόδεντρων (βούτυρο κακάο και μάζα ή λικέρ κακάο) στο μέλλον (M.H.A. Jahurul et al., 2013).

### **5.2 Μερική υποκατάσταση του βουτυροκακάο από ινουλίνη και β-γλυκάνη σε σοκολάτες χωρίς ζάχαρη**

Η έρευνα αφορά σοκολάτες χωρίς ζάχαρη και εξετάστηκε εργαστηριακά (με μέτρηση παραμέτρων όπως το ιξώδες) αλλά και οργανοληπτικά η μερική υποκατάσταση του βουτυροκακάο με τους πολυσακχαρίτες ινουλίνη και β-γλυκάνη. Συγκεκριμένα, οι δύο πολυσακχαρίτες προστέθηκαν από την αρχή στο μίγμα σωματιδίων και λίπους. Η έρευνα έδειξε ότι η ινουλίνη είχε θετικά αποτελέσματα στο προϊόν. Η υποκατάσταση 25g/100g του ολικού βάρους του βουτυροκακάο με ένα ίσο ποσό ινουλίνης οδήγησε σε μία διαιτητική σοκολάτα που είχε παρόμοια αποδοχή με την συνήθη σοκολάτα. Η μέγιστη συγκέντρωση της β-γλυκάνης που μελετήθηκε (10g/100g σοκολάτας) είχε αρνητικά αποτελέσματα στα ρεολογικά και οργανοληπτικά συστατικά της σοκολάτας με το τελικό προϊόν να χαρακτηρίζεται κολλώδες και ως «κάτι που δεν μοιάζει με σοκολάτα» από τους δοκιμαστές. (Rezende et al., 2015)

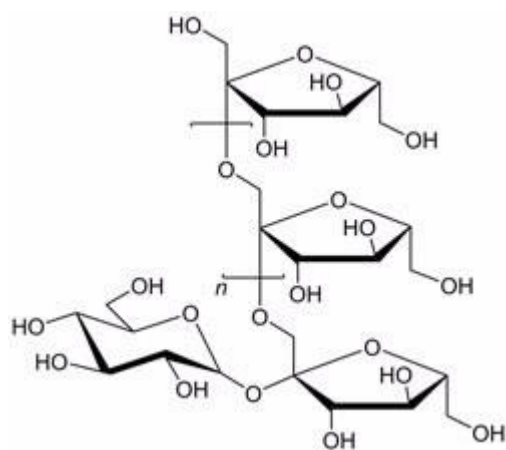
### **5.3 Οι υποκαταστάτες του βουτυροκακάο που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη**

Οι ουσίες που αντικαθιστούν τα λιπαρά (“fat replacers”) είναι ουσίες υδατανθρακικής ή πρωτεϊνικής φύσης που μπορούν να μιμηθούν τις λειτουργικές και οργανοληπτικές ιδιότητες των λιπαρών. Τα υποκατάστατα του λίπους (“fat substitutes”) είναι ουσίες που παρέχουν ίδιες φυσικές και οργανοληπτικές ιδιότητες με τα λιπαρά αλλά δεν παρέχουν θερμίδες. (Laguna, Primo-Martín, Varela, Salvador, & Sanz, 2014) Τα προϊόντα στα οποία έχει επιτευχθεί αντικατάσταση λιπαρών είναι κυρίως σε ζύμες όπως μπισκότα (Laguna et al., 2014). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η υποκατάσταση των λιπαρών στη σοκολάτα παρουσιάζει μια τελείως διαφορετική πρόκληση και δεν έχει πραγματοποιηθεί ακόμα σε επίπεδο βιομηχανικής παραγωγής αν και έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί και συνεχίζουν να

πραγματοποιούνται (βλέπε Κεφάλαιο 3). Παρακάτω θα αναλυθούν οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

### 5.3.1 Ινουλίνη

Ανάμεσα στα πιο ευρέως μελετημένα και εμπορικά χρησιμοποιούμενα πρεβιοτικά συστατικά είναι η ινουλίνη. Ένας εκλεπτυσμένος ορισμός της πρεβιοτικής ουσίας είναι: “ένα επιλεκτικά ζυμωμένο συστατικό που επιτρέπει συγκεκριμένες αλλαγές στη σύσταση ή / και στη δραστηριότητα της γαστρεντερικής μικροχλωρίδας και παρέχει οφέλη” (Gibson & Roberfroid, 2008). Η χρήση αυτών των ευεργετικών συστατικών για τον εμπλουτισμό του υλικού που τα προσλαμβάνει είναι δυνατό να επιτευχθεί και στη σοκολάτα. Η ινουλίνη ανταποκρίνεται σε ποικίλες απαιτήσεις των καταναλωτών: είναι εμπλουτισμένη σε φυτικές ίνες, πρεβιοτικό συστατικό και έχει χαμηλή θερμιδική αξία. Ως διαιτητική ίνα, περνά μέσω της πεπτικής οδού κατά το μεγαλύτερο μέρος χωρίς να έχει χωνευτεί (Roberfroid, Van Loo, & Gibson, 1998). Οι κύριες πρεβιοτικές ουσίες που έχουν χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανία της σοκολάτας είναι η ινουλίνη και η πολυδεξτρόζη. Ωστόσο, εκτός των πρεβιοτικών τους χαρακτηριστικών, οι γλυκαντικές ιδιότητές τους και η δράση των δύο αυτών ουσιών ως διογκωτικών παραγόντων, τις καθιστούν ακόμα πιο κατάλληλες για την παραγωγή σοκολάτας χωρίς ζάχαρη ενώ τα χαρακτηριστικά τους ως υποκατάστατα λιπαρών, έχουν εξεταστεί για την παραγωγή χαμηλότερων θερμιδικά ή μειωμένων σε λιπαρά σοκολάτων. Συνεπώς, όλα τα παραπάνω αποδεικνύουν ότι η ινουλίνη ως υποκατάστατο έχει πλεονέκτημα καθώς μπορεί να μειώσει το περιεχόμενο σε λιπαρά και σε ζάχαρη στη σοκολάτα καθώς και να προσδώσει σε αυτήν τα επωφελή χαρακτηριστικά που διαθέτουν όλα τα πρεβιοτικά (Konar, Toker, Oba, & Sagdic, 2016).



Εικόνα 6. Η μοριακή δομή της ινουλίνης

### 5.3.2 Πρωτεΐνες ορού γάλακτος (Whey protein)

Η πρωτεΐνη ορού γάλακτος (whey protein) έχει αναφερθεί ξανά στην παράγραφο με τίτλο «ο ρόλος του γάλακτος στη σοκολάτα» δεδομένου ότι συνιστά περίπου το 20% των πρωτεϊνών του γάλακτος. Όπως ήδη αναφέρθηκε, αν και η whey protein έχει τη δυνατότητα να δημιουργεί ένα πλέγμα όπως το βούτυρο κακάο και έτσι να θεωρηθεί ένας καλός υποκαταστάτης του, αυξάνει αρκετά το ιξώδες της σοκολάτας. Οι πρωτεΐνες ορού γάλακτος γίνονται όλο και πιο δημοφιλείς στην βιομηχανία τροφίμων, εξαιτίας των οφελών τους στην υγεία όπως είναι η παροχή αμινοξέων

που είναι απαραίτητα για τη σύνθεση των μυών. Πρόσφατα, χρησιμοποιήθηκαν ευρέως σε προϊόντα διατροφής για αθλητές, στην πρόληψη της σαρκοπενίας σε ηλικιωμένους και υποσιτισμένους ασθενείς αλλά και σε μια νέα αναπτυσσόμενη αγορά προϊόντων υγείας και lifestyle (Bull et al., 2017). Γενικά, οι πρωτεΐνες ορού γάλακτος δεν φαίνεται να έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο λιπαρών σε σοκολάτες σε άλλη έρευνα, ενώ η μόνη αναφορά τους γίνεται σε μελέτη της χρήσης προβιοτικών συστατικών και πρωτεϊνών ορού γάλακτος κατσικίσιου τυριού στις ιδιότητες ροφημάτων σοκολάτας (Silveira et al., 2015).

#### **5.4 Αναλύσεις για την αξιολόγηση της υποκατάστασης των λιπαρών της σοκολάτας**

Για να εξαχθούν συμπεράσματα ως προς το αν η αντικατάσταση των λιπαρών μιας σοκολάτας ήταν επιτυχής ή όχι, πέραν του οργανοληπτικού ελέγχου που συχνά διεξάγεται, υπάρχουν μέθοδοι για τον έλεγχο των φυσικών ιδιοτήτων της και κατά πόσο αυτές παρεκκλίνουν από το αναμενόμενο. Οι ιδιότητες που μελετώνται συνηθέστερα και οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν για αυτόν τον σκοπό στην παρούσα μελέτη είναι οι εξής:

- Η ρεολογία της σοκολάτας (oscillatory rheology) και συγκεκριμένα ο προσδιορισμός του ιξώδους (plastic viscosity) και της τάσης διαρροής (yield stress)
- Η ολική σκληρότητα της σοκολάτας με μετρήσεις στον συμπιεστή (compressor)
- Η θερμική συμπεριφορά της σοκολάτας και συγκεκριμένα το σημείο τήξης της μελετώνται με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) που είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως σε λίπη και έλαια.

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά που μελετήθηκαν μαζί με τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό τους αναλύονται στα επόμενα κεφάλαια.



## 6 Ρεολογία της σοκολάτας

Η ρευστή σοκολάτα, ρεολογικά, παρουσιάζει μια μη- Νευτωνική συμπεριφορά που συμβατικά χαρακτηρίζεται από την τάση διαρροής και το πλαστικό ιξώδες. Η τάση διαρροής (yield stress) είναι το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για να εμφανιστεί η πρώτη ένδειξη ροής, ενώ η ενέργεια που χρειάζεται για να διατηρηθεί η ροή αυτή εκφράζεται από το πλαστικό ιξώδες (plastic viscosity). Η ρεολογική συμπεριφορά της ρευστής σοκολάτας επηρεάζεται από τις διεργασίες κατά την παραγωγή της σοκολάτας (conching, tempering) και από την συνταγή (μέγεθος σωματιδίων, ποσότητα λιπαρών, ποσότητα και τύπος γαλακτωματοποιητών) (Schantz & Rohm, 2005)(Vavreck, 2004)(Tscheuschner & Wunsche, 1979).

### 6.1 Η σημασία της ρεολογίας της σοκολάτας

Οι ρεολογικές ιδιότητες δεν καθορίζουν απλά την αποτελεσματικότητα των διεργασιών καθώς εμπλέκονται στην ανάμειξη και την άντληση της ρευστής σοκολάτας, αλλά επίσης παίζουν ένα κρίσιμο ρόλο σε εφαρμογές της σοκολάτας για επικαλύψεις, σχηματισμό κελυφών (shell formation) και γενικά όλες τις εφαρμογές που περιλαμβάνουν την χρήση καλουπιών. (Servais, Ranc, & Roberts, 2003) Συνεπώς, είναι πολύ σημαντικό να ελέγχεται η ρεολογία της σοκολάτας και πιο συγκεκριμένα να είναι δυνατή η ποσοτικοποίηση των παραμέτρων της καθώς και η εφαρμογή κάποιου μαθηματικού μοντέλου που να μπορεί να εφαρμόζεται σε διαφορετικές εφαρμογές της βιομηχανίας.

Η ρεολογία της σοκολάτας παίζει πολύ μεγάλο ρόλο και στον ποιοτικό της έλεγχο ως προϊόν. Αν το ιξώδες είναι πολύ χαμηλό, το βάρος της σοκολάτας στο συσκευασμένο προϊόν θα είναι επίσης υπερβολικά χαμηλό ενώ όταν είναι πολύ υψηλό, μπορεί να σχηματισθούν φυσαλίδες που δεν εξέρχονται από την ταμπλέτα χυτευμένης σοκολάτας. (Gonçalves & Lannes, 2010)

Επίσης, η γεύση της σοκολάτας στο στόμα επηρεάζεται από το ιξώδες. Ως εκ τούτου, οι εσφαλμένες ιδιότητες ροής μπορεί να γίνουν αντιληπτές από τον καταναλωτή. Η γεύση που αντιλαμβάνεται ο καταναλωτής εξαρτάται από τον βαθμό επαφής, ο οποίος σχετίζεται με το ιξώδες και την ταχύτητα που λιώνει η σοκολάτα. Οι σοκολάτες που αποθηκεύονται στο ψυγείο ή σε ένα ζεστό δωμάτιο παρουσιάζουν διαφορετικές γεύσεις και αρώματα. (Gonçalves & Lannes, 2010)

### 6.2 Το μοντέλο του Casson

Από το 1973, έχει επικρατήσει η μέτρηση των ρεολογικών χαρακτηριστικών σε λιωμένη σοκολάτα να γίνεται σε περιστροφικά ιξωδόμετρα με ομόκεντρους κυλίνδρους και ο υπολογισμός των παραμέτρων πραγματοποιείται με χρήση της εξίσωσης Casson. Το μοντέλο του Casson είναι από τα πιο γνωστά και ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα ροής για την περιγραφή μη νευτωνικών ρεολογικών συμπεριφορών υγρών με τάση διαρροής. Κάποια υγρά περιγράφονται ιδιαίτερα καλά από αυτό το μοντέλο λόγω της μη γραμμικής ψευδοπλαστικής φύσης τους και η σοκολάτα είναι ένα από αυτά. Οι μετρήσεις λαμβάνουν συνήθως χώρα με την σοκολάτα να έχει θερμανθεί και να διατηρείται στους 40 °C ενώ τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η σοκολάτα είναι ένα θιξοτροπικό μη νευτωνικό υγρό με τάσεις αραίωσης στην εφαρμογή διατμητικής τάσης. (Gonçalves & Lannes, 2010)

Το μοντέλο του Casson εκφράζεται από την εξίσωση:

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{k} \times \sqrt{\dot{\gamma}}$$

Και συνδέει τα εξής τέσσερα μεγέθη,  $\tau$ , την διατμητική τάση (shear stress, Pa),  $\tau_0$ , την τάση διαρροής (yield stress, Pa),  $k$ , τον δείκτη συνοχής του Casson ή αλλιώς το ιξώδες και το  $\dot{\gamma}$ , ρυθμό διάτμησης (shear rate, 1/s). (Shah, Jones, & Vasiljevic, 2010)

Στο ιξωδόμετρο ρυθμίζεται ουσιαστικά ο ρυθμός διάτμησης σε συγκεκριμένο εύρος τιμών και υπολογίζεται η διατμητική τάση του δείγματος. Έτσι, δημιουργούνται καμπύλες στις οποίες έπειτα προσαρμόζεται ευθεία. Η εξίσωση αυτής της ευθείας συμπίπτει με το μοντέλο του Casson για το κάθε δείγμα και πρέπει να προσαρμόζει σε ένα ικανοποιητικό ποσοστό για αν θεωρηθεί ότι το μοντέλο του Casson περιγράφει ικανοποιητικά την ρεολογία του δείγματος που εισήχθη. Η αποτέμνουσα αυτή της ευθείας είναι ίση με την τετραγωνική ρίζα της τάσης διαρροής ενώ η κλίση της ευθείας ισούται με το τετράγωνο του πλαστικού ιξώδους δείκτη συνοχής Casson. Συνεπώς, υπολογίζονται τα δύο βασικά ρεολογικά μεγέθη που χαρακτηρίζουν τη σοκολάτα το πλαστικό ιξώδες και η τάση διαρροής.

### **6.3 Η επιρροή της περιεκτικότητας σε λιπαρά στην ρεολογία της σοκολάτας**

Στην λιωμένη σοκολάτα, τα λιπαρά μπορούν να υπάρχουν με δύο τρόπους: είτε ως ελεύθερα λιπαρά είτε ως λιπαρά δεσμευμένα από τα στερεά σωματίδια και περιεχόμενα σε αυτά. Είναι τα ελεύθερα λιπαρά που επιτρέπουν στα στερεά σωματίδια να κινούνται το ένα δίπλα στο άλλο και έτσι στη σοκολάτα να ρέει. Με αυξανόμενη την περιεκτικότητα σε λιπαρά, η απόσταση μεταξύ των στερεών σωματιδίων αυξάνεται και κατά συνέπεια το ιξώδες μειώνεται. (De Graef, Derygere, Minnaert, & Dewettinck, 2011) Αυτό αφορά πολύ την παρούσα έρευνα καθώς αναμένεται με την μείωση των λιπαρών και την υποκατάστασή τους από άλλα στερεά συστατικά το ιξώδες να αυξάνεται.

### **6.4 Γαλακτωματοποιητές**

Οι γαλακτωματοποιητές επί πολλά χρόνια χρησιμοποιούνταν για να τροποποιούν τις ιδιότητες ροής των μαζών σοκολάτας. Εξαιτίας της ξεχωριστής μοριακής δομής τους, αυτά τα επιφανειοδραστικά συστατικά μειώνουν την επιφανειακή τάση μεταξύ της συνεχούς και της διεσπαρμένης φάσης και εκτός της ρεολογίας, επηρεάζουν ιδιότητες όπως η ευαισθησία στην υγρασία και την θερμοκρασία και η συμπεριφορά κατά το στάδιο της μορφοποίησης. Επιπροσθέτως, οι γαλακτωματοποιητές μπορεί να επιδράσουν σε κάποιες ιδιότητες της στερεής σοκολάτας όπως είναι η οξειδωση, η ευαισθησία στο να σχηματίσει επιφάνειες λιπαρών (fat bloom) και η σταθερότητα της μετανάστευσης των λιπαρών στις σοκολατένιες γεμίσεις. (Schantz & Rohm, 2005)

#### **6.4.1 Λεκιθίνη**

Η λεκιθίνη σόγιας, αποτελώντας τον πιο συχνά και ευρέως χρησιμοποιούμενο γαλακτωματοποιητή στην βιομηχανία της σοκολάτας, προστίθεται συνήθως σε συγκεντρώσεις 3-6 g/kg σοκολάτας. Η προσθήκη 1-3 g λεκιθίνης σόγιας/kg σοκολάτας προκαλεί την ίδια μείωση του ιξώδους που θα προκαλούσε η περίπου δεκαπλάσια ποσότητα βούτυρο κακάο, επιτρέποντας έτσι και την μείωση του

κόστους από την εξοικονόμηση βούτυρο κακάο (S. T. Beckett, 2009). Άλλοι ρεολογικά ενεργοί γαλακτωματοποιητές για πιθανή χρήση στην παραγωγή σοκολάτας είναι τα φωσφογλυκερίδια που είναι κλάσμα της φυσικής λεκιθίνης σόγιας, τα αμμωνιακά άλατα των οξέων των φωσφολιπιδίων (YN) και τα πολυγλυκερίδια διεστεροποιημένου ρικινελαϊκού (κικινελαϊκού) οξέος (PGPR) (Beckett.T.Stephen, 2008; van Nieuwenhuizen & Szuhaj, 1998), τα οποία και θα αναλυθούν στις επόμενες παραγράφους.

#### **6.4.2 PGPR**

Το PGPR, που παρασκευάζεται με μερική εστεροποίηση των συμπυκνωμένων λιπαρών οξέων του καστορέλαιου με την πολυγλυκερόλη, (Wilson, Van Schie, & Howes, 1998) παρουσιάζει μια ειδική συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, η προσθήκη του στην ρευστή σοκολάτα οδηγεί σε μια σημαντική μείωση της τάσης διαρροής, της οποίας οι τιμές είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές μιας σοκολάτας στην οποία έχει προστεθεί απλά λεκιθίνη. Ωστόσο, το ιξώδες υφίσταται μόνο μια πολύ μικρή μείωση όταν προστίθεται PGPR στην ρευστή σοκολάτα.

Αυτά τα αποτελέσματα της δράσης των γαλακτωματοποιητών που αναφέρθηκαν, επιτρέπουν την επεξεργασία των μαζών της σοκολάτας σε μικρότερες θερμοκρασίες και γενικά απλοποιούν την μεταχείρισή της, απαιτώντας χαμηλότερους ρυθμούς διάτμησης κατά την χύτευσή της και διευκολύνοντας την απομάκρυνση των φυσαλίδων από το δείγμα πριν αυτό στερεοποιηθεί. Επιπλέον καθιστά δυνατή την δημιουργία καινοτόμων προϊόντων σοκολάτας με την μορφή πολύ λεπτών επιστρώσεων ή στρωμάτων καθώς και λεπτομερών επιφανειακών σχεδίων από σοκολάτα. Τα πλεονεκτήματα του PGPR μπορεί να πολλαπλασιαστούν αν η χρήση του συνδυαστεί με την χρήση λεκιθίνης. Ανάλογα με την εφαρμογή, η βέλτιστη αναλογία λεκιθίνης:PGPR έχει αναφερθεί να είναι 3:1 ή 2,5:1 ή 2:1 (Schantz & Rohm, 2005).

#### **6.4.3 Αμμωνιακά φωσφολιπίδια (ammonium phosphatide, YN)**

Οι κύριες ομάδες τροφίμων που συμβάλλουν στην πρόσληψη των φωσφολιπιδίων του αμμωνίου είναι η σοκολάτα και γενικότερα τα προϊόντα του κακάο, οι απομιμήσεις σοκολάτας και τα μίγματα του κακάο. Στα προϊόντα με κακάο ή σοκολάτα, η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση σε φωσφολιπίδια του αμμωνίου είναι 10 000 mg / kg (Wood et al., 2004). Τα φωσφολιπίδια του αμμωνίου ή αλλιώς YN, που λέγονται επίσης συνθετική λεκιθίνη, δρουν περίπου με τον ίδιο τρόπο με την λεκιθίνη αλλά παρουσιάζουν μια πιο σταθερή σύνθεση και αποτελεσματικότητα (Schantz & Rohm, 2005). Ένα άλλο πλεονέκτημά τους είναι ότι δεν έχουν το τυπικό άρωμα και γεύση του καρπού της σόγιας σε αντίθεση με την κοινή λεκιθίνη. Αρχικά, οι γαλακτωματοποιητές YN (αμμωνιακά άλατα των φωσφολιπιδικών οξέων) είχαν αναπτυχθεί πριν πολλά χρόνια για να αντικαταστήσουν την φυσική λεκιθίνη, για χρήση σαν γαλακτωματοποιητής σε σοκολάτες με ουδέτερο άρωμα. Μειώνουν και το ιξώδες αλλά και την τάση διαρροής και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υψηλές δόσεις, χωρίς κανένα αρνητικό αποτέλεσμα στο ιξώδες της σοκολάτας (Wood et al., 2004).





## 7 Σκληρότητα

Η ολική σκληρότητα της σοκολάτας είναι μία ιδιότητα που συνδέεται άμεσα με τον βαθμό υποκατάστασης των λιπαρών, δηλαδή με την σταθερότητα του δικτύου των λιπαρών που έχει δημιουργηθεί ενώ θεωρείται ταυτόχρονα από τους κύριους παράγοντες που μεταβάλλονται με την αποθήκευση της σοκολάτας.

Συνήθως, στα δείγματα σοκολάτας υπολογίζονται δύο μεγέθη που σχετίζονται με την υφή της. Η *σκληρότητα*, με την μέθοδο της διείσδυσης βελόνας σε δείγματα ορισμένης θερμοκρασίας. Στην βελόνα ασκείται συγκεκριμένη δύναμη και ουσιαστικά μετράται το βάθος της διείσδυσης ως μέτρο της σκληρότητας συναρτήσει της ορισμένης στην βελόνα δύναμης. Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι με διείσδυση βελόνας δεν μετράται η ολική σκληρότητα αλλά η επιφανειακή. Το δεύτερο μέγεθος που είθισται να μετράται και σχετίζεται με την σκληρότητα είναι η *ευθραυστότητα* με την μέθοδο διείσδυσης κώνου που σαν διαδικασία είναι παρόμοια με αυτής της μέτρησης σκληρότητας και λαμβάνει χώρα και αυτή σε αναλυτή υφής με μόνη αλλαγή στο στέλεχος το οποίο αντί για βελόνα είναι κώνος (M.H.A. Jahurul et al., 2014).

Στο εργαστήριο ΣΑΔ που έλαβαν χώρα τα πειράματα της σκληρότητας ήταν διαθέσιμος ο συμπιεστής που μετράει την ολική σκληρότητα. Τα πλεονεκτήματά του είναι ότι μέσω των γραφημάτων του, εξάγονται συμπεράσματα για την ολική σκληρότητα, ανιχνεύονται τυχόν ανωμαλίες στο εσωτερικό της σοκολάτας, ανομοιομορφίες στο σύνολό της καθώς και αλλαγές του πορώδους της (τυχόν εγκλωβισμένες φυσαλίδες) ενώ για μετρήσεις τροφίμων μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμα και προσομοίωση της μάσησης όπου αυτή έχει νόημα. Συγκεκριμένα, το δείγμα πιέζεται μεταξύ των δύο πλακών με μία σταδιακά αυξανόμενη δύναμη που θα φτάσει την τιμή των 2000 N αφού προηγηθεί η προσέγγιση του δείγματος από την πάνω πλάκα έτσι ώστε να εφάπτεται σε αυτό χωρίς όμως αρχικά να ασκείται κάποια δύναμη. Κατά την διάρκεια της μέτρησης καταγράφονται σε πίνακα αλλά και σε διάγραμμα η τιμή της απόστασης των πλακών για κάθε δύναμη. Η μείωση μεταξύ της απόστασης των πλακών ουσιαστικά συμπίπτει με την συμπίεση του δείγματος. Σκοπός είναι η εύρεση του μέτρου ελαστικότητας  $E$  όπου προκύπτει από την εξίσωση:

$$E = \sigma / \varepsilon$$

Όπου:

- $\sigma$  είναι η τάση και
- $\varepsilon$  η παραμόρφωση του δείγματος.

Η τάση βρίσκεται από τον τύπο  $\sigma = F/A$  και η παραμόρφωση από τον τύπο  $\varepsilon = \Delta L/L_0$ , όπου:

- $F$  είναι η δύναμη που ασκείται στην σοκολάτα (N),
- $A$ , η μέση επιφάνεια στην οποία ασκείται η δύναμη αυτή ( $\text{mm}^2$ ) και η οποία υπολογίζεται για κάθε δείγμα ξεχωριστά με δεδομένες τις διαστάσεις του που έχουν μετρηθεί,

- $L_0$  είναι η αρχική απόσταση των πλακών που συμπίπτει με το ύψος του δείγματος κάθε φορά (mm) και
- $\Delta L$  η αλλαγή στην απόσταση των πλακών ή αλλιώς η συμπίεση του δείγματος (mm).

Γνωρίζοντας, τα  $\sigma$  και  $\epsilon$ , είναι δυνατή η δημιουργία διαγράμματος  $\sigma = f(\epsilon)$  και η εύρεση του μέτρου ελαστικότητας από την κλίση της ευθείας. Ωστόσο, επειδή ελάχιστα δείγματα παρουσιάζουν γραμμική προσαρμογή στο διάγραμμα αυτό, υπάρχουν διάφορες θεωρίες για την εύρεση του μέτρου ελαστικότητας. Στο πείραμα για το οποίο γίνεται λόγος το μέτρο ελαστικότητας εξήχθη ως η κλίση στο πρώτο γραμμικό κομμάτι στο οποίο προσαρμόζει ευθεία με ακρίβεια ( $R \approx 1$ ).

Όσο μεγαλύτερο είναι το μέτρο ελαστικότητας τόσο μεγαλύτερη είναι η σκληρότητα του δείγματος.

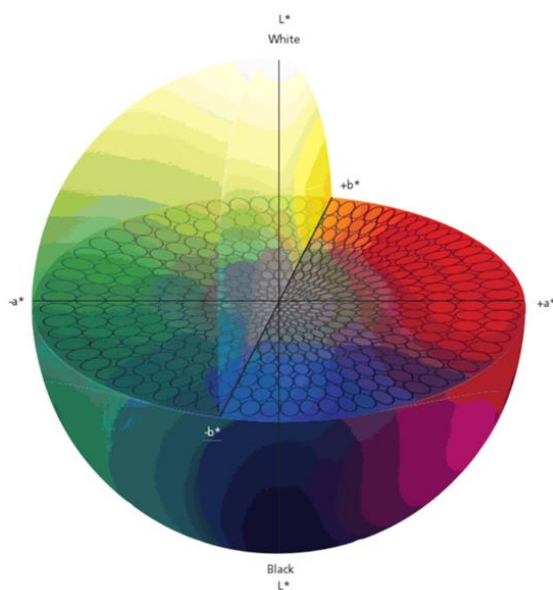
## 8 Χρώμα

Το χρώμα είναι μία από τις παραμέτρους που μετρήθηκαν στη σοκολάτα καθώς και το πώς αυτό επηρεάζεται από την υποκατάσταση λιπαρών. Η ινουλίνη έχει βρεθεί ότι κάνει πιο σκούρο το χρώμα της σοκολάτας ενώ για την whey protein δεν υπήρχαν δεδομένα. Το σύστημα στο οποίο γίνονται οι μετρήσεις είναι το CIELAB (Comission International de l' Eclairage) που χρησιμοποιεί τα σύμβολα  $L^*$ ,  $a^*$  και  $b^*$  για να εκφράσει τις παραμέτρους του χρώματος. Συγκεκριμένα, οι τιμές  $L$ ,  $a$  και  $b$  περιγράφουν έναν ενιαίο τρισδιάστατο χρωματικό χώρο όπως φαίνεται στην εικόνα 7, όπου το  $L$  είναι ο κάθετος άξονας και ορίζει τη φωτεινότητα, και τα  $a$  και  $b$  είναι οι οριζόντιοι άξονες που ορίζουν την κόκκινη-πράσινη απόχρωση και την μπλε-κίτρινη απόχρωση αντίστοιχα. Ο θετικός ημιάξονας του  $a$  δηλώνει το κόκκινο χρώμα ενώ ο αρνητικός το πράσινο, και ο θετικός ημιάξονας του  $b$  δηλώνει το κίτρινο χρώμα ενώ ο αρνητικός το μπλε. Το  $L$  μπορεί να κυμαίνεται από 0 έως 100, ενώ τα  $a$  και  $b$  ποικίλουν μεταξύ -60 και +60. Η παράμετρος που είχε την μεγαλύτερη φυσική σημασία ήταν το  $L^*$  καθώς εξέφραζε το αν η σοκολάτα ήταν πιο σκούρα ή πιο ανοιχτόχρωμη με την αύξηση της υποκατάστασης αλλά και το συνολικό χρώμα ( $E$ ) είχε ενδιαφέρον να μελετηθεί συγκριτικά στα δείγματα ώστε να βρεθεί κάποια μεγάλη απόκλιση. Το χρώμα  $E$ , βρίσκεται από την εξίσωση:

$$E = \sqrt{L^{*2} + a^{*2} + b^{*2}}$$

Γενικά, Ο βασικός λόγος εισαγωγής της διεθνούς χρωματικής κλίμακας Cielab, με τις παραμέτρους  $L$ ,  $a$  και  $b$ , ήταν η δημιουργία ενός μόνο αριθμού του  $E$  ή  $\Delta E$ , ο οποίος αντιπροσωπεύει το συνολικό χρώμα ή το μέγεθος της οπτικής διαφοράς μεταξύ δύο χρωμάτων αντίστοιχα. Η διαφορά του συνολικού χρώματος  $\Delta E$  είναι το μέτρο του διανύσματος που προκύπτει από τις τρεις συνιστώσες διαφορές, τη διαφορά του δείκτη φωτεινότητας  $\Delta L$ , τη διαφορά του δείκτη χρωματισμού  $\Delta a$  και τη διαφορά του δείκτη χρωματισμού  $\Delta b$ . Έτσι, το μέγεθος της διαφοράς του συνολικού χρώματος  $\Delta E$  προκύπτει από την εξίσωση (Liu et al.,2002):

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



Εικόνα 7.Τα χρώματα στην κλίμακα CIELAB



## 9 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

### 9.1 Η σημασία του σημείου τήξεως στη σοκολάτα

Βασική παράμετρος στους οργανοληπτικούς ελέγχους για τις σοκολάτες αποτελεί η συνεχής φάση λιπαρής σύνθεσης, που επηρεάζει την υφή στο στόμα καθώς και την αντίδραση της σοκολάτας στις θερμοκρασιακές μεταβολές. Όπως έχει ήδη αναλυθεί, τα τριγλυκερίδια της σοκολάτας κυριαρχούνται από το στεαρικό και το παλμιτικό οξύ καθώς και το μονοακόρεστο ελαϊκό οξύ. Είναι αυτή η σύνθεση και συγκεκριμένα το δίκτυο κρυστάλλων που δημιουργείται από τα λιπαρά που κάνει τις σοκολάτες να είναι στερεές σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20-25 °C) ενώ λιώνουν στη θερμοκρασία του στόματος (37°C) κατά την κατανάλωσή τους δίνοντας την αίσθηση ενός λείου εναιωρήματος (smooth suspension) στερεών σωματιδίων μέσα στο βούτυρο κακάο και στα λιπαρά του γάλακτος. (El-kalyoubi, Khallaf, Abdelrashid, & Mostafa, 2011) Για αυτόν τον λόγο, η σωστή θερμοκρασία τήξης της σοκολάτας είναι πολύ σημαντική στον καταναλωτή καθώς είναι από τις πρώτες ιδιότητες που θα αντιληφθεί αλλά ταυτόχρονα είναι μια ένδειξη ποιότητας της σοκολάτας. Συγκεκριμένα, είναι ενδεικτικό της σωστής μορφοποίησης που πρέπει να έχει πραγματοποιηθεί ώστε να σχηματίζονται κρύσταλλοι και να μην είναι ασταθές το σύστημα. Συνεπώς, ένα χαμηλό σημείο τήξης της σοκολάτας υπονοεί μία λανθασμένη διαδικασία μορφοποίησης και μίας κακής ποιότητας σοκολάτα που θα ασπρίσει γρήγορα στο «ράφι» ενώ στο στόμα θα λιώνει πολύ γρήγορα δημιουργώντας την αίσθηση του κολλώδους. Για αυτούς τους λόγους κρίθηκε πολύ σημαντικό να μελετηθούν οι θερμοκρασίες στις οποίες οι παραγόμενες σοκολάτες λιώνουν.

### 9.2 Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στη μέτρηση της θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και μίας αναφοράς. Όταν το δείγμα υφίσταται κάποια αλλαγή φάσης, απαιτείται ροή περισσότερης ή λιγότερης θερμότητας, ανάλογα αν η διεργασία είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη, προς το δείγμα από ότι στο δείγμα αναφοράς για να διατηρείται η θερμοκρασία των δύο δειγμάτων στην ίδια τιμή. Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης προσδιορίζει την ποσότητα της θερμότητας που απορροφάται ή απελευθερώνεται από αυτούς τους μετασχηματισμούς. Αλλαγές που σχετίζονται με την απορρόφηση ή απελευθέρωση θερμότητας προκαλούν αλλαγές στη διαφορική ροή θερμότητας που καταγράφεται ως μια κορυφή στο διάγραμμα θερμοκρασίας - ροής θερμότητας. Οι μεταπτώσεις πρώτης τάξης παράγουν κορυφές, ενώ οι μεταπτώσεις δεύτερης τάξης παράγουν μία βηματική μεταβολή (Roos, 1995). Το σχήμα, το μέγεθος, και η θέση των κορυφών μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η μετάπτωση, το ποσό της ενέργειας που απαιτείται ανά γραμμάριο για να επηρεάσει τη μετάβαση και την αναμιξιμότητα των συστατικών με βάση την παρουσία ή απουσία επικαλυπτόμενων κορυφών. Η κατεύθυνση της κορυφής υποδηλώνει εάν το θερμικό γεγονός είναι ενδόθερμο ή εξώθερμο, και η περιοχή κάτω από την κορυφή είναι ένα μέτρο της μεταβολής της ενθαλπίας κατά τη διάρκεια της μετάβασης (Zhong & Sun, 2005). Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης μπορεί, επίσης, να μετρά απευθείας το ποσό της ενέργειας που παρέχεται στο δείγμα και

την αναφορά. Τα θερμογραφήματα τα οποία λαμβάνονται δείχνουν τη ροή θερμότητας προς το δείγμα και τα δεδομένα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των μεταβολών ενθαλπίας και θερμοχωρητικότητας (Roos, 1995).

## 10 Οργανοληπτικός Έλεγχος

### 10.1 Ο σκοπός του οργανοληπτικού ελέγχου και τα χαρακτηριστικά που εξετάζονται στο τρόφιμο

Ο οργανοληπτικός έλεγχος περιλαμβάνει την εκτίμηση/αξιολόγηση των τροφίμων με τις αισθήσεις (γεύση, οσμή, όραση, αφή και ακοή), ώστε να ελεγχθεί ποιοτικά το τρόφιμο. Τα *χαρακτηριστικά* των τροφίμων που εκτιμώνται είναι με τη σειρά που γίνονται αντιληπτά:

- εμφάνιση,
- υφή με το χέρι ή το κουτάλι/μαχαίρι,
- οσμή,
- γεύση,
- ακουστικό αποτέλεσμα κατά το δάγκωμα-μάσημα,
- υφή στο στόμα κατά το δάγκωμα ή μάσημα,
- άρωμα και
- μετάγευση. (Κ.Τζιά, Π. Ταούκης, Β. Ωραιοπούλου, 2009)

### 10.2 Προϋποθέσεις διεξαγωγής οργανοληπτικού ελέγχου

Ο οργανοληπτικός έλεγχος προκειμένου να γίνει σωστά και να αποδώσει αξιόπιστα αποτελέσματα θα πρέπει να ικανοποιεί ορισμένες *προϋποθέσεις* όπως:

- *οργανοληπτικό εργαστήριο* ειδικό για τη διεξαγωγή των δοκιμών, το οποίο να διαθέτει χωριστούς θαλάμους δοκιμών και κατάλληλες συνθήκες υγρασίας, θερμοκρασίας, φωτισμού, αερισμού, απουσία οσμών θορύβων κτλ. Ο χώρος σχεδιάζεται σύμφωνα με το ISO 8588: 1988 «Οργανοληπτική εξέταση - Γενική καθοδήγηση για το σχεδιασμό των χώρων δοκιμών»
- *εκπαιδευμένη ομάδα (panel) δοκιμαστών* για τις δοκιμές, οι οποίοι θα πρέπει να λειτουργούν ως όργανα μέτρησης, και συνεπώς θα πρέπει να ικανοποιούν συνθήκες συμπεριφοράς (όχι κάπνισμα, όχι κατανάλωση φαγητού πριν τις δοκιμές, ξέπλυμα στόματος με νερό πριν και μετά τις δοκιμές κτλ.)
- *πρότυπες δοκιμές* οργανοληπτικού ελέγχου για την εξέταση των τροφίμων - κατάλληλα έντυπα για τους δοκιμαστές και
- αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των δοκιμών με *κατάλληλη στατιστική επεξεργασία*. (Κ.Τζιά, Π. Ταούκης, Β. Ωραιοπούλου, 2009)

### 10.3 Είδη οργανοληπτικών δοκιμών

Οι κυριότερες *οργανοληπτικές δοκιμές* είναι:

- **Δοκιμές διάκρισης (διαφοροποίησης):** Εξετάζουν την ύπαρξη διαφοράς μεταξύ δειγμάτων και δίνουν ένδειξη της κατεύθυνσης της διαφοράς.
- **Δοκιμή ζεύγους:** Εξετάζουν τη διαφορά δύο δειγμάτων ως προς συγκεκριμένο χαρακτηριστικό και εύρεση της διαφοράς (απλή ή κατευθυνόμενη διαφορά).
- **Τριγωνική δοκιμή:** Δίνονται 3 δείγματα από τα οποία τα δύο είναι ίδια και ζητείται η εύρεση του διαφορετικού.
- **Δοκιμή Duo/Trio:** Δίνονται 3 δείγματα από τα οποία το πρώτο είναι αναφοράς και ζητείται η εύρεση της διαφοράς από το δείγμα αναφοράς.
- **Δοκιμή ευαισθησίας:** Καθορισμός της τιμής κατωφλίου.

- **Διάκριση μεταξύ δύο δειγμάτων:** Δοκιμή αρεσκειάς ή σε περισσότερα δείγματα με πολλαπλές συγκρίσεις.
- **Δοκιμή πολλαπλών συγκρίσεων:** Δοκιμή αρεσκειάς, σύγκρισης ή διαβάθμισης.
- **Δοκιμή κατάταξης:** Συγκριτική κατάταξη ως προς ορισμένο χαρακτηριστικό.
- **Περιγραφικές δοκιμές:** Παρέχουν αξιολόγηση και εκτίμηση των δειγμάτων σε κλίμακα ομοιότητας, γραφική κλίμακα (χαμογελαστού προσώπου) ή σε κλίμακα αποτελούμενη από σειρά αριθμών (κλίμακα αρεσκειάς π.χ. 1-9, 0-10, 1-7, 0-5) που αντιστοιχεί σε περιοχή χαμηλής μέχρι υψηλής έντασης του χαρακτηριστικού ή σε κλίμακα κατηγοριών που αποτελούνται από περιγραφικές λέξεις (κατατομή-profile, περιγραφική ανάλυση) ή θέσεις που αντιπροσωπεύουν σωστά (επιτυχή) επίπεδα του χαρακτηριστικού (δοκιμές αναλογικών μεγεθών). Στις περιγραφικές συνήθως τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά αξιολογούνται με τη σειρά που γίνονται αντιληπτά (εμφάνιση, υφή στο χέρι, οσμή, γεύση, υφή στο στόμα, άρωμα, μετάγευση) και καθένα από αυτά αναλύεται σε επί μέρους συνιστώσες ανάλογα με το τρόφιμο.
- **Ποσοτικές περιγραφικές δοκιμές:** Τα αποτελέσματα των περιγραφικών δοκιμών αξιοποιούνται είτε ερευνητικά είτε για τις ανάγκες του ελέγχου ποιότητας των τροφίμων εφόσον ποσοτικοποιηθούν σε κλίμακες διαβάθμισης, συνήθως από 1-5 ή 1-10 (1: λίγο, 10: πολύ). (Κ.Τζιά, Π. Ταούκης, Β. Ωραιπούλου, 2009)

Στο πείραμα που εξετάζεται, έγιναν περιγραφικές δοκιμές που σκοπό είχαν την αξιολόγηση της σοκολάτας αλλά και την αποδοχή που είχαν τα υποκατεστημένα δείγματα.

#### **10.4 Η κλίμακα αρεσκειάς**

Η κλίμακα που επιλέχθηκε για τις δοκιμές αυτές ήταν από το 1 έως το 9 (hedonic scale) που είναι από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες κλίμακες αρεσκειάς αν και ερευνητές έχουν σημειώσει κάποια μειονεκτήματα στη χρήση της. Κάποιοι θεωρούν ότι οι δοκιμαστές δεν χρησιμοποιούν τις ακραίες τιμές της κλίμακας αλλά τείνουν να εκφράζουν τις διαφορές με πιο κεντρικές τιμές και έτσι δείγματα με μεγάλες διαφορές δεν αξιολογούνται όπως θα έπρεπε. Επιπροσθέτως, αν και οι διαφορές ανάμεσα στα διαδοχικά σημεία της αριθμητικής κλίμακας είναι ίσες, οι δοκιμαστές συνήθως δεν τις αντιλαμβάνονται ισάξια, γεγονός που δημιουργεί επιπλοκές στη σωστή αξιολόγηση (Villanueva, Petenate, & Da Silva, 2005). Αναφέρονται και άλλα μειονεκτήματα που αφορούν και στη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων του οργανοληπτικού αλλά δεν έχει νόημα να αναλυθούν λεπτομερώς στην παρούσα εργασία.

#### **10.5 Η σοκολάτα στην οργανοληπτική αξιολόγηση**

Η σοκολάτα γάλακτος είναι το εξεταζόμενο σύστημα. Το πρώτο που καλείται να αξιολογήσει ο δοκιμαστής είναι η εμφάνιση (χρώμα, δυσμορφίες, fat bloom). Συγκεκριμένα, στην έρευνα που αναλύεται, δόθηκε έμφαση στο χρώμα, το οποίο στη σοκολάτα γάλακτος, όσο πιο ανοιχτόχρωμο είναι, τόσο πιο αυξημένη αναμένεται να είναι η περιεκτικότητα του δείγματος σε γάλα ενώ όσο πιο σκουρόχρωμο, τόσο μικρότερη η περιεκτικότητα σε γάλα και τόσο μεγαλύτερη σε κακάομαζα. Οι δοκιμαστές κλήθηκαν να ορίσουν με τον αριθμό 5 το φυσιολογικό



χρώμα της σοκολάτας γάλακτος, με 1, το πολύ ανοιχτό και με 9 το πολύ σκούρο. Το δεύτερο χαρακτηριστικό που αντιλαμβάνονται είναι η υφή στο χέρι που δεν δίνει σημαντικές πληροφορίες και το σπάσιμο στο στόμα κατά το δάγκωμα που υποδηλώνει την ευθραυστότητα και την σκληρότητα της σοκολάτας. Όσον αφορά την υφή στο στόμα, πρέπει να αξιολογηθεί το λιώσιμο (σημείο τήξης), το αν εντοπίζεται η αίσθηση κόκκων στο δείγμα ή αν αφήνει μια κολλώδη υφή κατά το λιώσιμο και παρατηρηθεί ότι «κολλάει στον ουρανίσκο» όπως έχει αναφερθεί από καταναλωτές. Στην γεύση, τέθηκαν προς αξιολόγηση η γλυκύτητα και η πικρία καθώς και το άρωμα (flavor) του γάλακτος. Τέλος ζητήθηκε να σχολιαστεί με κάποιο επίθετο η μετάγευση και να εισαχθεί μία τιμή της κλίμακας αρεσκείας στη συνολική αποδοχή του προϊόντος.

Οι διαφορές στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά δύο δειγμάτων σοκολάτας μπορούν να αποδοθούν στους διαφορετικούς τύπους κακάο, στις διαφορετικές περιεκτικότητες των συστατικών (διαφορετικές συνταγές), στις τεχνικές ανάμειξης αλλά και γενικότερα στα στάδια παραγωγής. Στην παρούσα μελέτη, ο κύριος παράγοντας που επηρέαζε τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και δόθηκε έμφαση στο να αξιολογηθεί ήταν η υποκατάσταση του βουτύρου του κακάο με την ινουλίνη και την πρωτεΐνη ορού γάλακτος.



## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1 Εισαγωγή

Στόχος των πειραμάτων της παρούσας εργασίας ήταν η υποκατάσταση των λιπαρών σε δείγματα σοκολάτας γάλακτος, η μελέτη των ιδιοτήτων των παραγόμενων δειγμάτων και η βελτιστοποίηση της κύριας ιδιότητας που μεταβάλλεται, της ρεολογίας τους. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα μπορούσαν να χωριστούν σε τρία μέρη. Το πρώτο είναι οι προκαταρκτικές εργασίες, που προηγήθηκαν της υποκατάστασης των λιπαρών και περιλάμβαναν την βελτιστοποίηση της εργαστηριακής παραγωγής της σοκολάτας, την εύρεση κατάλληλης συνταγής καθώς και τον έλεγχο της απόδοσης των μεθόδων προσδιορισμού λιπαρών και πρωτεϊνών στα δείγματα σοκολάτας. Το δεύτερο μέρος των πειραμάτων περιλαμβάνει την υποκατάσταση των λιπαρών σε δείγματα σοκολάτας και τον έλεγχο των ιδιοτήτων τους. Σε αυτό το μέρος δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στον τρόπο με τον οποίο ο βαθμός της υποκατάστασης αλλά και ο τύπος του υποκαταστάτη επηρεάζει τις ιδιότητες των δειγμάτων. Το τρίτο μέρος προέκυψε από την ανάγκη βελτίωσης μιας από τις σημαντικότερες ιδιότητες της σοκολάτας, της ρεολογίας, κυρίως στα δείγματα με τους μεγαλύτερους βαθμούς υποκατάστασης. Ο κύριος στόχος της εργασίας που ήταν η υποκατάσταση των λιπαρών δεν θα μπορούσε να μελετηθεί ολοκληρωμένα χωρίς το 1<sup>ο</sup> και το 3<sup>ο</sup> μέρος των πειραμάτων, καθώς στο πρώτο τέθηκαν οι πειραματικές «βάσεις» ώστε να μπορέσουν να ξεκινήσουν τα πειράματα υποκατάστασης και το 3<sup>ο</sup> να βελτιωθεί η πιο λανθάνουσα ιδιότητα των υποκατεστημένων δειγμάτων ώστε να μπορεί να υπάρξει «τελικό προϊόν».



## 2 Παραγωγή σοκολάτας γάλακτος - Βελτιστοποίηση συνταγής

Η εργαστηριακή παραγωγή της σοκολάτας διαφέρει από την βιομηχανική σε μερικά σημεία καθώς τα μηχανήματα δε υφίστανται σε εργαστηριακή κλίμακα. Ωστόσο, έχουν τηρηθεί όσο το δυνατόν περισσότερο οι συνθήκες παραγωγής της σοκολάτας.

### 2.1 Υλικά- Εξοπλισμός

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη της κατάλληλης συνταγής ταυτίζονται με τα συστατικά μιας παραδοσιακής σοκολάτας γάλακτος ενώ η διαφορά των συνταγών έγκειται στις διαφορετικές αναλογίες. Συνεπώς, χρησιμοποιήθηκαν τα εξής υλικά:

- Μάζα/λικέρ κακάο (cocoa mass)
- Σκόνη γάλακτος (περιεκτικότητα σε λιπαρά 0,2%)
- Βούτυρο κακάο
- Ζάχαρη
- Βανίλια
- Γαλακτωματοποιητές (λεκιθίνη και PGPR)

Τα υλικά αυτά χορηγήθηκαν από την βιομηχανία ΓΙΩΤΗΣ Α.Ε.

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν:

- Ζυγός ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)
- Cocoa T Deluxe Melanger ECGC- 12SLTA/12SL(Cocoatown)
- Αερόθερμο με ένδειξη και θερμοστοιχείο
- Θάλαμος ψύξης (11°C)
- Μαρμάρινη πλάκα πλάτους 30cm, μήκους 25cm και πάχους 1cm
- Φόρμες για σοκολατάκια
- Πλαστικά μπολ
- Γυάλινα μεγάλα μπολ



Εικόνα 8. Το μηχάνημα για την παραγωγή της σοκολάτας Cocoa T Deluxe Melanger ECGC- 12SLTA/12SL (Cocoatown)



Εικόνα 9. Ο κάδος του Melanger με το δείγμα στα αρχικά στάδια της ανάμειξης (αυξημένη κοκκομετρία)

## 2.2 Διαδικασία

Αρχικά, ζυγίζονται τα υλικά ανάλογα με την συνταγή και την επιθυμητή παραγόμενη ποσότητα σοκολάτας. Η μάζα του κακάο και τα 2/3 του βουτυροκακάο αφήνονται στο φούρνο στους 50°C για να λιώσουν και εισάγονται στον κάδο του melanger μαζί με το εξάρτημα του μηχανήματος που φέρει κυλίνδρους (που θα αλέσουν τα υλικά και θα μειώσουν την κοκκομετρία τους στην επιθυμητή) και ξύστρα (που μεταφέρει την σοκολάτα από τα τοιχώματα στο κέντρο του κάδου). Το μηχάνημα τίθεται σε λειτουργία και εισάγονται σταδιακά τα «στερεά» συστατικά, δηλαδή η σκόνη γάλακτος και έπειτα η ζάχαρη σε μορφή λεπτόκοκκης σκόνης. Στις πρώτες 3h λαμβάνει χώρα η ανάμειξη των συστατικών ενώ παράλληλα γίνεται το ραφινάρισμα μέχρι η κοκκομετρία να φτάσει στα 28–30μm. Ακολουθεί το ξηρό conching όπου η λειτουργία του μηχανήματος συνεχίζεται με παράλληλη όμως αύξηση της θερμοκρασίας στους 60°C για 3h. Εν συνεχεία προστίθεται το υπόλοιπο (1/3) του βουτυροκακάο και αφήνεται το δείγμα στους 65°C για 6h. Με αυτόν τον τρόπο ολοκληρώνεται εργαστηριακά το ξηρό conching ενώ ακολουθεί το υγρό conching για άλλες 6 ώρες και πτώση της θερμοκρασίας στους 40-45°C. Αφότου πέσει η θερμοκρασία, προστίθενται οι γαλακτωματοποιητές και τα αρωματικά (στη περίπτωση μας η βανιλίνη) και το δείγμα αφήνεται στον κάδο για άλλες 2h. Στο τέλος αυτής της διαδικασίας, το μηχάνημα τίθεται εκτός λειτουργίας και η λιωμένη σοκολάτα πρέπει να μορφοποιηθεί. Η διαδικασία του tempering ξεκινάει με μεταφορά της σοκολάτας σε γυάλινο σκεύος στους 50°C. Τα 2/3 της σοκολάτας αυτής αφαιρούνται από το σκεύος και μεταφέρονται στην μαρμάρινη πλάκα ώστε να φτάσει η θερμοκρασία τους στους 18-22 °C για να σταθεροποιηθούν οι β-κρύσταλλοι. Για να φτάσει όλο το μίγμα σε αυτή την θερμοκρασία απλώνεται και «ξαναμαζεύεται» συνεχώς πάνω στην κρύα μαρμάρινη πλάκα για περίπου 10 min έως ότου το θερμόμετρο να δείξει την επιθυμητή ένδειξη. Έπειτα, το μορφοποιημένο δείγμα αναμειγνύεται με το 1/3 της ζεστής σοκολάτας στο γυάλινο σκεύος και αναδεύεται ώστε να ανεβεί και πάλι η θερμοκρασία στους 27-30°C και να «λιώσουν» όσοι κρύσταλλοι δεν βρίσκονται στην β- μορφή. Η σοκολάτα

μεταφέρεται στις φόρμες και με κοφτές συνεχόμενες κινήσεις τα καλούπια χτυπιούνται στο πάγκο ώστε να απελευθερωθούν οι φυσαλίδες αέρα που μπορεί να έχουν παγιδευτεί στο μίγμα. Τα καλούπια μεταφέρονται σε ψυχρό θάλαμο στους 11°C και αφήνονται καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας ώστε να στερεοποιηθεί το δείγμα. Η διαδικασία των οργανοληπτικών ελέγχων αναλύεται λεπτομερώς στο αντίστοιχο κεφάλαιο του πειραματικού μέρους.

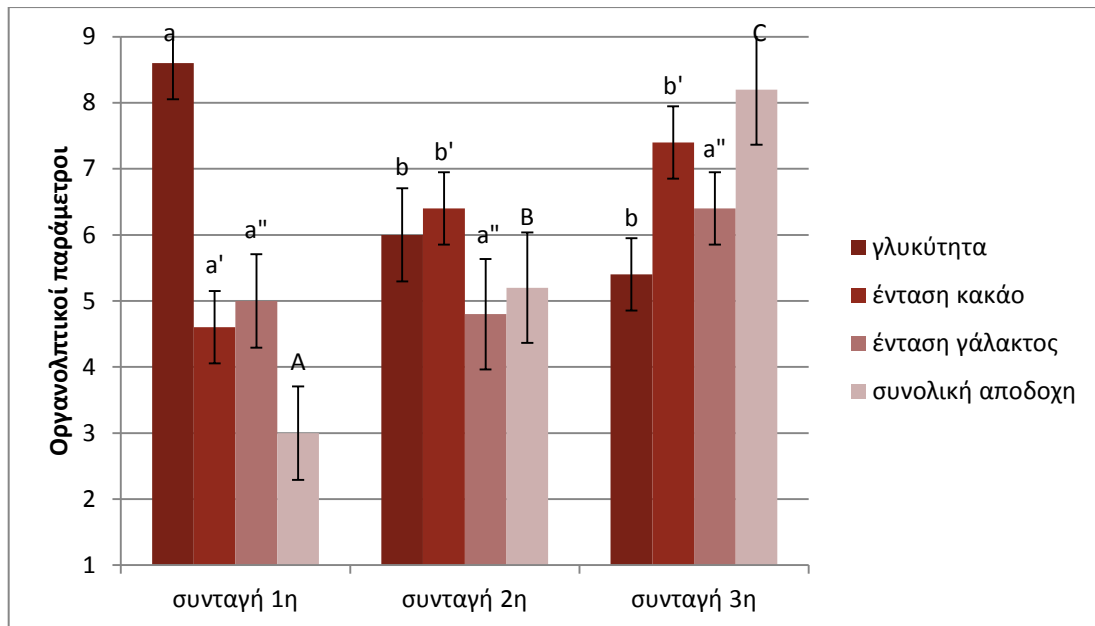
### 2.3 Αποτελέσματα- Συμπεράσματα

Αν και η παραγωγή της σοκολάτας είναι μία προκαθορισμένη διαδικασία που μπορεί να διαμορφωθεί ανάλογα με τις συσκευές που διατίθενται σε κάθε εργαστήριο, η συνταγή που θα ακολουθηθεί είναι ένα ξεχωριστό κεφάλαιο. Ήδη οι σοκολάτες που κυκλοφορούν στο εμπόριο διαφέρουν ως προς τη γεύση τους αρκετά. Έτσι, δημιουργήθηκαν τρία δείγματα, τριών διαφορετικών συνταγών. Το δείγμα της πρώτης (1<sup>ης</sup>) συνταγής είχε αυξημένη ζάχαρη ενώ η περιεκτικότητά του σε κακάομαζα ήταν μειωμένη κατά 4% σε σχέση με τις άλλες δύο συνταγές. Επειδή μάλιστα η κακάομαζα είναι πικρή η αύξηση της περιεκτικότητας της κατά 4% στην δεύτερη (2<sup>η</sup>) συνταγή σε συνδυασμό με την μείωση της ζάχαρης κατά 4% είχε πολύ έντονο αποτέλεσμα στην μείωση της γλυκύτητας και στην ένταση του κακάο ως προς την γεύση αλλά και το άρωμα. Τέλος, η τρίτη (3<sup>η</sup>) συνταγή μεταβλήθηκε πολύ λίγο σε σχέση με την 2<sup>η</sup> στην περιεκτικότητά της σε ζάχαρη (1,5% μείωση) με τις κύριες διαφορές της να είναι η αύξηση του περιεχόμενου γάλακτος κατά 1,45%. Οι αναλογίες των συστατικών σε κάθε συνταγή αναφέρονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Μάζα συστατικών (g) ανά 100g σοκολάτας στην κάθε συνταγή

Υλικά (g/100g σοκολάτας)	1η Συνταγή	2η Συνταγή	3η Συνταγή
<b>Κακαόμαζα</b>	<b>13,5</b>	17,5	17,5
<b>Ζάχαρη</b>	<b>43,85</b>	<b>39,85</b>	<b>38,35</b>
<b>Σκόνη γάλακτος</b>	22,1	<b>22,1</b>	<b>23,55</b>
<b>Βούτυρο κακάο</b>	20	20	20
<b>Λεκιθίνη</b>	0,3	0,3	0,3
<b>PGPR</b>	0,22	0,22	0,22
<b>Βανίλια</b>	0,03	0,03	0,08

Ωστόσο, για την εύρεση των διαφορών αυτών κατά την κατανάλωση των δειγμάτων των διαφορετικών συνταγών ήταν απαραίτητη η διεξαγωγή οργανοληπτικών δοκιμών. Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που μελετήθηκαν κατά τη διαδικασία βελτιστοποίησης της συνταγής σοκολάτας γάλακτος ήταν **η ένταση του κακάο, η ένταση του γάλακτος και η γλυκύτητα** που μεταβάλλονται συναρτήσει της περιεκτικότητας της κακαόμαζας, του γάλακτος και της ζάχαρης, αντίστοιχα. Στα δελτία που μοιράστηκαν στους δοκιμαστές υπήρξε ειδική ενότητα για σχολιασμό των δειγμάτων αν παρατηρήθηκε κάτι αξιοπρόσεχτο.



Διάγραμμα 1. Αξιολόγηση μεταβαλλόμενων παραγόντων στις διαφορετικές συνταγές

Ο οργανοληπτικός συμφωνούσε στα περισσότερα χαρακτηριστικά με τα πειραματικά αναμενόμενα αποτελέσματα (Διάγραμμα 1). Στην γλυκύτητα, η 1<sup>η</sup> συνταγή αξιολογήθηκε με  $8,5 \pm 0,5$  ενώ τα άλλα δύο δείγματα δεν παρουσίασαν στατιστικές διαφορές μεταξύ τους αλλά παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές από ότι το πρώτο. Αυτό ήταν αναμενόμενο δεδομένου ότι η πρώτη συνταγή είχε εμφανώς περισσότερη ζάχαρη ενώ τα δύο άλλα δείγματα διέφεραν κατά 1,5%. Μάλιστα οι περισσότεροι δοκιμαστές σχολίασαν για την 1<sup>η</sup> συνταγή ότι είχε υπερβολικά γλυκιά γεύση. Στην ένταση του κακάο, και πάλι η 2<sup>η</sup> με την τρίτη συνταγή εμφάνισαν τιμές που δεν είχαν στατιστική διαφορά αποτέλεσμα που συμφωνεί με το γεγονός ότι και οι δύο συνταγές περιείχαν 17,5% κακαόμαζα. Η πρώτη συνταγή εμφανίζει μικρότερη τιμή έντασης κακάο. Η ένταση του γάλακτος αξιολογήθηκε παρόμοια και στα τρία δείγματα των οποίων οι τιμές δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές στον στατιστικό έλεγχο. Αυτό σημαίνει πως η μεταβολή στην περιεκτικότητα του γάλακτος δεν έγινε αντιληπτή στα δείγματα που υπήρχε. Ωστόσο, για το τρίτο δείγμα κάποιοι δοκιμαστές σχολίασαν ότι τους φάνηκε πιο «πλήρης» η γεύση του, γεγονός που πιθανά να αποδίδεται στην μεγαλύτερη περιεκτικότητά του σε γάλα. Τέλος, η συνολική αποδοχή διέφερε σημαντικά και στα τρία δείγματα με την 1<sup>η</sup> συνταγή να αξιολογείται με αρκετά χαμηλή βαθμολογία ( $=3 \pm 0,7$ ) λόγω της υπερβολικής γλυκύτητας και την τρίτη, αρκετά υψηλή ( $\approx 8 \pm 0,8$ ). Συνεπώς, επιλέχθηκε η 3<sup>η</sup> συνταγή για την συνέχεια των πειραμάτων.



### **3 Ανάπτυξη πρωτοκόλλου για τον προσδιορισμό των λιπαρών στη σοκολάτα**

Ο προσδιορισμός των ολικών λιπαρών της σοκολάτας πραγματοποιήθηκε βαρομετρικά μέσω εκχύλισης των λιπαρών αφού πρώτα διεξήχθη πέψη των δειγμάτων σοκολάτας. Κατά την πέψη λαμβάνει χώρα η *διάρρηξη της δομής* ομογενοποιημένων δειγμάτων σοκολάτας ώστε να αποδεσμευτούν τα λιπαρά που δεν είναι ελεύθερα, δηλαδή αυτά που συνδέονται με το πλέγμα των υδατανθράκων. Για να γίνει αυτό, χρησιμοποιήθηκε υδροχλωρικό οξύ σε συνδυασμό με θέρμανση. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται είναι η *κατακράτηση λιπαρών* από κάποιον λιπόφιλο διαλύτη όπως είναι ο πετρελαϊκός αιθέρας που οδηγεί ουσιαστικά στον διαχωρισμό των λιπαρών από τα υπόλοιπα συστατικά της σοκολάτας. Στην παρούσα εργασία έγινε σύγκριση δύο μεθόδων προσδιορισμού των λιπαρών της σοκολάτας, της μεθόδου εκχύλισης Soxhlet και της εκχύλισης με μικροκύματα (Microwave Assisted Process (MAP)). Η προεπεξεργασία των δειγμάτων ήταν η ίδια και στις δύο μεθόδους και περιγράφεται παρακάτω.

#### **3.1 Προεπεξεργασία δειγμάτων σοκολάτας**

##### **3.1.1 Υλικά- Εξοπλισμός**

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- σοκολάτα χωρίς υποκατάσταση λιπαρών (που αποτέλεσε το δείγμα αναφοράς όλων των μετρήσεων)
- απιονισμένο νερό
- υδροχλωρικό οξύ

ενώ ο εξοπλισμός που χρειάστηκε ήταν:

- κωνική φιάλη
- διηθητικό χαρτί
- λουτρό
- Μονάδα ξήρασης υπό κενό – Φούρνος κενού (Sanyo Gallenkamp PLC, Leicester, England)
- ομογενοποιητής/μίξερ

##### **3.1.2 Διαδικασία**

Αρχικά ζυγίζονται 2g σοκολάτας και τοποθετούνται στον ομογενοποιητή όπου και αλέθονται για 10 δευτερόλεπτα. Η σκόνη του δείγματος εισάγεται σε κωνική φιάλη με 5mL απιονισμένο νερό και 5mL υδροχλωρίου και ανακινείται καλά. Έπειτα, η κωνική φιάλη τοποθετείται σε λουτρό στους 40°C για 30 min. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται διήθηση του διαλύματος της κωνικής φιάλης και ξέπλυμα αυτού με άφθονο νερό μέχρι το διήθημα να έχει pH περίπου ίσο με 7. Το χαρτί διήθησης αφήνεται στους 130°C για όλη τη νύχτα.

#### **3.2 Εκχύλιση λιπαρών με μικροκύματα**

##### **3.2.1 Υλικά- Εξοπλισμός**

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- Πετρελαϊκός αιθέρας

ενώ ο εξοπλισμός που χρειάστηκε ήταν:

- Περιστροφικός εξατμιστήρας (Rotary evaporator)
- Αντλία υψηλού κενού
- Ultrasonic Microwave Reaction System (Nanjing Xianou Instruments Manufacture co.,Ltd., Nanjing City, China) (Εικόνα 19 )
- Ζυγός ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)
- Φιάλη διήθησης με τρία στόμια
- Σφαιρική φιάλη

### 3.2.2 Διαδικασία

Στη φιάλη διήθησης με τα τρία στόμια τοποθετούνται σε κομμάτια το διηθητικό χαρτί με το δείγμα μας που προέκυψε από την προεπεξεργασία, αφού αφέθηκε ώστε να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με 120 ml πετρελαϊκού αιθέρα. Η φιάλη εισάγεται στο μηχάνημα και ρυθμίζονται οι συνθήκες του πειράματος. Συγκεκριμένα, το πείραμα έλαβε χώρα υπό ανάδευση του δείγματος στους 45 °C, στα 250 W για 1 h και με ταχύτητα του αναδευτήρα 160 rpm. Στη συνέχεια, γίνεται διήθηση με πετρελαϊκό αιθέρα και το διήθημα μεταφέρεται σε προζυγισμένη φιάλη η οποία με τη σειρά της τοποθετείται στον περιστροφικό εξατμιστήρα με λουτρό στους 40 °C μέχρι να μείνει μόνο το έλαιο του αρχικού δείγματος σοκολάτας και να εξατμιστεί όλος ο πετρελαϊκός αιθέρας. Η φιάλη με το έλαιο αφήνεται σε ξηραντήρα για να φτάσει την θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίζεται.



Εικόνα 10. Συσκευή εκχύλισης με μικροκύματα

## 3.3 Εκχύλιση λιπαρών με Soxhlet

### 3.3.1 Υλικά- Εξοπλισμός

Για την εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet χρησιμοποιήθηκαν σοκολάτα χωρίς υποκατάσταση λιπαρών καθώς και τα εξής αντιδραστήρια του εργαστηρίου (ΣΑΔ):

- Πετρελαϊκός αιθέρας
- Απιονισμένο νερό

Οι εκχυλίσεις με τη συμβατική μέθοδο Soxhlet πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο ΣΑΔ και ο εξοπλισμός που απαιτήθηκε ήταν:

- Φιάλη απόσταξης
- Συσκευή Soxhlet
- Μανδύας
- Ψυκτήρας νερού
- Δακτυλήθρα ξεχωριστή για κάθε υλικό

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση των οργανικών διαλυτών είναι :

- Περιστροφικός εξατμιστήρας (Rotary evaporator)
- Αντλία υψηλού κενού

### 3.3.2 Συνθήκες εκχύλισης- Διαδικασία

Αρχικά ζυγίζεται η σφαιρική φιάλη απόσταξης και τοποθετείται στη δακτυλήθρα το διηθητικό χαρτί με το δείγμα που προέκυψε στην προεπεξεργασία σε κομμάτια. Ογκομετρούνται 100 mL διαλύτη (πετρελαϊκός αιθέρας) και στη συνέχεια στήνεται η πειραματική διάταξη Soxhlet. Η εκχύλιση ολοκληρώθηκε μετά από δέκα σιφωνισμούς, με συνολικό χρόνο εκχύλισης 6h.



Εικόνα 11. Συσκευή εκχύλισης Soxhlet

Κατά την εκχύλιση Soxhlet, ο διαλύτης θερμαίνεται μέσω του μανδύα και οι ατμοί περνούν από τις σωληνώσεις και μόλις συναντήσουν το συμπυκνωτήρα πέφτουν σταγόνα-σταγόνα πίσω στη δακτυλήθρα και τη γεμίζουν μέχρι τον επόμενο σιφωνισμό.

Μετά το πέρας των δέκα σιφωνισμών ο μανδύας απενεργοποιείται, η συσκευή αποσυναρμολογείται και παραλαμβάνεται το εκχύλισμα το οποίο στη συνέχεια μεταφέρεται εκχυλίσματος στη συσκευή του περιστροφικού εξατμιστήρα . Τέλος, το

εκχύλισμα που παραλαμβάνεται ζυγίζεται μαζί με την προζυγισμένη σφαιρική φιάλη και υπολογίζονται τα περιεχόμενα λιπαρά. Οι εκχυλίσεις επαναλήφθηκαν δυο φορές με σκοπό τον προσδιορισμό του σφάλματος των αποδόσεων τους.

### 3.4 Αποτελέσματα- Συμπεράσματα

Τα δεδομένα που χρειάστηκαν για τον υπολογισμό του ποσοστού των λιπαρών στη σοκολάτα ήταν το βάρος του προς μέτρηση δείγματος σοκολάτας, το βάρος της σφαιρικής φιάλης που χρησιμοποιήθηκε για την τελική αποθήκευση του ελαίου που απομονώθηκε από το δείγμα και αυτό της σφαιρικής φιάλης με τα λιπαρά που απομονώθηκαν. Αφαιρώντας το βάρος της σφαιρικής φιάλης από αυτό της σφαιρικής φιάλης με τα λιπαρά, υπολογίζεται το βάρος των λιπαρών που αντιστοιχούν στο δεδομένο δείγμα σοκολάτας. Εφόσον είναι γνωστό το βάρος του δείγματος, εύκολα γίνεται η αναγωγή ώστε να βρεθεί η ποσοστιαία περιεκτικότητα της σοκολάτας σε λιπαρά. Στον πίνακα 4, παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα για τη σύγκριση των δύο μεθόδων. Οι περιεκτικότητες σε λιπαρά έχουν προκύψει ως μέσοι όροι των μετρήσεων της κάθε μεθόδου.

Πίνακας 4. Σύγκριση μεθόδων για την μέτρηση λιπαρών

Μέθοδος	MAP	Soxhlet
Περιεκτικότητα σε λιπαρά (%)	23,33% ±0,002	17,67%±0,073
Πραγματική περιεκτικότητα (%)	26%	
Απόκλιση μεθόδου (%)	10,28%	32,05%

Η Soxhlet είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος και παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως το ότι ο εξοπλισμός της υπάρχει σε κάθε εργαστήριο και ότι δεν απαιτείται επέμβαση του πειραματιστή εφόσον αρχίσει η εκχύλιση. Ωστόσο, είναι χρονοβόρα καθώς μόνο η εκχύλιση χωρίς την προετοιμασία του δείγματος διαρκεί 6 ώρες σε αντίθεση με την εκχύλιση με μικρούματα που διαρκεί μόλις 30 min. Ανεξαρτήτως όλων των παραπάνω, ο σημαντικότερος παράγοντας για την σύγκριση των δύο μεθόδων είναι η ακρίβειά τους στο τελικό αποτέλεσμα. Με βάση τον πίνακα 4, η εκχύλιση με μικρούματα προσεγγίζει καλύτερα την πραγματική περιεκτικότητα των δειγμάτων σε λιπαρά με απόκλιση της τάξης του 10% σε αντίθεση με την εκχύλιση Soxhlet της τάξης του 32%.

## 4 Ανάπτυξη της μεθόδου Kjeldahl για τον προσδιορισμό των πρωτεϊνών στη σοκολάτα

### 4.1 Μέθοδοι προσδιορισμού αζωτούχων συστατικών

Στα αζωτούχα συστατικά των τροφίμων περιλαμβάνονται κατά κύριο λόγο πρωτεΐνες και προϊόντα αποικοδόμησης και μεταβολισμού των πρωτεϊνών. Για τον προσδιορισμό τους εφαρμόζονται συνήθως μέθοδοι προσδιορισμού του οργανικού αζώτου, από το οποίο με τη χρησιμοποίηση κατάλληλων συντελεστών είναι δυνατός ο υπολογισμός της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες. Οι μέθοδοι αυτές είναι ειδικές μέθοδοι καύσης στις οποίες το οργανικό άζωτο προσδιορίζεται με τη μορφή αμμωνίας (μέθοδος *Kjeldahl*) ή με τη μορφή αερίου αζώτου (μέθοδος *Dumas*).

Οι πρωτεΐνες μπορούν να προσδιορισθούν και με τη βοήθεια χρωματομετρικών ή φασματομετρικών μεθόδων, ενώ επιμέρους αζωτούχα συστατικά όπως διάφορα αμινοξέα, τα παράγωγα γουανιδίνης (κρεατίνη & κρεατινίνη), τα μεθυλιωμένα παράγωγα της ξανθίνης (καφεΐνη & θεοβρωμίνη) και οι βιογενείς αμίνες (ισταμίνη, τυραμίνη κ.α.) προσδιορίζονται ενζυμικώς ή με τη βοήθεια χρωματομετρικών, φθορισμομετρικών ή υγροχρωματογραφικών μεθόδων. Επίσης, τιτλομετρικώς προσδιορίζονται τα ελεύθερα αμινοξέα μετά από αντίδραση με φορμαλδεΐδη (αριθμός φορμόλης) και τα βασικά αζωτούχα συστατικά (αμμωνία & αμίνες).

Με τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε ορισμένα αζωτούχα συστατικά μπορεί να γίνει εκτίμηση της **γνησιότητας** ή της **ποιότητας** πολλών τροφίμων. Για παράδειγμα, η περιεκτικότητα σε προλίνη αποτελεί κριτήριο γνησιότητας του πορτοκαλοχυμού, ενώ η περιεκτικότητα σε υδροξυπρολίνη είναι δείκτης της ποιότητας των κρεατοσκευασμάτων. Η περιεκτικότητα σε καφεΐνη είναι δείκτης της ποιότητας του καφέ, ενώ η περιεκτικότητα σε ισταμίνη και τυραμίνη επιτρέπει την εκτίμηση της ποιότητας ορισμένων ιχθυοκομικών προϊόντων και τυριών, αντίστοιχα.

Για την σοκολάτα είθισται να χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των πρωτεϊνών της, η μέθοδος *Kjeldahl* που αναπτύχθηκε εργαστηριακά και στην παρούσα μελέτη. Αρχικά, ήταν απαραίτητη η παρασκευή των αντιδραστηρίων που χρειαζόνταν για τις μετρήσεις. Στην πειραματική διαδικασία που αναφέρεται, τα περισσότερα αντιδραστήρια αγοράστηκαν έτοιμα και παρασκευάστηκε μόνο το αντιδραστήριο Rochelle και το αμμωνιακό διάλυμα stock. Στην συνέχεια, κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη αμμωνίας η οποία συνδέει την απορρόφηση ενός δείγματος σε συγκεκριμένο μήκος κύματος και την συγκέντρωση της αμμωνίας στο δείγμα αυτό. Για να γίνει αυτό, έπρεπε να παρασκευαστούν πρότυπα διαλύματα αμμωνίας γνωστών συγκεντρώσεων και να μετρηθεί η απορρόφησή τους στο φασματοφωτόμετρο. Οι διαδικασίες που αναφέρονται παραπάνω ήταν η απαραίτητη προετοιμασία για να είναι εφικτή η εξαγωγή συμπερασμάτων με την μέθοδο *Kjeldahl*. Ουσιαστικά, το κύριο μέρος της μεθόδου ήταν η πέψη του δείγματος σοκολάτας και τελικά η μέτρηση των αμμωνιακών του (δηλαδή του οργανικού αζώτου και άρα των πρωτεϊνών). Τέλος, σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι η συγκέντρωση του δείγματος σε αμμωνιακά μετατρέπεται σε συγκέντρωση του δείγματος σε πρωτεΐνες σύμφωνα με την εξίσωση:

**Πρωτεΐνες = Ολικό Άζωτο της Kjeldahl × CF**

όπου CF είναι ένας παράγοντας ειδικός για κάθε τρόφιμο και ισούται με 6,38 για τη σοκολάτα.

## 4.2 Η μέθοδος Kjeldahl

Αν και το αντιδραστήριο Nessler που χρειάστηκε για τον προσδιορισμό του αζώτου με την μέθοδο Kjeldahl αγοράστηκε έτοιμο από το εμπόριο, δεν έγινε το ίδιο με το διάλυμα Rochelle που παρασκευάστηκε εργαστηριακά.

### 4.2.1 Παρασκευή διαλύματος Rochelle

#### 4.2.1.1 Υλικά – Εξοπλισμός

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

- $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (No 115)
- Απιονισμένο νερό

Ο εξοπλισμός που χρειάστηκε ήταν:

- Ζυγός ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)
- Ποτήρι ζέσεως των 100mL
- Πλάκα θέρμανσης και ανάδευσης, Cat Hotplate Stirrer M6-1
- Ογκομετρική φιάλη των 100mL

#### 4.2.1.2 Διαδικασία

Ζυγίζονται 50g  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και διαλύονται σε 100mL απιονισμένου νερού. Το διάλυμα τοποθετείται στην πλάκα θέρμανσης υπό ανάδευση και θερμαίνεται μέχρι ο όγκος του να φτάσει τα 70 mL και να έχει εξατμιστεί η αμμωνία του. Όταν μειωθεί ο όγκος του στα επιθυμητά επίπεδα, το διάλυμα αφήνεται να κρυώσει και έπειτα αραιώνεται με απιονισμένο στα 100mL.

### 4.2.2 Δημιουργία Πρότυπης καμπύλης αμμωνίας ( $\text{NH}_4$ )

#### 4.2.2.1 Υλικά – Εξοπλισμός

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για να κατασκευαστεί πρότυπη καμπύλη είναι:

- Άνυδρη  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (No 61)
- Απιονισμένο νερό
- Αντιδραστήριο Rochelle
- Αντιδραστήριο Nessler

Ενώ ο εξοπλισμός που χρειάστηκε ήταν:

- Ογκομετρική φιάλη των 50mL
- Σιφώνιο των 1, 5 και 10 mL
- Ζυγός ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)
- Vortex
- Σπεκτροφωτόμετρο (UV-Vis Spectrophotometer UV-M51, BEL PHOTONICS)
- Κυψελίδα χαλαζία
- Σταγονόμετρο

#### 4.2.2.2 Διαδικασία

Αρχικά, παρασκευάζεται αμμωνιακό διάλυμα stock, διαλύοντας σε 50mL απιονισμένου νερού 0,1902g άνυδρης χλωριούχου αμμωνίας  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (No 61). Από το διάλυμα αυτό, 0,5mL αραιώνονται με απιονισμένο νερό μέχρι τα 50mL (10ppm N) και από το προκύπτον διάλυμα λαμβάνονται 1, 2, 3, 4 και 5 mL για να αραιωθούν σε τελικό όγκο 10mL και να δημιουργηθούν τελικά, πρότυπα διαλύματα των 1, 2, 3, 4 και 5 ppm N αντίστοιχα. Σε κάθε δείγμα των 10mL και σε 10mL απιονισμένου νερού (για την παρασκευή τυφλού διαλύματος), προστίθενται 0,2mL αντιδραστηρίου Nessler και μία σταγόνα αντιδραστηρίου Rochelle και αφού αναδευτούν στο Vortex αφήνονται για 12 λεπτά. Με σκοπό την κατασκευή καμπύλης αναφοράς, τα δείγματα αυτά φωτομετρούνται στα 420nm και έτσι κατασκευάζεται πρότυπη καμπύλη απορρόφησης- συγκέντρωσης- αζώτου.

#### 4.2.3 Πέψη του δείγματος

##### 4.2.3.1 Υλικά – Εξοπλισμός

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- Δείγμα σοκολάτας
- Διάλυμα πυκνού θειικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  No 149)
- Διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 50%
- Απιονισμένο νερό

Ο εξοπλισμός που ήταν απαραίτητος για την πέψη του δείγματος ήταν:

- Ειδική φιάλη χώνευσης (100mL)
- Συσκευή χώνευσης Kjeldahl
- Βαρίδι
- Ψυκτήρας
- Σιφώνιο των 5mL

##### 4.2.3.2 Διαδικασία

Αρχικά, 0,5g δείγματος σοκολάτας γάλακτος που έχει παρασκευαστεί μεταφέρεται σε στερεά μορφή στην ειδική φιάλη χώνευσης των 100mL. Στη συνέχεια, προστίθενται 4mL πυκνού θειικού οξέος (ειδ. βαρ. 1,84g/L) ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  No 149) και τουλάχιστον 2 πυρήνες βρασμού. Η θερμοκρασία της συσκευής ρυθμίζεται στους 440 °C και όταν επιτευχθεί ανοίγεται η παροχή νερού ώστε να δημιουργηθεί κενό. Αφού ελεγχθεί ότι όντως δημιουργήθηκε κενό, τοποθετούνται το βαρίδι, ο ψυκτήρας και το χωνί στη φιάλη και όλο αυτό το σύστημα τοποθετείται στη συσκευή. Ακολουθεί θέρμανση μέχρι να βράσει το θειικό οξύ και να δημιουργηθούν άσπροι ατμοί που είναι ουσιαστικά το υγροποιημένο θειικό οξύ. Το δείγμα αφήνεται να βράσει για 4 λεπτά ακόμα και είναι πολύ σημαντικό να μην έχει εξατμιστεί όλη η ποσότητα τους οξέος. Αν ωστόσο αυτό συμβεί, το δείγμα απορρίπτεται και η διαδικασία επαναλαμβάνεται με μεγαλύτερη ποσότητα θειικού οξέος. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν τα 4mL ήταν αρκετά και η διαδικασία συνεχιζόταν κανονικά. Συγκεκριμένα, 10mL υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 50% (ή 16,6mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%) εισάγονται στην κορυφή του ψυκτήρα με την βοήθεια ειδικού χωνιού και συνεχίζεται ο βρασμός μέχρι να φανούν εκ νέου λευκοί ατμοί και για ένα επιπλέον λεπτό. Η προσθήκη αυτή αποσκοπεί στον

αποχρωματισμό του δείγματος ενώ πάλι δεν πρέπει να εξαντληθεί το υγρό. Η ζεστή φιάλη αφαιρείται από τη συσκευή, χρησιμοποιώντας τα ειδικά γάντια. Η φιάλη αφήνεται να κρυώσει για ένα λεπτό και στη συνέχεια αφαιρείται ο ψυκτήρας. Όταν η φιάλη κρυώσει κι άλλο, έτσι ώστε το νερό να μην εξατμίζεται με την προσθήκη του, το διάλυμα αραιώνεται μέχρι τη χαραγή των 100mL με απιονισμένο νερό.

#### **4.2.4 Μέτρηση ολικού αζώτου**

##### **4.2.4.1 Υλικά- Εξοπλισμός**

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση του αζώτου των δειγμάτων πέψης είναι:

- Διάλυμα οξικού νατρίου (1N )
- Αντιδραστήριο Rochelle
- Αντιδραστήριο Nessler
- Απιονισμένο νερό

Ο εξοπλισμός που χρειάστηκε είναι:

- Τρεις ογκομετρικές φιάλες των 10 mL
- Vortex
- Σπεκτροφωτόμετρο (UV-Vis Spectrophotometer UV-M51, BEL PHOTONICS)
- Κυψελίδα χαλαζία
- Σταγονόμετρο
- Σιφώνιο των 1000μL

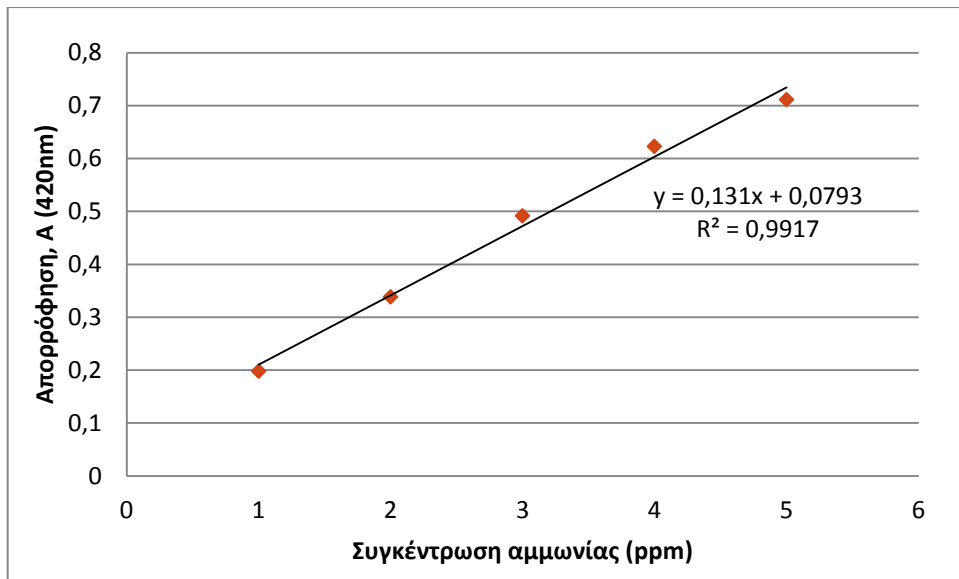
##### **4.2.4.2 Διαδικασία**

Αρχικά, μετρούνται 20mL δείγματος πέψης και εισάγονται σε ποτήρι ζέσεως. Σε αυτό προστίθενται διάλυμα οξικού νατρίου (1N ) ώστε το pH να φτάσει περίπου 8. Στο πείραμα που περιγράφεται χρειάστηκαν περίπου 22mL διαλύματος. Ακολουθούν αραιώσεις 1/5 και 1/10 σε τελικό όγκο 10mL και προστίθεται μία σταγόνα αντιδραστηρίου Rochelle και 0,2mL αντιδραστηρίου Nessler. Δημιουργείται το αντίστοιχο τυφλό διάλυμα που εκτός από τα δύο αντιδραστήρια, περιέχει, αντί του δείγματος πέψης, 10mL νερό. Εν συνεχεία, τα δείγματα αναδεύονται στο Vortex και τα διαλύματα αφήνονται να ηρεμήσουν για 12 λεπτά. Τέλος, φασματοφωτομετρούνται στα 420nm και ανάλογα με την απορρόφησή τους, αντιστοιχούνται σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις αζώτου σύμφωνα με καμπύλη που έχει ήδη δημιουργηθεί. Να σημειωθεί ότι η πρότυπη καμπύλη αμμωνίας πρέπει να έχει δημιουργηθεί με τα ίδια αντιδραστήρια Nessler και Rochelle που χρησιμοποιούνται και για τις μετρήσεις.

#### **4.3 Συμπεράσματα- Αποτελέσματα**

Αρχικά, η καμπύλη αμμωνίας που προέκυψε από την φωτομέτρηση των αζωτούχων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης σε μήκος κύματος 420 nm φαίνεται στο διάγραμμα 2. Δεδομένης της ευθείας που προσαρμόζει στα πειραματικά σημεία καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης σε άζωτο ή σε αμμωνιακά δειγμάτων σοκολάτας άγνωστης συγκέντρωσης αλλά γνωστής απορρόφησης στα 420 nm.





**Διάγραμμα 2.** Πρότυπη καμπύλη αμμωνίας- Απορρόφηση στα 420nm συναρτήσει της συγκέντρωσης αμμωνιακών.

Η μέθοδος εφαρμόστηκε ενδεικτικά σε δείγματα σοκολάτας αναφοράς ώστε να προσδιοριστεί η ακρίβειά της. Η περιεκτικότητα σε σκόνη γάλακτος στη σοκολάτα αναφοράς όπως έχει ήδη αναφερθεί ήταν 23,55%. Όπως γνωρίζουμε η σκόνη γάλακτος είναι η πηγή πρωτεϊνών στη σοκολάτα με περιεκτικότητα 35% σε πρωτεΐνες. Με αυτά τα δεδομένα, είναι εύκολος ο υπολογισμός του ποσοστού των πρωτεϊνών στη σοκολάτα και συνεπώς η σύγκρισή του με το ποσοστό των πρωτεϊνών που βρέθηκε πειραματικά (πίνακας 5).

**Πίνακας 5.** Αποτελέσματα της μεθόδου Kjeldahl

<b>πραγματική περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες (%)</b>	8,36%
<b>μέσος όρος μετρήσεων - Kjeldahl περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες (%)</b>	7,52 %±0.05
<b>απόκλιση μεθόδου</b>	8,79%

Όπως φαίνεται, η μέθοδος παρουσιάζει μία απόκλιση της τάξης του 9% στα αποτελέσματά της σε σύγκριση με την πραγματική περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες.



## 5 Η υποκατάσταση λιπαρών στη σοκολάτα

Η υποκατάσταση λιπαρών στη σοκολάτα έγινε αφού επιλέχθηκε η κατάλληλη συνταγή. Ορίστηκαν οι βαθμοί υποκατάστασης και οι αναλογίες των υποκαταστατών που θα εξετάζονταν και ακολούθησε μια πειραματική διαδικασία που δεν διέφερε από αυτήν της παραγωγής της σοκολάτας που αναλύθηκε σε προηγούμενη παράγραφο.

### 5.1 Υλικά - Εξοπλισμός

Για την πραγματοποίηση της υποκατάστασης των λιπαρών χρησιμοποιήθηκαν όλα τα υλικά που χρησιμοποιούνται για μια παραδοσιακή συνταγή σοκολάτας γάλακτος:

- Μάζα/λικέρ κακάο (cocoa mass)
- Σκόνη γάλακτος
- Βούτυρο κακάο
- Ζάχαρη
- Βανίλια
- Γαλακτωματοποιητές (λεκιθίνη και PGPR)

Και οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για τα λιπαρά:

- Ινουλίνη (Προμηθεύτηκε από την εταιρεία Γιώτης Α.Ε)
- Πρωτεΐνη ορού γάλακτος ή whey protein (Simplese 100 whey protein, CP Kelco)

### 5.2 Παραγωγή σοκολάτας γάλακτος με μερική υποκατάσταση λιπαρών

Αρχικά, πρέπει να αναφερθεί ότι πραγματοποιήθηκαν υποκαταστάσεις του βούτυρο κακάο της τάξης του 20%, 30% και 40% στο δείγμα της συνταγής που επιλέχθηκε και περιείχε 20% w/w βούτυρο κακάο. Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η ινουλίνη και η πρωτεΐνη ορού γάλακτος σε αναλογίες (30:70, 50:50, 70:30 w/w) για κάθε τάξη υποκατάστασης του CB. Έτσι παρήχθησαν 9 διαφορετικά δείγματα σοκολάτας με υποκατάσταση των λιπαρών αφού πρώτα υπολογίστηκαν για αυτά και πάλι οι ποσότητες βουτυροκακάο, ινουλίνης και whey πρωτεΐνης (Πίνακας 6 και 7).

**Πίνακας 6. Ποσότητες του βουτυροκακάο, της ινουλίνης και της οροπρωτεΐνης (g ανά 100 g σοκολάτας) στα υποκατεστημένα δείγματα**

Βαθμός υποκατάστασης	Αναλογία ινουλίνη: οροπρωτεΐνη	Βούτυρο κακάο	Ινουλίνη	Πρωτεΐνη ορού γάλακτος
0%	-	20	0	0
20%	30:70	16	1,2	2,8
	50:50	16	2	2
	70:30	16	2,8	1,2

**Πίνακας 7. Συνέχεια πίνακα 6 Ποσότητες του βουτυροκακάο, της ινουλίνης και της οροπρωτεΐνης (g ανά 100 g σοκολάτας) στα υποκατεστημένα δείγματα**

<b>Βαθμός υποκατάστασης</b>	<b>Αναλογία ινουλίνη: οροπρωτεΐνη</b>	<b>Βούτυρο κακάο</b>	<b>Ινουλίνη</b>	<b>Πρωτεΐνη ορού γάλακτος</b>
30%	30:70	14	1,8	4,2
	50:50	14	3	3
	70:30	14	4,2	1,8
40%	30:70	12	2,4	5,6
	50:50	12	4	4
	70:30	12	5,6	2,4

Η διαδικασία που έλαβε χώρα είναι αυτή της παραγωγής σοκολάτας γάλακτος που έχει ήδη αναφερθεί στην αντίστοιχη παράγραφο. Οι υποκαταστάτες σε μορφή σκόνης εισάγονται μαζί με τα άλλα στερεά συστατικά προς ανάμειξη, στην αρχή της διαδικασίας.

Παρακάτω, μελετώνται οι ιδιότητες που εξετάστηκαν στα δείγματα αυτά, δηλαδή η ρεολογία, η σκληρότητα, το χρώμα, τα σημεία τήξης και τέλος, οι οργανοληπτικές ιδιότητες.

## 6 Η ρεολογία της σοκολάτας

Όπως αναλύθηκε διεξοδικά στο θεωρητικό μέρος η ρεολογία της σοκολάτας ακολουθεί ένα διαδεδομένο μοντέλο που ονομάζεται μοντέλο του Casson. Συγκεκριμένα, μετρώνται στο ιξωδόμετρο η διατμητική τάση (shear stress, Pa) και ο ρυθμός διάτμησης (shear rate, 1/s) με σκοπό να εισαχθούν αυτά τα δεδομένα στο μοντέλο του Casson και να βρεθεί η τάση διαρροής ή αλλιώς Casson yield stress (CYS) και το ιξώδες ή Casson plastic viscosity (CPV) δηλαδή τα κύρια μεγέθη που περιγράφουν την ρεολογία ενός ρευστού.

### 6.1 Υλικά - Εξοπλισμός

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ρεολογίας ήταν τα δείγματα σοκολάτας που παράγονταν

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν:

- Φούρνος
- Physica Rheometer MCR Series 51/101/301/501 Anton Paar
- Rheoplus Software, Anton Paar
- Κεφαλή PP25/P2, Anton Paar
- Τριβλίο
- Σπάτουλα



Εικόνα 12. Το ροόμετρο με προσαρμοσμένη την κατάλληλη κεφαλή



Εικόνα 13. Η κεφαλή που χρησιμοποιήθηκε

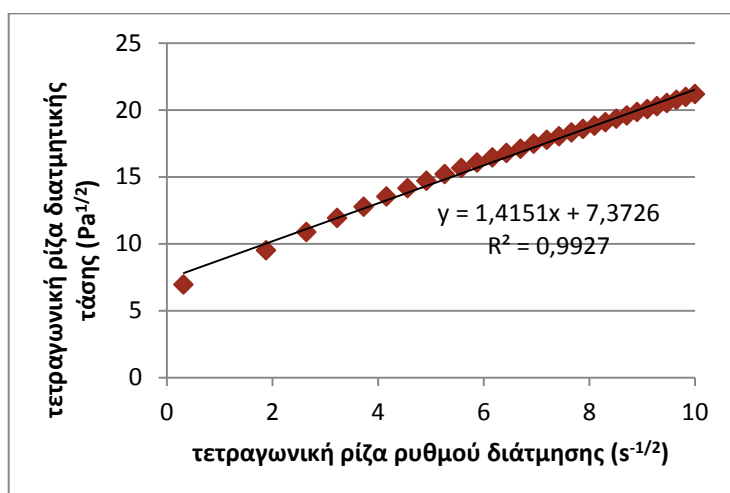
## 6.2 Διαδικασία

Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε ροόμετρο Physica Rheometer MCR Series 51/101/301/501 Anton Paar. Τα δείγματα σοκολάτας θερμαίνονταν στους 40°C σε φούρνο κατά τη διάρκεια της νύχτας και την επόμενη μέρα μεταφέρονταν στο ειδικό στέλεχος του ιξωδομέτρου για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη σταθερή θερμοκρασία των 40°C. Για την δημιουργία της καμπύλης ροής, αρχικά το δείγμα αφέθηκε για 2 λεπτά ώστε να φτάσει το δείγμα και ο χώρος που το περιβάλλει στους 40°C, ενώ στη συνέχεια ο ρυθμός διάτμησης αυξήθηκε από τα 0,1 στα 100 1/s. Η καμπύλη ροής προκύπτει όταν η μετρούμενη διατμητική τάση εισάγεται σε διάγραμμα σαν συνάρτηση του εφαρμοσμένου ρυθμού διάτμησης. Το ιξώδες και η τάση διαρροής βρέθηκαν με εφαρμογή του μοντέλου του Casson στα δεδομένα. Συγκεκριμένα, στα σημεία του διαγράμματος πρέπει να προσαρμόζει ευθεία με μεγάλη ακρίβεια ( $R \approx 1$ ). Το τετράγωνο της κλίσης της ευθείας ισούται με το πλαστικό ιξώδες ενώ το τετράγωνο της αποτέμνουσα με την τάση διαρροής.

## 6.3 Συμπεράσματα - Αποτελέσματα

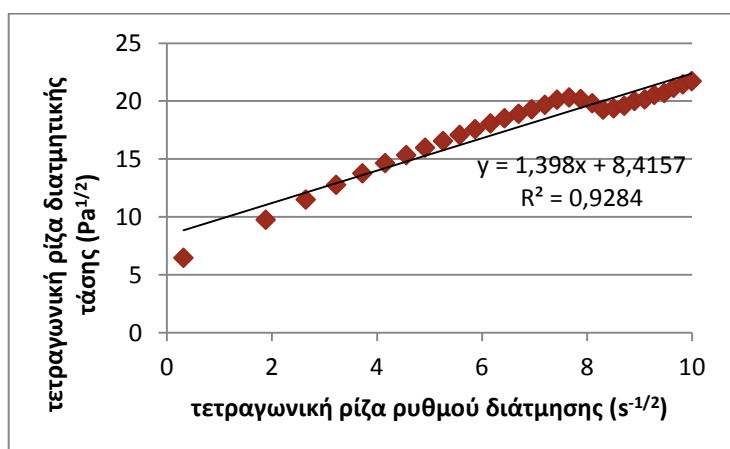
Κατά την μέτρηση της ρεολογίας της σοκολάτας, δημιουργούταν αυτόματα από το λογισμικό Rheoplus ένα διάγραμμα της τετραγωνικής ρίζας της διατμητικής τάσης (άξονας  $y$ ) συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του ρυθμού διάτμησης (άξονας  $x$ ). Η

προσαρμογή των πειραματικών σημείων σε ευθεία, υποδεικνύει την ακρίβεια με την οποία η ρεολογία της προς εξέταση σοκολάτας περιγράφεται από το μοντέλο του Casson. Έτσι, εκτός από τα τελικά αποτελέσματα των μετρήσεών μας, δηλαδή το ιζώδες και την τάση διαρροής, είναι σημαντικό να παρατηρηθεί η μορφή του εκάστοτε διαγράμματος. Ενδεικτικά, παρουσιάζονται τα διαγράμματα διατμητικής τάσης- ρυθμού διάτμησης για δείγμα αναφοράς (Διάγραμμα 3) και για ένα δείγμα με βαθμό υποκατάστασης 40% και αναλογία υποκαταστατών 50% ινουλίνη - 50% whey protein (Διάγραμμα 4).



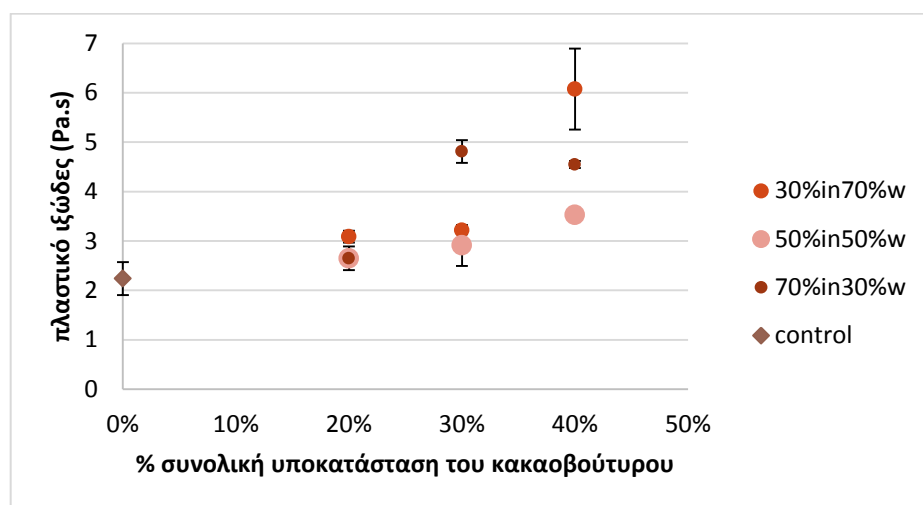
**Διάγραμμα 3.** Η διατμητική τάση συναρτῆσει ρυθμού διάτμησης σε δείγμα αναφοράς

Όπως φαίνεται το δείγμα αναφοράς που δεν έχει υποστεί κάποια υποκατάσταση προσαρμόζει στο μοντέλο του Casson ( $R^2=99,27\%$ ). Αντίθετα, αυξανόμενης της υποκατάστασης η ρεολογία της σοκολάτας μεταβάλλεται και αλλάζει κατά συνέπεια η απόκρισή της με την εφαρμογή της αυξανόμενης διατμητικής τάσης. Το διάγραμμα παρουσιάζει απόκλιση από την γραμμικότητα και η εξαγωγή συμπερασμάτων με χρήση του μοντέλου του Casson δεν είναι τόσο ασφαλής. Τα δείγματα με τους μεγαλύτερους βαθμούς υποκατάστασης σταματούν κατ' ουσίαν να είναι σοκολάτες ρεολογικά, γεγονός που αποδεικνύεται και από τις τιμές του ιζώδους και της τάσης διαρροής (yield stress) που αναλύονται πιο κάτω.



**Διάγραμμα 4.** Η διατμητική τάση συναρτῆσει ρυθμού διάτμησης σε δείγμα με βαθμό υποκατάστασης 40% (50% ινουλίνη - 50% πρωτεΐνη whey)

Στο διάγραμμα 5 αποτυπώθηκαν οι μέσοι όροι των τιμών του ιξώδους του κάθε δείγματος συναρτήσει του βαθμού συνολικής υποκατάστασης.

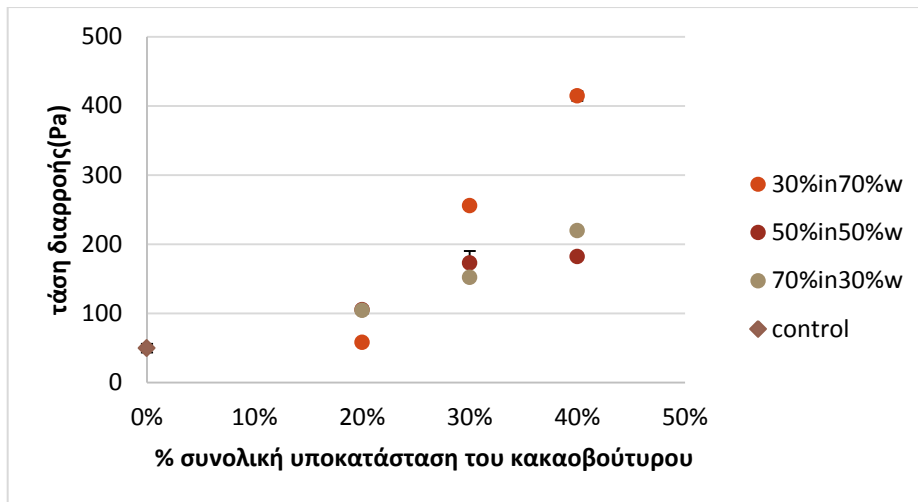


**Διάγραμμα 5. Πλαστικά ιξώδη συναρτήσει του βαθμού συνολικής υποκατάστασης (%)**

Το ιξώδες εκφράζει το ποσό της ενέργειας που χρειάζεται για να διατηρηθεί η ροή ενός ρευστού. Είναι προφανές ότι σε κάθε αναλογία υποκαταστατών το ιξώδες παρουσιάζει αυξητική τάση συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης. Το δείγμα αναφοράς παρουσιάζει την χαμηλότερη τιμή ιξώδους ( $2,24 \pm 0,33$  Pa s) ενώ οι τιμές του ιξώδους κυμαίνονται από  $2,24 \pm 0,33$  Pa s έως  $6,07 \pm 0,82$  Pa s. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων συμφωνούν με τα θεωρητικά αναμενόμενα, δηλαδή με την υποκατάσταση του βουτύρου του κακάο, αυξάνονται τα στερεά συστατικά στα δείγματα και η λιωμένη σοκολάτα εμφανίζει μεγαλύτερη αντίσταση στη ροή της καθώς πλέον το ποσοστό του συστατικού που λιώνει στους  $40^{\circ}\text{C}$  (κακαοβούτυρο) είναι πολύ μικρό και τα σωματίδια της σοκολάτας δεν «γλιστράνε» μεταξύ τους το ίδιο εύκολα.

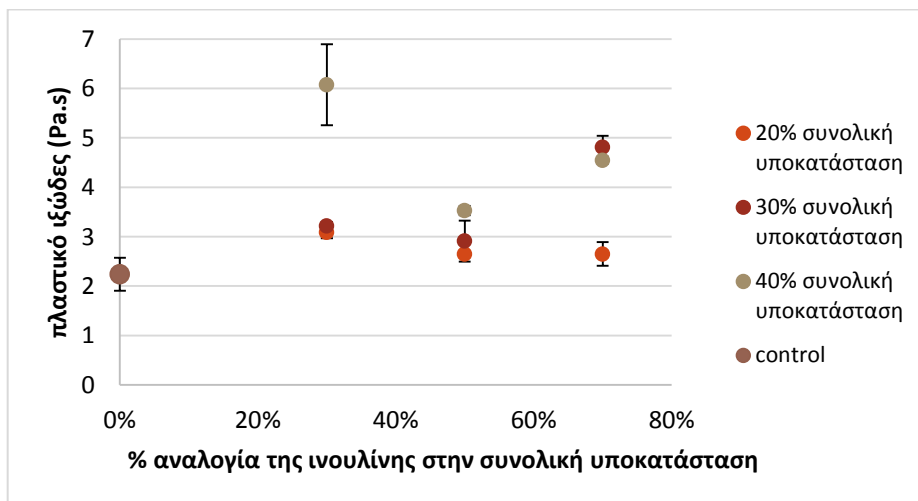
Όσον αφορά στην τάση διαρροής, που εκφράζει το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για να εμφανιστεί η πρώτη ένδειξη ροής παρουσιάζει παρόμοιες τάσεις με το ιξώδες συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης, δηλαδή αυξάνεται για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν στο ιξώδες (διάγραμμα 6). Οι τιμές της τάσης διαρροής κυμαίνονται από  $49,9 \pm 6,31$  Pa έως  $414,26 \pm 6,97$  Pa.





**Διάγραμμα 6. Τάση διαρροής συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης του βουτύρου του κακάο**

Τέλος, εξετάστηκε η επιρροή της αναλογίας υποκαταστατών στα δύο μεγέθη. Σε δείγματα με συνολικό βαθμό υποκατάστασης του κακαοβούτυρου 20%, οι διαφορετικές αναλογίες υποκαταστατών δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές στη ρεολογία καθώς η ποσότητα του κάθε υποκαταστάτη είναι αρκετά μικρή στο δείγμα. Επιπλέον, επειδή όπως έχει ήδη αναφερθεί στον 40% βαθμό υποκατάστασης το δείγμα δεν προσαρμόζει ικανοποιητικά στο μοντέλο του Casson, τα δείγματα με 30% υποκατάσταση θεωρούνται τα πιο αξιόπιστα για την εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με την αναλογία υποκαταστατών. Στα διαγράμματα που ακολουθούν, ο άξονας x εκφράζει την αναλογία (%) της ινουλίνης στην υποκατάσταση. Υπενθυμίζεται ότι το υπόλοιπο ποσοστό της υποκατάστασης είναι πρωτεΐνη whey.



**Διάγραμμα 7. Πλαστικό ιξώδες συναρτήσει της αναλογίας (%) της ινουλίνης στην υποκατάσταση**

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 7, στην 20% υποκατάσταση, αυξανόμενης της αναλογίας της ινουλίνης οι διαφορές στις τιμές είναι ελάχιστες. Στην 30% υποκατάσταση, το δείγμα με 30% ινουλίνη και 70% whey πρωτεΐνη (30%in-70%w) έχει περίπου ίδια τιμή (ελαφρώς μεγαλύτερο ιξώδες) με την αναλογία 50%in-50%w ενώ το δείγμα με την μεγάλη περιεκτικότητα σε ινουλίνη παρουσιάζει μια αρκετά

μεγαλύτερη τιμή ιξώδους. Αυτό σημαίνει ότι η whey πρωτεΐνη μεταβάλλει ελάχιστα ακόμα και στο 70% της αναλογίας της το ιξώδες σε αυτόν τον βαθμό υποκατάστασης σε αντίθεση με την ινουλίνη που φαίνεται ότι το αυξάνει αρκετά. Στην 40% υποκατάσταση πλέον, οι τιμές του ιξώδους αυξανόμενης της ινουλίνης σχηματίζουν μια κατανομή V με το δείγμα 50%in-50%w να παρουσιάζει την μικρότερη τιμή και τα δείγματα με 70% whey και 70% ινουλίνη να παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές. Συμπερασματικά, οι δύο υποκαταστάτες και κυρίως η whey, σε αυτές τις αναλογίες που πλέον ξεπερνάνε το 5,5% της σοκολάτας αυξάνουν αρκετά το ιξώδες.



Διάγραμμα 8. Τάση διαρροής συναρτήσει της αναλογίας (%) της ινουλίνης στην υποκατάσταση

Η τάση διαρροής ακολουθεί διαφορετικές τάσεις από αυτές που φαίνονται στο διάγραμμα του ιξώδους (διάγραμμα 8). Στο 20% της υποκατάστασης, όταν η whey βρίσκεται στο 70% της αναλογίας φαίνεται να μην έχει επέμβει σχεδόν καθόλου στην τιμή του yield stress που είναι σχεδόν ίση με αυτήν του δείγματος αναφοράς. Μάλιστα, δεδομένου ότι το βούτυρο κακάο έχει υποκατασταθεί κατά 20% αναμενόταν αύξηση της τάσης διαρροής. Συνεπώς, το γεγονός ότι συγκριτικά με το δείγμα αναφοράς παραμένει ίδια στην αναλογία 70%w-30%in δείχνει ότι η whey μάλλον εξισορροπεί το σύστημα. Αυξανόμενης της ινουλίνης η τάση διαρροής διπλασιάζεται σε σχέση με αυτήν του δείγματος αναφοράς αλλά είναι ίδια και στην 50% και στην 70% αναλογία της ινουλίνης. Αυτή η αύξηση, ωστόσο, μπορεί να προκαλείται και από την υποκατάσταση ή αλλιώς την μείωση του βουτυροκακάο και όχι από την αυξημένη αναλογία ινουλίνης που βρίσκεται ούτως ή άλλως σε πολύ μικρές ποσότητες στο δείγμα. Αν παρατηρηθούν οι μεγαλύτεροι βαθμοί υποκατάστασης είναι εμφανές ότι αυξανόμενης της αναλογίας της ινουλίνης η τάση διαρροής παρουσιάζει μια καθοδική τάση. Αυτό υποδεικνύει ότι η whey, σε μεγαλύτερες πλέον ποσότητες που είναι σίγουρα ικανές να επιφέρουν αλλαγή στο δείγμα, αυξάνει περισσότερο το yield stress από ότι η ινουλίνη η οποία μάλλον μετά από κάποια ποσότητα σχεδόν δεν επηρεάζει περαιτέρω την παράμετρο αυτή.

Συνολικά, η **whey** όταν βρίσκεται στο 70% της αναλογίας της, όπου δρα κυρίως εκείνη στο δείγμα, παρατηρείται ότι στους μικρούς βαθμούς υποκατάστασης (20% και 30%) έχει μια σχεδόν σταθεροποιητική δράση ως προς τη ρεολογία. Στο 40% που ούτως ή άλλως το σύστημα έχει μεταβληθεί έντονα ρεολογικά η whey φαίνεται

ότι παρουσιάζει έντονες και απότομες μεταβολές και στις δύο ρεολογικές παραμέτρους που είναι αρκετά αυξημένες. Οι τάσεις αυτές της πρωτεΐνης whey στη ρεολογία της σοκολάτας μάλλον εξηγούνται από την ιδιότητά της να δημιουργεί και η ίδια ένα δίκτυο στη σοκολάτα που στους μικρούς βαθμούς υποκατάστασης πιθανά υποκαθιστά το ολοένα και πιο ασταθές δίκτυο λιπαρών αλλά στο 40%, πλέον έχει πιο ισχυρή δράση αλλοιώνοντας πλέον τη ρεολογία της σοκολάτας.

Η **ινουλίνη**, αντίθετα, στο 70% της αναλογίας της, όπου δρα κυρίως εκείνη στο δείγμα, παρατηρείται ότι από τους μικρούς βαθμούς επεμβαίνει στο δείγμα προσδίδοντας μια σταδιακή αύξηση των ρεολογικών παραμέτρων με την σταδιακή αύξηση της ίδιας. Ωστόσο, οι μεταβολές που επιφέρει στις δύο ρεολογικές παραμέτρους όταν βρίσκεται στη μέγιστη ποσότητά της (40% υποκατάσταση με 70% ινουλίνη και 30% whey πρωτεΐνη) δεν είναι τόσο μεγάλες και έντονες συγκριτικά με την whey πρωτεΐνη στην μέγιστη ποσότητα (40% υποκατάσταση με 70% whey πρωτεΐνη και 30% ινουλίνη).

Τέλος, όταν οι δύο υποκαταστάτες βρίσκονται στο 50% στην αναλογία, σε όλους τους βαθμούς υποκατάστασης και κυρίως στους μεγαλύτερους, παρουσιάζουν την πιο μικρή μεταβολή των ρεολογικών παραμέτρων υποδεικνύοντας πιθανά μια εξισορρόπηση της δράσης του ενός υποκατάστατου προς το άλλο.



## 7 Σκληρότητα

### 7.1 Υλικά - Εξοπλισμός

Τα μόνα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση ολικής σκληρότητας ήταν τα προς εξέταση δείγματα σοκολάτας.

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν:

- Μηχανή δοκιμών της εταιρίας Zwick (model Z2.5/TN1S, Ulm, Germany)
- Ηλεκτρονικό παχύμετρο



### 7.2 Διαδικασία

Τα δείγματα σοκολάτας αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 5 ώρες ώστε να αποκτήσουν όλα την ίδια θερμοκρασία. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε μηχανή δοκιμών της εταιρίας Zwick (μοντέλο: Z2.5/TN1S) και κατά την πραγματοποίησή τους καταγράφηκαν οι τιμές δύναμης - παραμόρφωσης όλο το χρονικό διάστημα μέχρι το ανώτατο όριο δύναμης των 2000N. Για το σκοπό αυτό το χρησιμοποιούμενο όργανο φέρει αισθητήρα μέγιστης καταγραφόμενης δύναμης 2000 N. Η ταχύτητα συμπίεσης του δείγματος ορίστηκε ίση προς 5 mm/min. Οι διαστάσεις κάθε δείγματος μετρήθηκαν. Συγκεκριμένα, το ύψος του, η μικρή και η μεγάλη διάμετρος του. Στο συγκεκριμένο πείραμα σκληρότητας με συμπιεστή, μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την μέτρηση είναι το σχήμα του δείγματος. Αυτό πρέπει να είναι κατά προτίμηση ομοιόμορφο κατά μήκος του ύψους του. Ωστόσο, δεν υπήρχαν διαθέσιμα καλούπια ώστε να δημιουργηθούν δείγματα ομοιόμορφης κατά μήκος του ύψους γεωμετρίας, και οι μετρήσεις έγιναν με κωνικού σχήματος σοκολατάκια τα οποία τοποθετούνταν κάθε φορά με την μεγάλη διάμετρο να εφάπτεται στην κάτω πλάκα. Έτσι, εξασφαλίστηκε η επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Για το υπολογισμό της τάσης η επιφάνεια που υπολογίστηκε ήταν η μέση επιφάνεια του εκάστοτε δείγματος οπότε στην σχέση

$A = \pi \times D^2 / 4$  , στο D εισήχθη ο μέσος όρος της μικρής με την μεγάλη διάμετρο.

Στην συσκευή τοποθετήθηκαν οι πλάκες που ασκούν δύναμη 2000N και ρυθμίστηκαν οι επιμέρους συνθήκες μέτρησης στο πρόγραμμα. Ο κάθε τύπος παραγόμενης σοκολάτας μετρήθηκε 3 φορές σε κάθε μέτρηση που υποβλήθηκε.

### 7.3 Συμπεράσματα - Αποτελέσματα

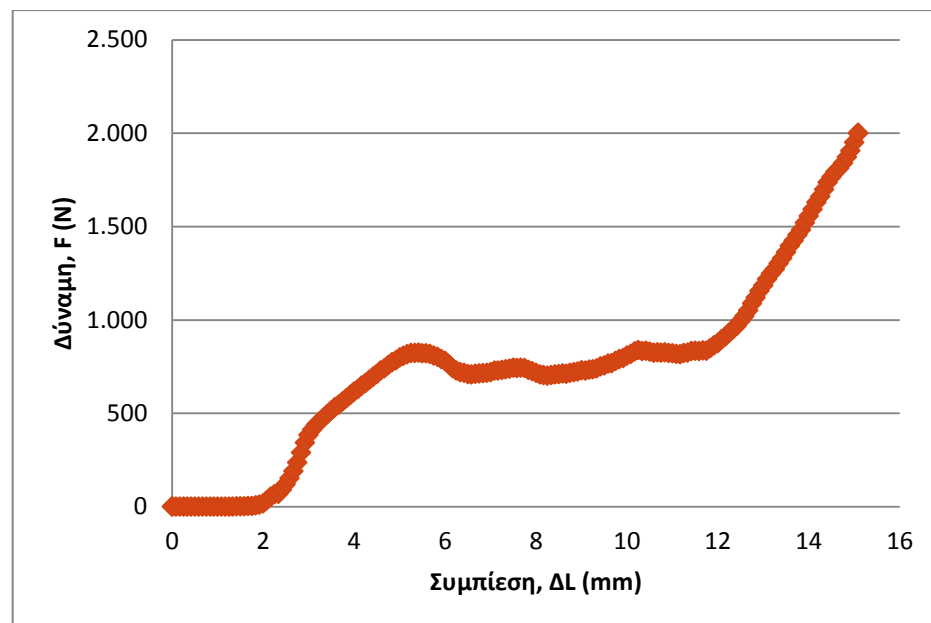
Αρχικά, για να γίνει κατανοητός ο τρόπος υπολογισμού του μέτρου ελαστικότητας θα χρησιμοποιηθεί ως παράδειγμα το δείγμα αναφοράς.

Αρχικά, τα μεγέθη που μετρήθηκαν σε όλα τα δείγματα πριν εισαχθούν στη συσκευή ήταν το ύψος, η μικρή και η μεγάλη διάμετρος και τα μεγέθη που προέκυψαν από αυτά ήταν η μέση διάμετρος και η μέση επιφάνεια (πίνακας 8)

**Πίνακας 8. Οι διαστάσεις του κάθε δείγματος και τα μεγέθη που χρειάζονται για τον προσδιορισμό της σκληρότητας**

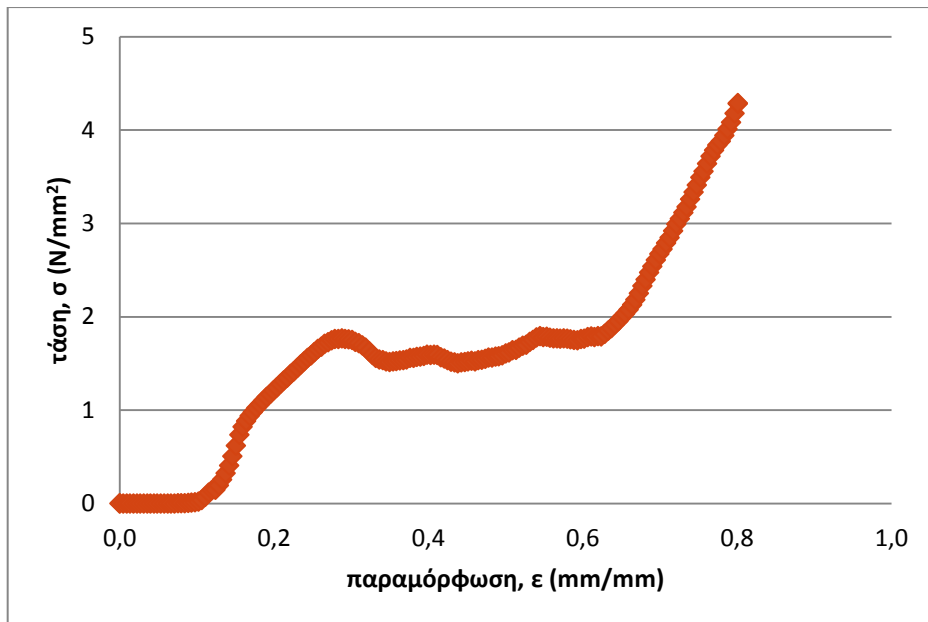
<b>Ύψος (mm) <math>L_0</math></b>	18,83
<b><math>d_0</math> μικρη διαμετρος</b>	21,64
<b><math>d_1</math> μεγάλη διάμετρος</b>	27,13
<b>Μέση διάμετρος (mm)</b>	24,39
<b>Μέση επιφάνεια A(mm<sup>2</sup>)</b>	466,78

Όταν η συσκευή πραγματοποίησε την μέτρηση, κατέγραψε τις τιμές δύναμης σε συνάρτηση με την παραμόρφωση όπως φαίνεται στο διάγραμμα 9 ενδεικτικά σε μέτρηση του δείγματος αναφοράς.



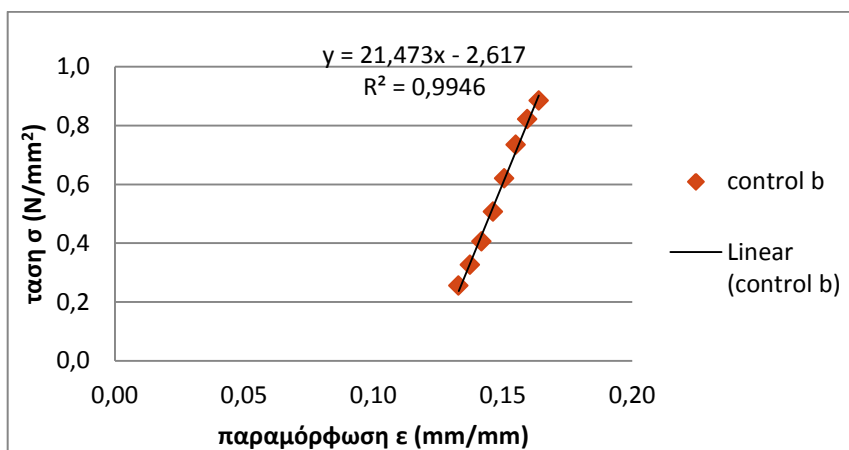
**Διάγραμμα 9. Δύναμη συναρτήσει της συμπίεσης σε δείγμα αναφοράς**

Από αυτά τα δεδομένα υπολογίστηκε η τάση και η παραμόρφωση με τις σχέσεις που αναφέρθηκαν στο θεωρητικό μέρος και δημιουργήθηκαν διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης (διάγραμμα 10) για την ίδια μέτρηση του δείγματος αναφοράς).



Διάγραμμα 10. Τάση συναρτήσει της παραμόρφωσης σε δείγμα αναφοράς

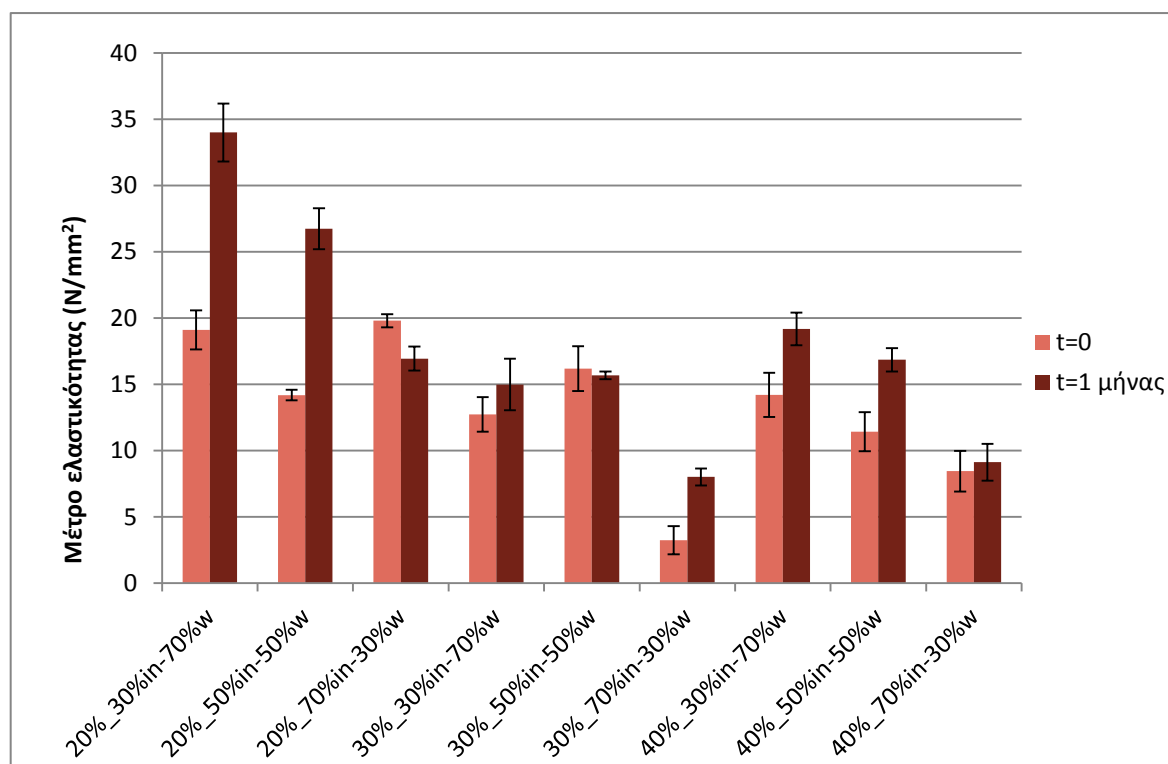
Το πρώτο γραμμικό κομμάτι που είναι σχεδόν παράλληλο με τον άξονα της παραμόρφωσης έχει σχεδόν μηδενική τάση καθώς ήταν το διάστημα που οι πλάκες προσέγγιζαν το δείγμα. Μόλις οι πλάκες ακουμπήσουν το δείγμα, αρχίζει να ασκείται δύναμη σε αυτό και η τάση αυξάνεται γραμμικά μέχρι να συμβεί η πρώτη αλλαγή κλίσης (2ο γραμμικό κομμάτι) η οποία και συμβολίζει το πρώτο σπάσιμο. Μετά από αυτό, τα πειραματικά σημεία δημιουργούν μια κατανομή που παρουσιάζει μερικές κορυφές και κάποια ελάχιστα που είναι ουσιαστικά μικρές ανομοιομορφίες στη δομή στο εσωτερικό της σοκολάτας (π.χ. φυσαλίδες που δεν απεγκλωβίστηκαν, σπανιότερα μερικές πιο χονδρόκοκκες περιοχές κ.ο.κ.). Το τελευταίο γραμμικό κομμάτι, δημιουργήθηκε όταν το δείγμα είχε παραμορφωθεί πλήρως και οι πλάκες συνέχιζαν την μέτρηση μέχρι να φτάσουν την οριακή δύναμη που είχε οριστεί στα 2000N. Συνεπώς, το μέτρο ελαστικότητας υπολογίστηκε ως η κλίση της ευθείας στο 2ο γραμμικό κομμάτι μόλις δηλαδή η τάση άρχισε να παίρνει τιμές μεγαλύτερες του μηδενός μέχρι το πρώτο σπάσιμο του δείγματος. (Διάγραμμα 11)



Διάγραμμα 11. Εύρεση μέτρου ελαστικότητας στο δείγμα αναφοράς από το γραμμικό κομμάτι σε διάγραμμα τάσης- παραμόρφωσης

Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε 3 φορές για κάθε δείγμα και το μέτρο ελαστικότητας εξήχθη ως ο μέσος όρος των τριών αποτελεσμάτων. Ενδεικτικά, στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται η δεύτερη μέτρηση του δείγματος αναφοράς (control b) στην οποία όπως φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας ήταν 21,47 N/mm<sup>2</sup>.

Οι μετρήσεις της σκληρότητας έγιναν σε 2 χρονικές περιόδους. Οι τάσεις των δειγμάτων ήταν παρόμοιες οπότε επιλέχθηκαν να αναλυθούν οι πιο πρόσφατες μετρήσεις. Ωστόσο, ενδιαφέρον παρουσιάζει η επαλήθευση του γεγονότος ότι η σκληρότητα αυξάνεται με τον καιρό (Διάγραμμα 12).

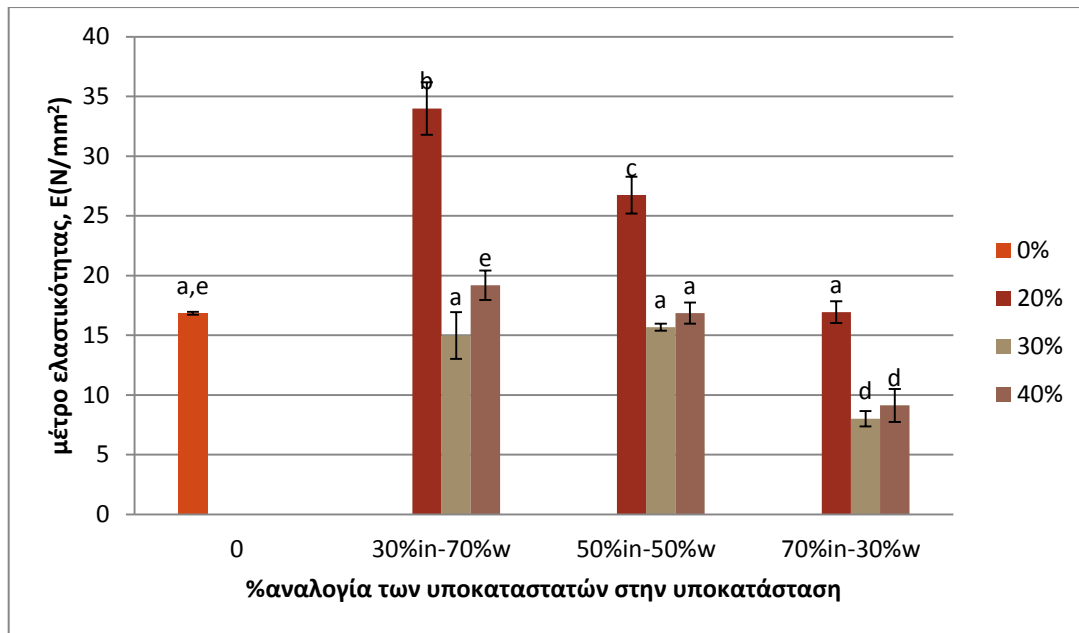


**Διάγραμμα 12. Τιμές του μέτρου ελαστικότητας για κάθε δείγμα στις δύο μετρήσεις με διαφορά 1 μήνα**

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα και αφού προηγήθηκε στατιστική ανάλυση με ANOVA, σχεδόν σε όλα τα δείγματα η σκληρότητα έχει αυξηθεί με το πέρας του χρόνου καθώς η τιμή του μέτρου ελαστικότητας, που είναι ενδεικτική και ανάλογη με την σκληρότητά του, είναι μεγαλύτερη στην πιο πρόσφατη μέτρηση. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι όσο ένα δείγμα σοκολάτας διατηρείται σε χαμηλή θερμοκρασία οι κρύσταλλοί του έχουν την τάση να μεταβαίνουν σε ολοένα και σταθερότερες μορφές δημιουργώντας πιο ισχυρούς δεσμούς στο δίκτυο της σοκολάτας (μεταβάλλεται ακόμα και το στίβαγμα των αλυσίδων των κρυστάλλων) και γι' αυτό η σοκολάτα είναι πιο δύσκολο να σπάσει.

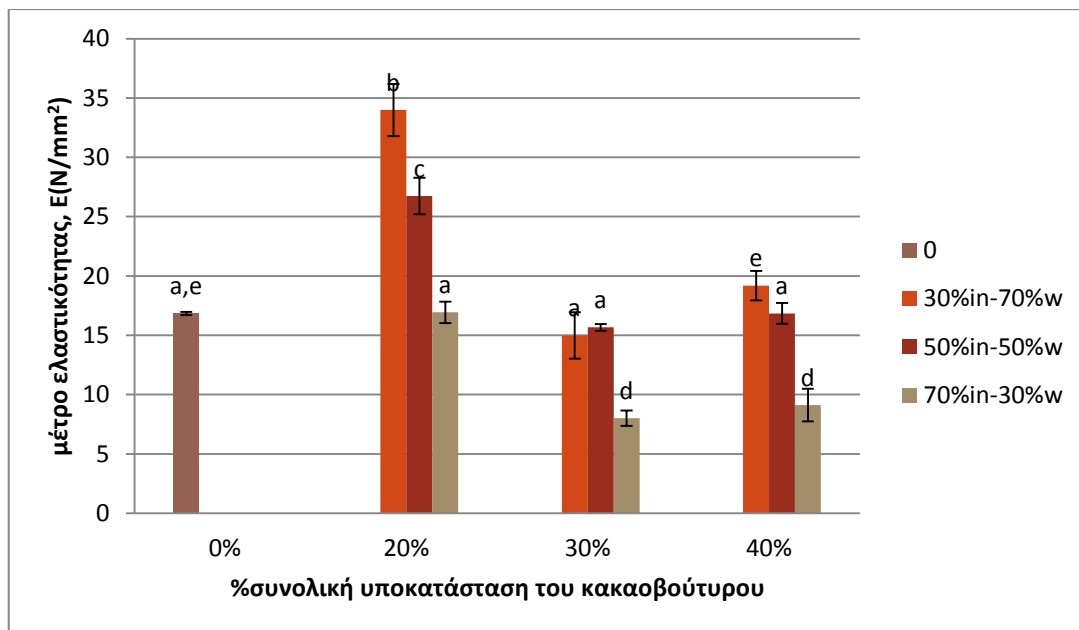
Ωστόσο, σημαντικότερη ήταν η εξαγωγή συμπερασμάτων για τον τρόπο που επηρεάζει ο τύπος και ο βαθμός της υποκατάστασης τη σκληρότητα.





**Διάγραμμα 13. Μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει την αναλογίας των υποκαταστατών**

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 13, η 20% υποκατάσταση του βουτύρου του κακάο εμφανίζει τις μεγαλύτερες τιμές ολικής σκληρότητας σε όλες τις αναλογίες υποκαταστατών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε μικρότερες τάξεις υποκατάστασης, μπορεί να σχηματιστεί ακόμα ένα αρκετά σταθερό δίκτυο λιπαρών και η σοκολάτα συνεχίζει να είναι συνεκτική και δύσκολη στο να σπάσει. Το συνεκτικό αυτό δίκτυο αν συνδυαστεί με την αύξηση των στερεών συστατικών της σοκολάτας λόγω της χρήσης των δύο υποκαταστατών σε μορφή σκόνης, δικαιολογεί το γεγονός ότι στις περισσότερες αναλογίες υποκαταστατών στην 20% υποκατάσταση η σκληρότητα είναι μεγαλύτερη από ότι στο δείγμα αναφοράς. Όσο αυξάνονται οι υποκαταστάσεις, το δίκτυο αρχίζει να καταρρέει καθώς το βούτυρο κακάο δεν είναι αρκετό ώστε να σχηματίσει ένα σταθερό δίκτυο που θα συγκρατεί όλα τα σταθερά σωματίδια. Όσο μειώνεται το βούτυρο κακάο, το σύστημα γίνεται λιγότερο συνεκτικό αλλά η σκληρότητά του συγκριτικά με αυτή του δείγματος αναφοράς δεν διαφέρει παρά σε λίγες αναλογίες υποκαταστατών. Η εξήγηση δίνεται αν μελετηθεί η δράση του κάθε υποκαταστατή.



**Διάγραμμα 14. Μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης του βουτύρου του κακάο**

Στο διάγραμμα 14, παρατηρείται ότι στις υποκαταστάσεις που είναι αυξημένη η αναλογία της whey πρωτεΐνης (50% και 70% whey), η σκληρότητα είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τις άλλες αναλογίες υποκαταστατών. Μάλιστα, εύκολα παρατηρείται ότι στην 20% υποκατάσταση που το δίκτυο του βουτύρου κακάο δεν έχει αποσταθεροποιηθεί, η whey επεμβαίνει αυξάνοντας την σκληρότητα. Στις μεγαλύτερες τάξεις υποκατάστασης (30%, 40%) που το δίκτυο αποσταθεροποιείται, οι αναλογίες που έχουν ένα ικανοποιητικό ποσοστό whey πρωτεΐνης (70% και 50%) διατηρούν το μέτρο ελαστικότητας σε τιμές κοντινές με αυτές του δείγματος αναφοράς. Αυτό το αποτέλεσμα αναμενόταν καθώς η πρωτεΐνη αυτή είναι γνωστή για την τάση της να δημιουργεί δεσμούς με τα υπόλοιπα συστατικά της σοκολάτας και να συμβάλλει με τον τρόπο της στην δημιουργία πλέγματος. Έτσι, η πρωτεΐνη ορού γάλακτος μπορεί να θεωρηθεί ένας καλός υποκαταστάτης ως προς αυτήν την ιδιότητα της σοκολάτας. Αν και η ινουλίνη έχει αναφερθεί ότι αυξάνει την σκληρότητα της σοκολάτας, παρατηρούμε ότι οι συνταγές με 70% ινουλίνη και 30% whey έχουν μειωμένο μέτρο ελαστικότητας όπου στις μεγαλύτερες τάξεις υποκατάστασης (30%, 40%) είναι μικρότερο συγκριτικά και με το δείγμα αναφοράς. Αυτό υποδεικνύει ότι η ινουλίνη γενικά δεν επεμβαίνει αρνητικά στη σκληρότητα. Έτσι, στον 20% βαθμό υποκατάστασης όταν βρίσκεται στο 70% της αναλογίας παρουσιάζει ίδια σκληρότητα με το δείγμα αναφοράς ενώ σε μεγαλύτερους βαθμούς στην ίδια αναλογία ινουλίνης η μείωση της σκληρότητας οφείλεται στην μείωση του βουτυροκακάο παρά στην ύπαρξη ινουλίνης. Στους 30% και 40% βαθμούς υποκατάστασης, στις αναλογίες όπου οι υποκαταστάτες είναι ίσοι 50% ινουλίνη- 50% whey, παρατηρούνται οι πιο κοντινές τιμές σκληρότητας ως προς το δείγμα αναφοράς και είναι η αναλογία που θα επιλεγόταν ως βέλτιστη στην παράμετρο της σκληρότητας.

## 8 Χρώμα

### 8.1 Υλικά- εξοπλισμός

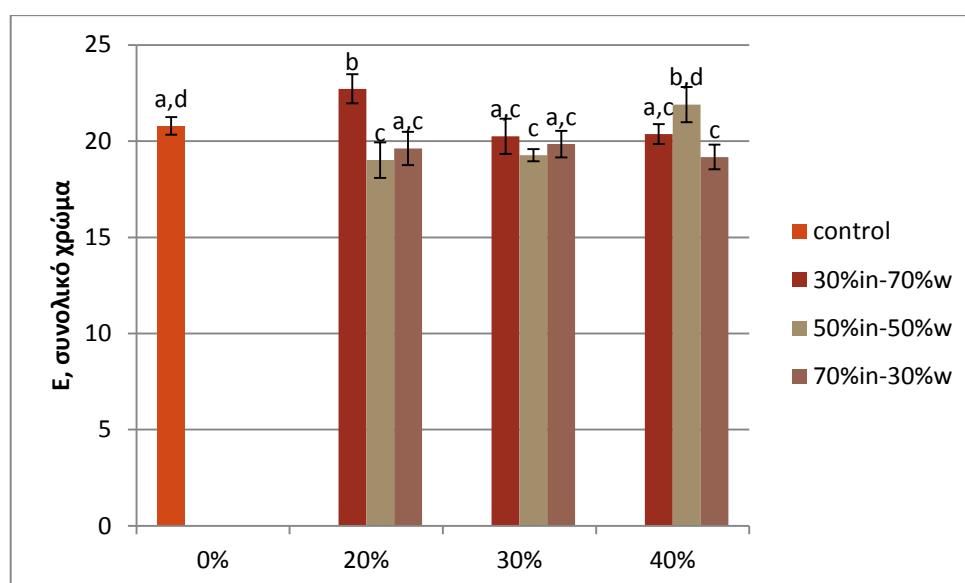
Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα δείγματα της σοκολάτας ενώ ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν το χρωματόμετρο Hunterlab

### 8.2 Διαδικασία

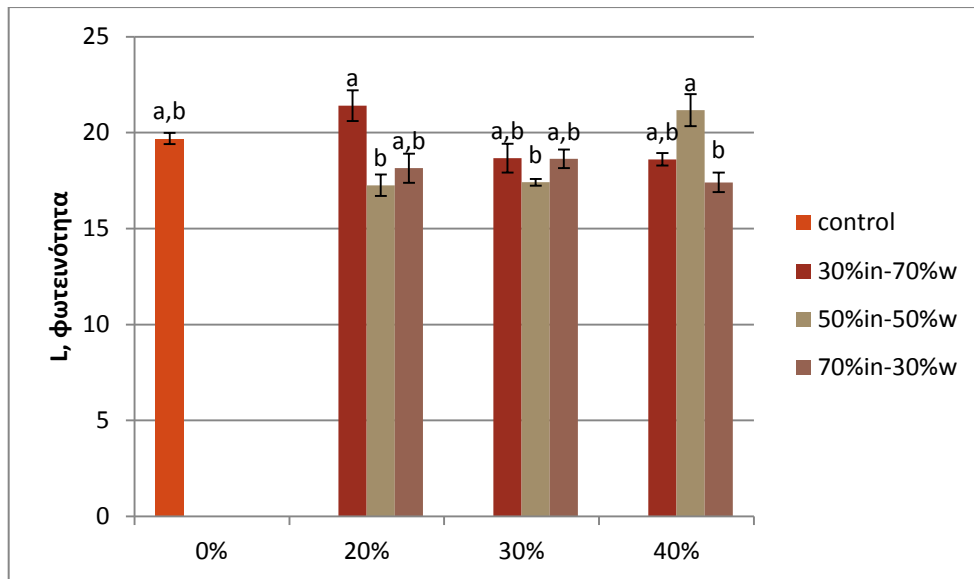
Πριν τη διεξαγωγή της μέτρησης, πραγματοποιείται βαθμονόμηση στην επιφάνεια λευκής και μαύρης πλάκας (Calibration plates). Πιέζοντας το κουμπί που είναι προσαρτημένο πάνω στη λαβή της κεφαλής μέτρησης, το χρωματόμετρο ακτινοβολεί το δείγμα τρεις φορές και το αποτέλεσμα (οι τρεις παράμετροι του χρώματος L, a, b) αναγράφεται αυτομάτως στην οθόνη, ως μέση τιμή των τριών μετρήσεων μαζί με τα σφάλματά τους. Οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν 4 φορές για το κάθε δείγμα σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειάς του ώστε οι τιμές να είναι αντιπροσωπευτικές.

### 8.3 Συμπεράσματα - Αποτελέσματα

Το χρώμα μετρήθηκε για όλα τα δείγματα και τα αποτελέσματα ομαδοποιήθηκαν και χαρακτηρίστηκαν στατιστικά. Στόχος της μέτρησης ήταν η εύρεση της επίδρασης των υποκαταστατών στο χρώμα της σοκολάτας. Το χρώμα ενός τροφίμου είναι πολλές φορές ενδεικτικό της ποιότητας του ενώ οδηγεί τον καταναλωτή σε συμπεράσματα για το προϊόν πριν καν ακόμα το γευτεί. Στη σοκολάτα συμβαίνει το δεύτερο. Συγκεκριμένα, το πόσο σκούρο είναι το χρώμα της οδηγεί τον καταναλωτή σε συμπεράσματα για την περιεκτικότητά της σε κακάο ενώ αν η σοκολάτα είναι αρκετά ανοιχτόχρωμη ο μέσος καταναλωτής τείνει να συμπεράνει ότι περιέχει περισσότερο γάλα. Συνεπώς, ήταν σημαντικό να βρεθεί αν η υποκατάσταση είχε σημαντική επιρροή στο χρώμα (E, Διάγραμμα 15) και στην φωτεινότητα (L\*, διάγραμμα 16).



Διάγραμμα 15 Το συνολικό χρώμα της σοκολάτας συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης για κάθε αναλογία υποκαταστατών



**Διάγραμμα 16 Η φωτεινότητα της σοκολάτας συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης για κάθε αναλογία υποκαταστατών**

Σε σοκολάτες που η ινουλίνη είχε χρησιμοποιηθεί για υποκατάσταση της ζάχαρης, είχε βρεθεί να «σκουραίνει» τη σοκολάτα ενώ για την whey protein δεν υπήρχαν δεδομένα. Ωστόσο, ο συνδυασμός της δράσης τους δεν έχει μελετηθεί πόσο μάλλον όταν χρησιμοποιούνται ως υποκαταστάτες των λιπαρών. Αν παρατηρηθεί το συνολικό χρώμα, φαίνεται ότι τα δείγματα όταν διαφέρουν, έχουν μικρές αποκλίσεις μεταξύ τους οι οποίες δεν φαίνονται να οφείλονται σε κάποια κοινή παράμετρο (π.χ στο βαθμό υποκατάστασης ή στην αυξημένη αναλογία κάποιου υποκαταστάτη). Εξαιτίας αυτού, κρίθηκε απαραίτητη η εξέταση της παραμέτρου L που εκφράζει την φωτεινότητα και είναι ουσιαστικά η παράμετρος που θα έπρεπε να παρουσιάζει πιθανές διαφορές. Από τη μελέτη της L, παρατηρήθηκε ότι η φωτεινότητα όλων των δειγμάτων δεν διαφέρει σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς σε κανένα από τα δείγματα. Αυτά τα αποτελέσματα, συμφωνούν με τα παρατηρούμενα χρώματα κατά την πειραματική διαδικασία και επιβεβαιώνονται και από τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών ελέγχων που ακολουθούν, ότι δηλαδή τα χρώματα δεν διαφέρουν στα υποκατεστημένα δείγματα συγκριτικά με το δείγμα αναφοράς.

## 9 Τα σημεία τήξης της σοκολάτας- Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης είναι μία γρήγορη μέθοδος για την ανάλυση των θερμικών ιδιοτήτων διαφόρων προϊόντων η οποία εφαρμόζεται σε προϊόντα τα οποία περιέχουν είτε μικρή είτε μεγάλη υγρασία. Απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος.

### 9.1 Υλικά - Εξοπλισμός

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Τα δείγματα σοκολάτας

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν:

- Η συσκευή DSC (Perkin Elmer DSC 6, CT, USA)
- Ζυγός ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)
- DSC δειγματοφορέας της Perkin Elmer
- Μαχαίρι



Εικόνα 14. Η συσκευή Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης

## 9.2 Διαδικασία

Το θερμοκρασιακό προφίλ της σοκολάτας περιγράφηκε χρησιμοποιώντας την Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης. Η ανάγκη να υποστεί η σοκολάτα αυτήν την μέθοδο καθώς και η αρχή της μεθόδου έχουν περιγραφεί ήδη στο θεωρητικό μέρος. Τα πειράματα DSC έλαβαν χώρα στην ειδική συσκευή (Perkin Elmer DSC 6, CT, USA), η οποία χρησιμοποιεί λογισμικό Pyris 6 (Software, Perkin Elmer) και φαίνεται στην εικόνα 10. Η επιφάνεια του εκάστοτε δείγματος σοκολάτας ξύστηκε με μαχαίρι και περίπου 45 mg σοκολάτας, τόσα ώστε να γεμίζουν οι δειγματοφορείς, μετρήθηκαν για να εισαχθούν στα ειδικά κύπελλα αλουμινίου. Τα δείγματα σφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν στη συσκευή DSC ενώ ένας κενός, σφραγισμένος δειγματοφορέας χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς. Για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας χρησιμοποιήθηκε αέριο άζωτο, με παροχή 20 L/min. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε θερμοκρασιακό πρόγραμμα, που αρχικά διατηρήθηκαν για 1 λεπτό στους 0°C και έπειτα θερμάνθηκαν με ρυθμό 5°C/min από τους 0°C μέχρι τους 55°C. Η θερμοκρασία έναρξης, (T-onset), η θερμοκρασία της μέγιστης κορυφής (T-peak), το πλάτος της κορυφής στο μισό ύψος (Twidth) και η ενθαλπία της τήξης (DHmelt) υπολογίστηκαν αυτόματα μετά την ενσωμάτωσή τους στο λογισμικό. Ωστόσο, η θερμοκρασία τήξης και κυρίως η επίδραση του βαθμού και του τύπου υποκατάστασης σε αυτή ενδιέφεραν την παρούσα μελέτη. Η μετρήσεις για κάθε δείγμα έγιναν 3 φορές.

## 9.3 Συμπεράσματα - Αποτελέσματα

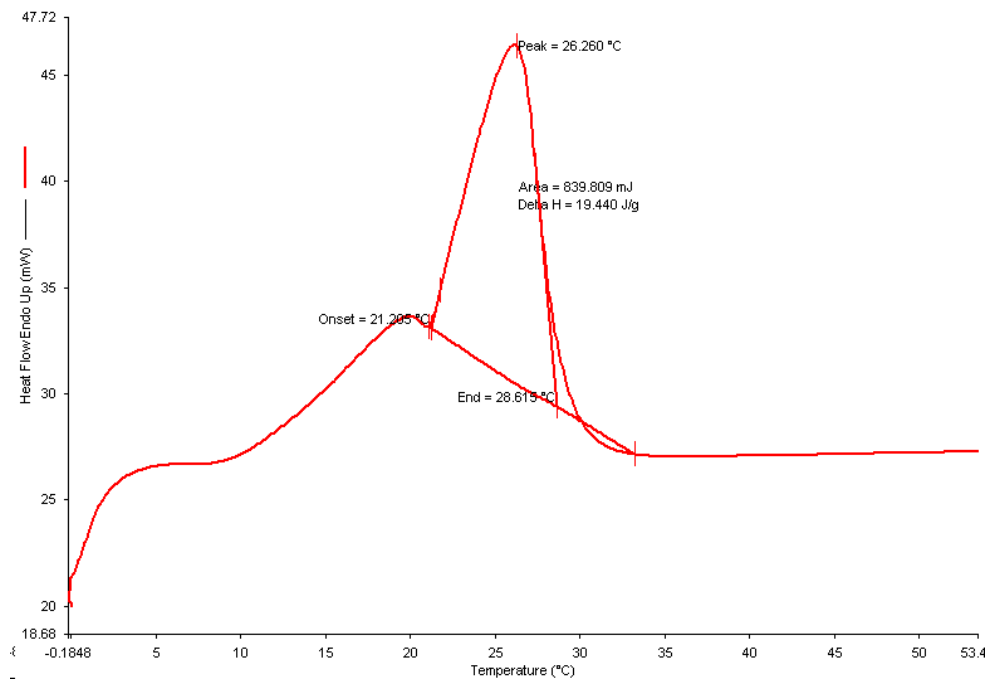
Τα σημεία τήξης του κάθε δείγματος προέκυψαν ως ο μέσος όρος των τριών μετρήσεων. Τα διαγράμματα που κατασκευάζονταν από το λογισμικό Pyris ήταν της μορφής που φαίνεται στο διάγραμμα 17.



Διάγραμμα 17. Διάγραμμα DSC (ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος) σε δείγμα αναφοράς

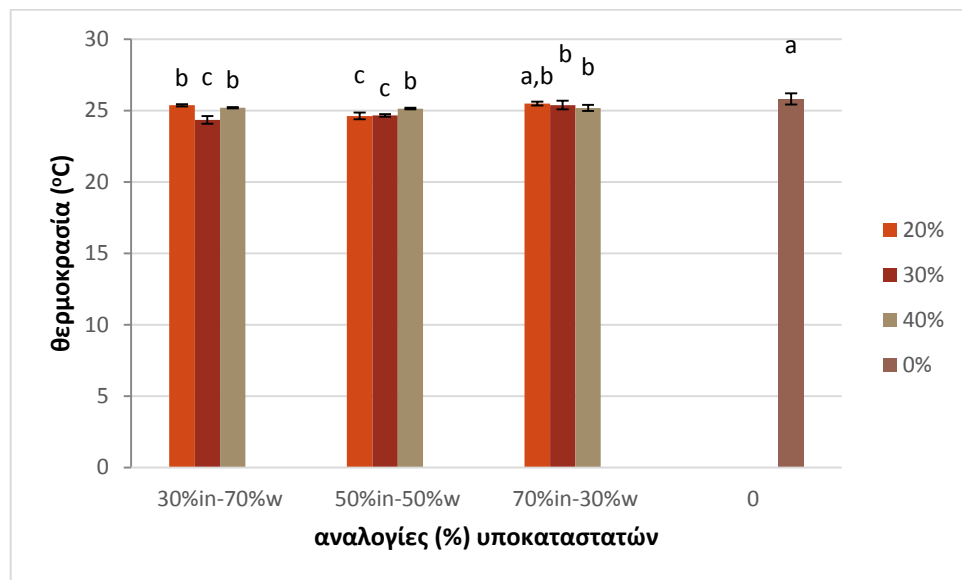
Ενδεικτικά, το Διάγραμμα 17 εισάγεται ως ένα τυπικό διάγραμμα DSC και ήταν η μία από τις μετρήσεις για το δείγμα αναφοράς. Επιπλέον, το πρόγραμμα δίνει την δυνατότητα αυτόματου υπολογισμού των κυρίων παραμέτρων που συνιστούν το

Θερμοκρασιακό προφίλ του εκάστοτε δείγματος (εικόνα 11 για την ίδια μέτρηση του δείγματος αναφοράς).



Εικόνα 15. Αυτόματα εξαγόμενη εικόνα από το λογισμικό Pyris για τον υπολογισμό των κυρίων παραμέτρων

Ωστόσο, ο υπολογισμός του σημείου τήξης που ενδιέφερε την συγκεκριμένη έρευνα, έγινε με ακρίβεια με τη βοήθεια του προγράμματος Excel και τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων φαίνονται στο Διάγραμμα 18.



Διάγραμμα 18. Τα σημεία τήξης των δειγμάτων συναρτήσει της αναλογίας (%) των υποκαταστατών

Τα σημεία τήξης των δειγμάτων ανήκουν στο θερμοκρασιακό εύρος 24,3-25,8 °C. Πρέπει να αναφερθεί ότι η θερμοκρασίες στις οποίες τα δείγματα αρχίσουν να λιώνουν υποδηλώνουν ότι οι σοκολάτες δεν έχουν μορφοποιηθεί με κατάλληλο τρόπο ώστε οι κρύσταλλοι του βουτυροκακάο να είναι στην σταθερή μορφή V ή VI αλλά είναι στην μορφή III όπου υπάρχουν ανάμεικτοι κρύσταλλοι β'. Αυτό συνέβη

επειδή η διαδικασία της μορφοποίησης πρέπει να λάβει χώρα σε πολύ αυστηρά διαμορφωμένες συνθήκες που ήταν αδύνατο να τηρηθούν στο εργαστήριο ΣΑΔ. Ωστόσο, η διαδικασία έγινε με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει επαναληψιμότητα και ανεξαρτήτως αν τα σημεία τήξης των δειγμάτων είναι χαμηλά, (ειδικά αν αναφερόμαστε σε σοκολάτες εμπορικής προέλευσης) μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα ως προς το αν η υποκατάσταση τα επηρέασε. Λόγω του ότι τα άκρα του θερμοκρασιακού εύρους που ανήκουν τα σημεία τήξης των δειγμάτων απέχουν 1,5 °C είναι προφανές ότι οι πιθανές αλλαγές δεν θα είναι πρακτικά σημαντικές. Αν μελετηθεί το διάγραμμα διεξοδικά, παρατηρείται ότι ο βαθμός υποκατάστασης δεν φαίνεται να έχει προσδώσει κάποια τάση αύξησης ή μείωσης των σημείων τήξης. Συγκεκριμένα, για την αναλογία 70% ινουλίνη- 30% whey πρωτεΐνη τα σημεία τήξης κρίθηκαν στατιστικά ίσα για όλους τους βαθμούς ενώ στις άλλες δύο αναλογίες υποκαταστατών ανά 2 οι βαθμοί κρίνονται να μην έχουν σημαντικές διαφορές με τον βαθμό που διαφέρει στην κάθε περίπτωση να είναι η 30% και 40% υποκατάσταση. Αν μελετηθεί η αναλογία υποκαταστατών, στα δείγματα που έχει γίνει υποκατάσταση του βουτύρου του κακάο κατά 40% δεν εμφανίζονται διαφορές στα σημεία τήξης και μάλιστα έπειτα από στατιστική μελέτη όλα χαρακτηρίστηκαν ίσα. Στους 20% και 30% βαθμούς υποκατάστασης παρατηρείται διαφορά στην αναλογία 50% ινουλίνη-50% whey protein και 70% ινουλίνη- 30% whey protein αντίστοιχα για τον κάθε βαθμό ενώ οι άλλες δύο αναλογίες υποκαταστατών του κάθε βαθμού δεν παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές. Αυτό δεν οδηγεί σε κάποιο συμπέρασμα ως προς την επήρεια της αναλογίας του κάθε υποκαταστάτη στο σημείο τήξης. Συνοπτικά, εξάγεται το συμπέρασμα ότι δεν υπάρχει συγκεκριμένος υποκαταστάτης που επηρεάζει το σημείο τήξης γεγονός αναμενόμενο δεδομένου ότι στη σοκολάτα με υποκατάσταση ή όχι, το συστατικό με τα χαμηλότερα σημεία τήξης, που θα ορίσει ουσιαστικά την θερμοκρασία που το δείγμα θα ξεκινήσει να λιώνει, είναι το βούτυρο του κακάο. Για τον βαθμό υποκατάστασης επίσης δεν υπάρχουν ιδιαίτερα σχόλια εκτός του γεγονότος ότι αν συγκριθούν τα σημεία τήξης όλων των υποκατεστημένων δειγμάτων με το δείγμα αναφοράς παρατηρείται γενικά μία μικρή πτώση του σημείου τήξης.



## 10 Υπολογισμός θερμιδικής αξίας

Η θερμιδική αξία των δειγμάτων δεν προσδιορίστηκε πειραματικά αλλά υπολογιστικά. Βρέθηκαν συγκεκριμένα οι θερμίδες του κάθε συστατικού ανά γραμμάριο και έγινε η αναγωγή ανά 100 g σοκολάτας σύμφωνα με την εκάστοτε συνταγή. Ακολουθούν πίνακες με τα δεδομένα που χρειάστηκαν αλλά και τα αποτελέσματα που βρέθηκαν.

### 10.1 Συμπεράσματα - Αποτελέσματα

Η θερμιδική αξία του κάθε συστατικού και η αναγωγή των θερμίδων στα 100g σοκολάτας δεδομένης της συνταγής που ακολουθήθηκε αναγράφονται στον πίνακα 9.

Πίνακας 9. Θερμιδική αξία του κάθε συστατικού και η αναγωγή τους στα 100g δείγματος αναφοράς

Συστατικά	Θερμιδική αξία (kcal/g)	Αναλογίες στην παραδοσιακή συνταγή g /100g	Θερμιδική αξία (kcal) συστατικών ανά 100g σοκολάτας
Κακαόμαζα	6,4	17,5	112
Βούτυρο του κακάο	8,84	20	176,8
Ζάχαρη	3,87	38,35	148,41
Σκόνη γάλακτος (skimmed)	3,57	23,55	84,07
Ινουλίνη	2,5	0	0
Πρωτεΐνη ορού γάλακτος	3,7	0	0
Λεκιθίνη	6	0,3	1,8
Βανίλια	2,88	0,08	0,23
Σύνολο	-	-	<b>523,32</b>

Όπως φαίνεται οι συνολικές θερμίδες του δείγματος αναφοράς υπολογίστηκαν 523 kcal για 100 g σοκολάτας γάλακτος. Με ίδιο τρόπο υπολογίζονται και οι θερμίδες των υποκατεστημένων δειγμάτων και η μείωση της θερμιδικής αξίας που προκύπτει από τη υποκατάσταση (πίνακας 10 και 11)

Πίνακας 10. Υπολογισμός συνολικής θερμιδικής αξίας των υποκατεστημένων δειγμάτων και του ποσοστού μείωσής της σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς

Βαθμός συνολικής υποκατάστασης λιπαρών	Αναλογία υποκαταστατών ινουλίνη : whey protein	Θερμίδες (kcal) ανά 100g σοκολάτας	Ποσοστό μείωσης θερμιδικής αξίας
0 (δείγμα αναφοράς)	-	523,32	-
20%	30:70	501,32	<b>4,20%</b>
20%	50:50	500,36	<b>4,39%</b>
20%	70:30	499,40	<b>4,57%</b>
30%	30:70	490,32	<b>6,31%</b>
30%	50:50	488,88	<b>6,58%</b>
30%	70:30	487,44	<b>6,86%</b>

**Πίνακας 11. Συνέχεια πίνακα 10 υπολογισμός συνολικής θερμιδικής αξίας των υποκατεστημένων δειγμάτων και του ποσοστού μείωσής της σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς**

Βαθμός συνολικής υποκατάστασης λιπαρών	Αναλογία υποκαταστατών ινουλίνη : whey protein	Θερμίδες (kcal) ανά 100g σοκολάτας	Ποσοστό μείωσης θερμιδικής αξίας
40%	30:70	479,32	8,41%
40%	50:50	477,40	8,77%
40%	70:30	475,48	9,14%

Όπως αναμένεται, όσο αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης, τόσο μειώνεται η θερμιδική αξία λόγω του ότι και η ινουλίνη και η whey protein έχουν μικρότερη θερμιδική αξία από το βούτυρο του κακάο. Μάλιστα, επειδή η ινουλίνη έχει ακόμα λιγότερες θερμίδες, όσο αυξάνεται η αναλογία της στην υποκατάσταση τόσο πιο φτωχό είναι το δείγμα σε θερμίδες. Έτσι, η μέγιστη μείωση θερμίδων στη σοκολάτα γάλακτος είναι της τάξης του 9% ή αλλιώς των  $\approx 50$  kcal/100g και παρατηρείται στο δείγμα με 40% υποκατάσταση του βουτύρου του κακάο και αναλογία υποκαταστατών 70% ινουλίνη- 30% whey protein.

Σημειώνεται ότι η συνταγή που έχει επιλεγεί σε αυτή τη μελέτη έχει το μικρότερο δυνατόν ποσοστό βούτυρο του κακάο (20%) συγκριτικά με σοκολάτες του εμπορίου που μπορούν να φτάσουν τα 40% λιπαρά. Δεδομένου μάλιστα ότι αυτό είναι το συστατικό που είναι πιο πλούσιο σε θερμίδες στη σοκολάτα, μια αντίστοιχης τάξης μείωση σε μία σοκολάτα πιο πλούσια σε λιπαρά θα επέφερε μια πιο μεγάλη πτώση θερμίδων.

## **11 Η επίδραση των γαλακτωματοποιητών στη ρεολογία της σοκολάτας – Βελτιστοποίηση της ρεολογίας δείγματος με μέγιστη υποκατάσταση**

Η επίδραση των γαλακτωματοποιητών στη σοκολάτα αρχικά μετρήθηκε για την σοκολάτα αναφοράς στην οποία δεν είχε γίνει υποκατάσταση των λιπαρών για να βρεθεί η ιδανική περιεκτικότητα σε λεκιθίνη και PGPR. Έπειτα, οι ίδιες περιεκτικότητες στα παραπάνω συστατικά διατηρήθηκαν και στις συνταγές των δειγμάτων με υποκατάσταση λιπαρών ώστε να βρεθεί πώς η υποκατάσταση επηρεάζει την ρεολογία. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι η ρεολογία μεταβαλλόταν τόσο πολύ στα δείγματα με μεγάλες υποκαταστάσεις λιπαρών, που πλέον δεν μπορούσαν να θεωρηθούν σοκολάτες. Έτσι κρίθηκε απαραίτητη η μελέτη της επίδρασης δύο ειδών λεκιθίνης και PGPR σε δείγματα αναφοράς αλλά και σε αυτά με την μέγιστη υποκατάσταση που επετεύχθη.

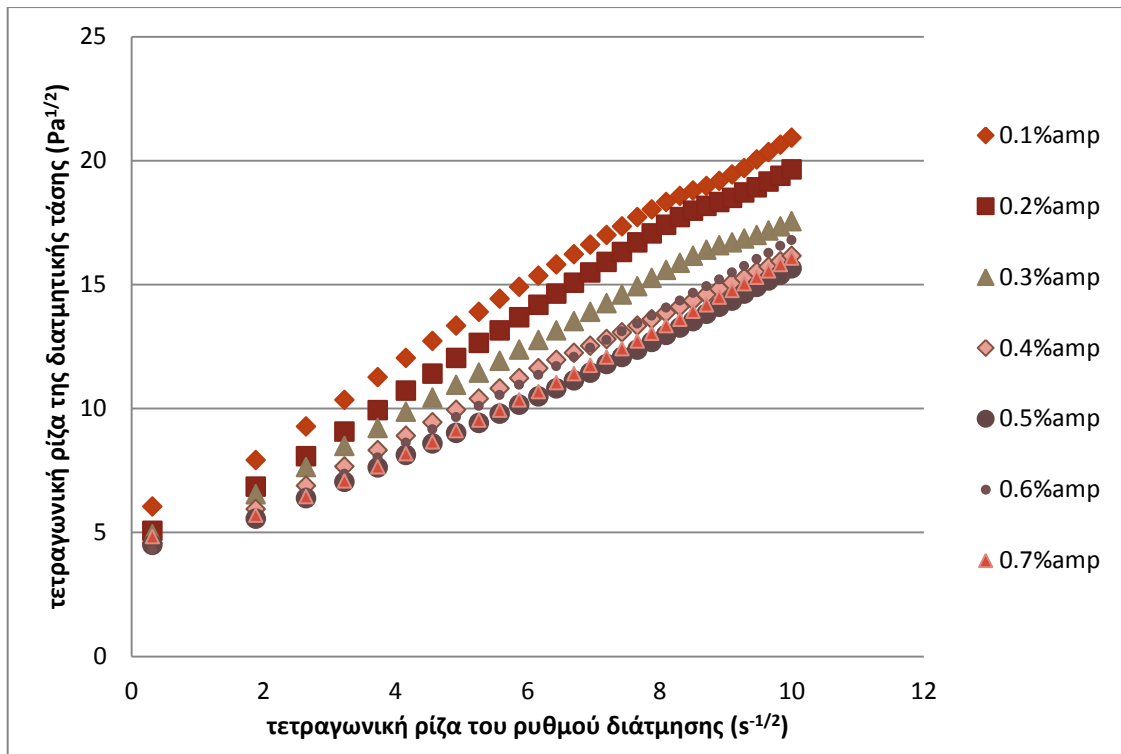
Αν και η μέτρηση της ρεολογίας είχε σκοπό την εύρεση της επίδρασης διαφορετικών γαλακτωματοποιητών στην ρεολογία της σοκολάτας, ο εξοπλισμός και η διαδικασία που χρειάστηκε έχει ήδη περιγραφεί στο κεφάλαιο της ρεολογίας των υποκατεστημένων δειγμάτων σοκολάτας (Πειραματικό μέρος, παράγραφος 6 ) ενώ τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν διέφεραν μόνο ως προς τους καινούργιους γαλακτωματοποιητές των οποίων η δράση ελέγχθηκε:

- Φωσφολιπίδια του αμμωνίου Palsgaard @AMP 4455
- Palsgaard @PGPR 4150

### **11.1 Συμπεράσματα – Αποτελέσματα**

#### **11.1.1 Μελέτη του AMP σε δείγματα αναφοράς- Σύγκριση με τη συμβατική λεκιθίνη**

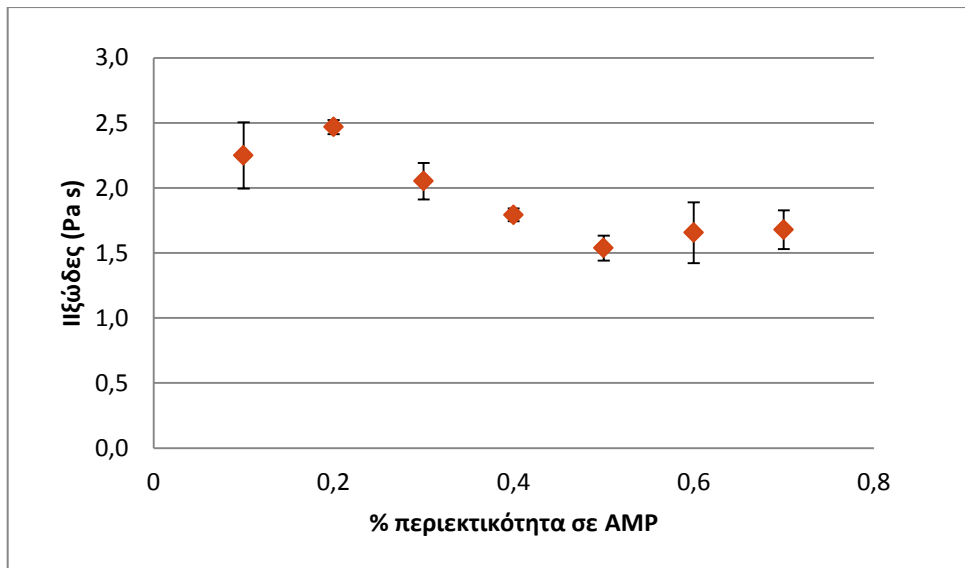
Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση της περιεκτικότητας σε φωσφολιπίδια του αμμωνίου (AMP) δειγμάτων αναφοράς και δημιουργήθηκαν διαγράμματα της τετραγωνικής ρίζας της διατμητικής τάσης συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του ρυθμού διάτμησης με σκοπό την εύρεση του ιξώδους και της τάσης διαρροής (yield stress) αλλά και για επαλήθευση του γεγονότος ότι και με αυτόν τον γαλακτωματοποιητή οι σοκολάτες θα προσαρμόζουν ρεολογικά στο μοντέλο του Casson (Διάγραμμα 19).



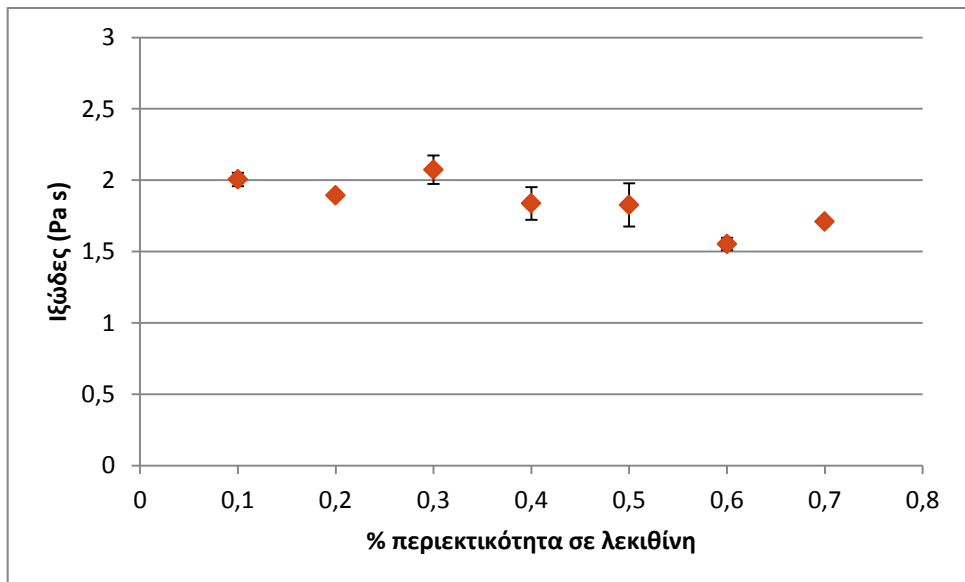
Διάγραμμα 19. Προσαρμογή των δειγμάτων αναφοράς με διαφορετικές περιεκτικότητες σε AMP στο μοντέλο του Casson

Όπως φαίνεται όλα τα δείγματα με τις ποικίλες περιεκτικότητες σε AMP προσαρμόζουν γραμμικά στο μοντέλο του Casson. Αυτό ήταν αναμενόμενο δεδομένου ότι το AMP ήταν ένας γαλακτωματοποιητής πιο ισχυρός από την λεκιθίνη, που ενδείκνυται για δείγματα με πολύ μικρή περιεκτικότητα σε βούτυρο του κακάο οπότε δεδομένα σε ένα δείγμα αναφοράς η δράση του θα είναι επιτυχημένη.

Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος, το AMP παρουσιάζει μια ιδιαιτερότητα συγκριτικά με τη λεκιθίνη. Αυξανόμενης της περιεκτικότητας του δείγματος σε AMP, το ιξώδες θα αποκτήσει μία ελάχιστη τιμή η οποία θα μένει σταθερή για τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες. Όταν χρησιμοποιηθεί η λεκιθίνη ως γαλακτωματοποιητής, σε συγκεκριμένη περιεκτικότητά της στο δείγμα, το ιξώδες θα αποκτήσει την μικρότερη τιμή ενώ για μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε λεκιθίνη το ιξώδες θα αρχίσει να αυξάνεται και πάλι και η δράση της θα μειώνεται.



**Διάγραμμα 20.** Το ιξώδες δείγματος αναφοράς συναρτήσει της περιεκτικότητας σε AMP

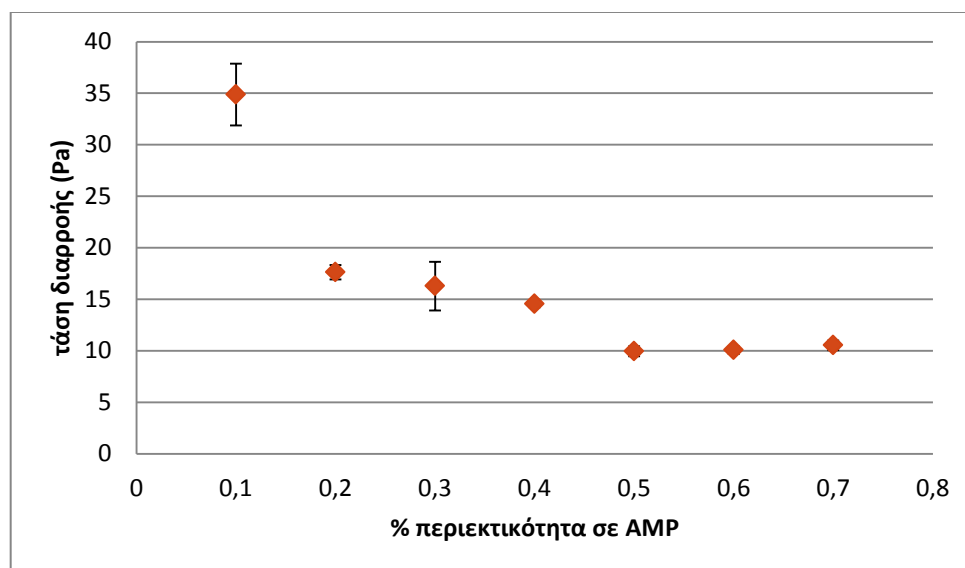


**Διάγραμμα 21.** Το ιξώδες δείγματος αναφοράς συναρτήσει της περιεκτικότητας σε λεκιθίνη

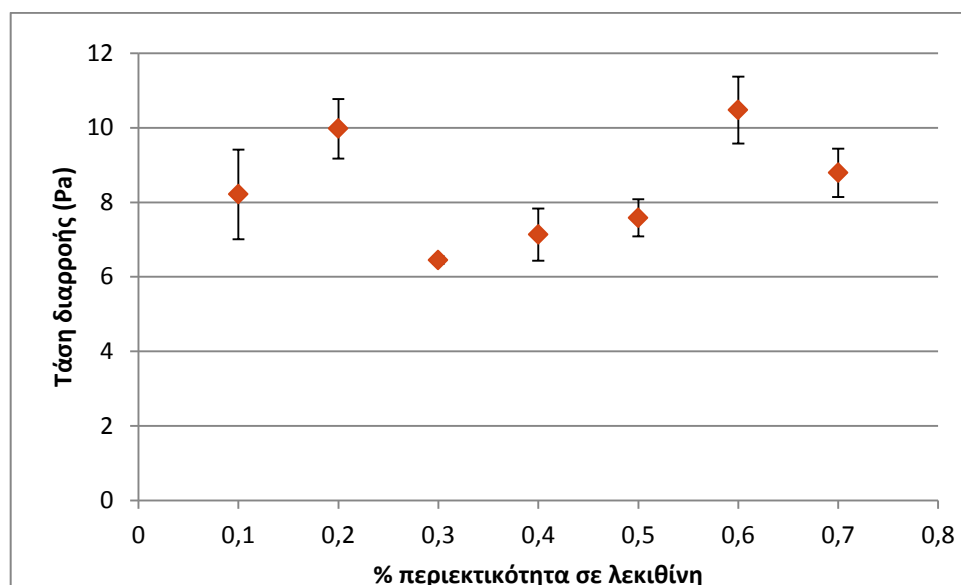
Είναι προφανές από τα διαγράμματα ότι το AMP είναι ένας καλύτερος γαλακτωματοποιητής. Το ελάχιστο ιξώδες του δείγματος αναφοράς εξασφαλίζεται για 0,5% περιεκτικότητα σε AMP αλλά 0,6% σε λεκιθίνη. Το ιξώδες παραμένει σταθερό για περιεκτικότητες AMP μεγαλύτερες του 0,5% και για περιεκτικότητες σε λεκιθίνη μεγαλύτερες του 0,6% αν και η λεκιθίνη αναμενόταν από την βιβλιογραφία να αυξάνει το ιξώδες σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 0,6%. Τέλος, η ομαλότητα στην τάση που παρουσιάζουν τα σημεία στο Διάγραμμα 20 αποδεικνύουν ότι σαν γαλακτωματοποιητής, το AMP παρουσιάζει μια σταθερότητα που η λεκιθίνη δεν την διαθέτει (συνεχείς αυξομειώσεις στο Διάγραμμα 21).

Μία άλλη σημαντική παράμετρος που πρέπει να μελετηθεί για να έχει αξιολογηθεί πλήρως η δράση των δύο γαλακτωματοποιητών είναι η τάση διαρροής. Η λεκιθίνη είναι γνωστό ότι δεν επεμβαίνει σχεδόν καθόλου στην τάση διαρροής της σοκολάτας και για αυτό πρέπει σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις να χρησιμοποιείται

μαζί με το PGPR που επεμβαίνει κυρίως στην τάση διαρροής. Αντίθετα, το AMP μειώνει και το ιξώδες αλλά και την τάση διαρροής και συνήθως μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο του.



Διάγραμμα 22. Η τάση διαρροής δείγματος αναφοράς συναρτήσει της περιεκτικότητας σε AMP



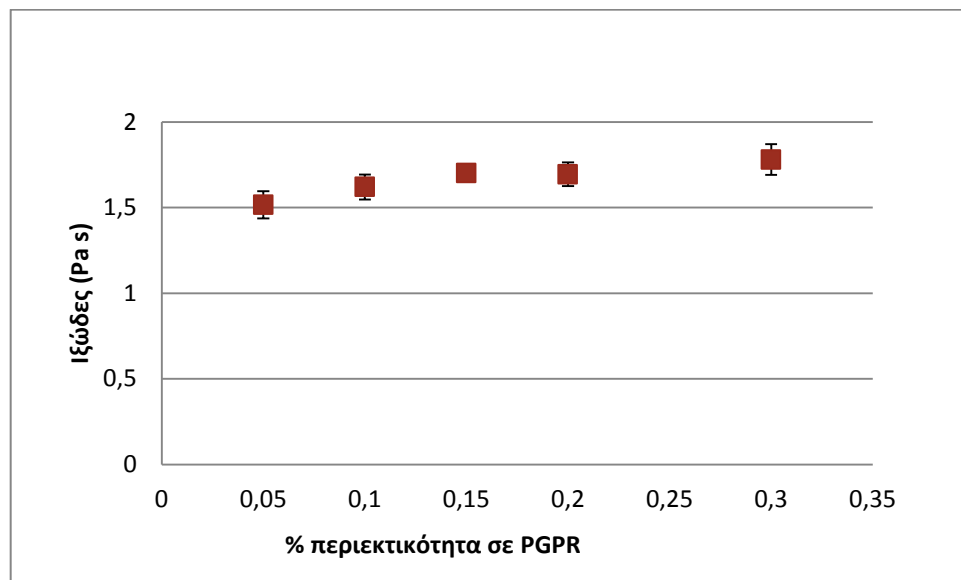
Διάγραμμα 23. Η τάση διαρροής δείγματος αναφοράς συναρτήσει της περιεκτικότητας σε λεκιθίνη

Όπως φαίνεται στην περίπτωση του AMP (Διάγραμμα 22) η τάση διαρροής έχει μία σαφή πτωτική τάση αυξανόμενου του γαλακτωματοποιητή ενώ στην περίπτωση της λεκιθίνης (Διάγραμμα 23) δεν συμβαίνει αυτό και η συγκεκριμένη παράμετρος μεταβάλλεται αόριστα χωρίς να φαίνεται ότι επηρεάζεται από την περιεκτικότητα της λεκιθίνης.

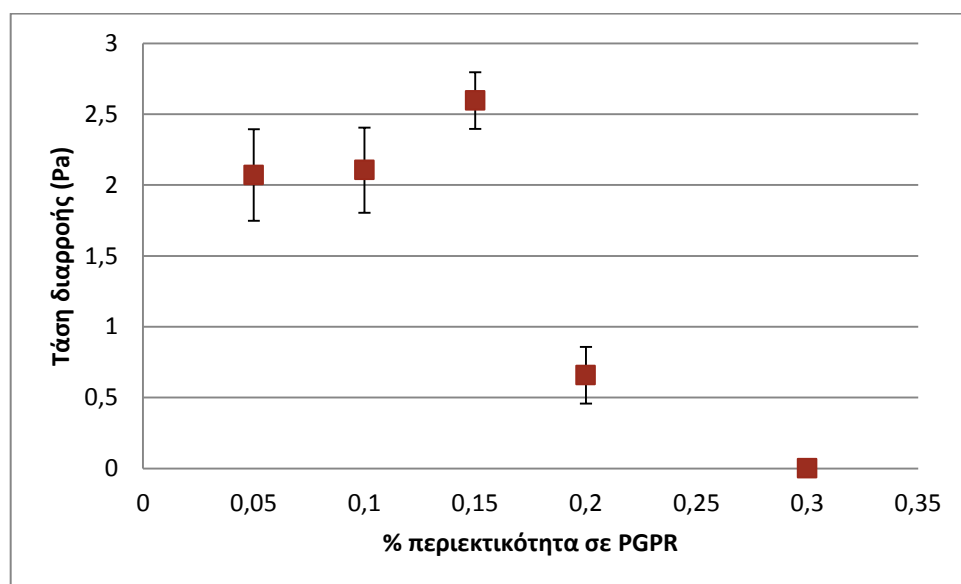
Σημειώνεται ότι στα παραπάνω δείγματα αναφοράς δεν εισήχθη καθόλου PGPR για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων και ότι το εύρος των περιεκτικότητων που εξετάστηκαν για το AMP και τη λεκιθίνη (0,1%-0,7%) αποτελούν τις συμβατικές περιεκτικότητες που χρησιμοποιούνται στις σοκολάτες.

### 11.1.2 Μελέτη της δράσης του PGPR

Τα πολυγλυκερίδια διεστεροποιημένου ρικινελαϊκού (PGPR) δεν χρειάστηκε να μελετηθούν τόσο διεξοδικά όσο το AMP καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί χρησιμοποιούνται μόνο σε συνδυασμό με των διαφόρων ειδών λεκιθίνες. Ακολουθούν τα διαγράμματα ιξώδους- περιεκτικότητας PGPR και τάσης διαρροής- περιεκτικότητας PGPR για την αξιολόγηση του PGPR.



Διάγραμμα 24. Το ιξώδες δείγματος αναφοράς συναρτήσει της % περιεκτικότητας σε PGPR



Διάγραμμα 25. Η τάση διαρροής δείγματος αναφοράς συναρτήσει της % περιεκτικότητας σε PGPR

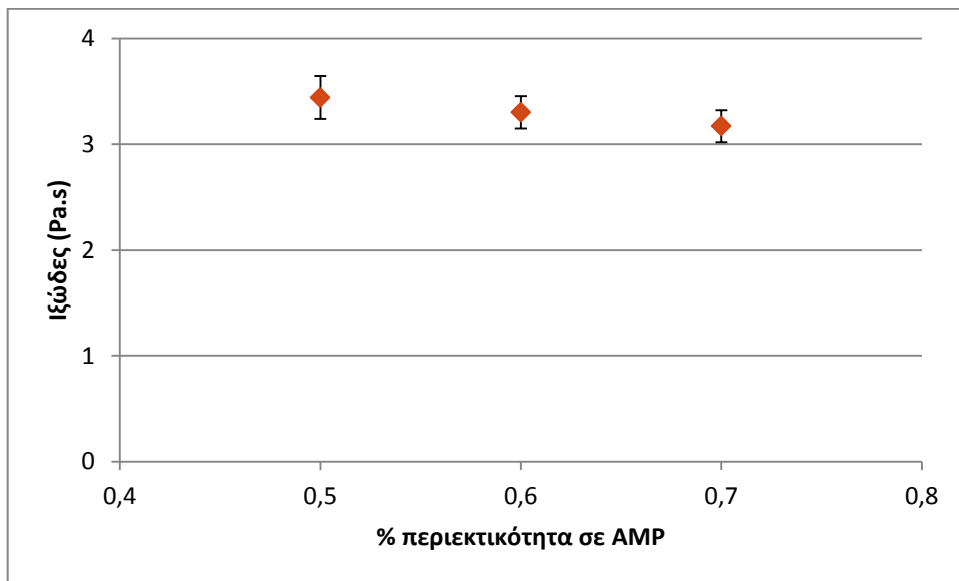
Όπως είναι προφανές από τα διαγράμματα 24 και 25 ,το PGPR μειώνει την τάση διαρροής του δείγματος ενώ δεν επεμβαίνει σχεδόν καθόλου στο ιξώδες που παραμένει σχεδόν σταθερό.

Σημειώνεται ότι στα δείγματα εισήχθη σταθερή ποσότητα λεκιθίνης 0,3% ώστε να είναι δυνατή η επεξεργασία τους αλλά να μην διαφοροποιείται η επήρειά της στις παραμέτρους που μελετώνται.

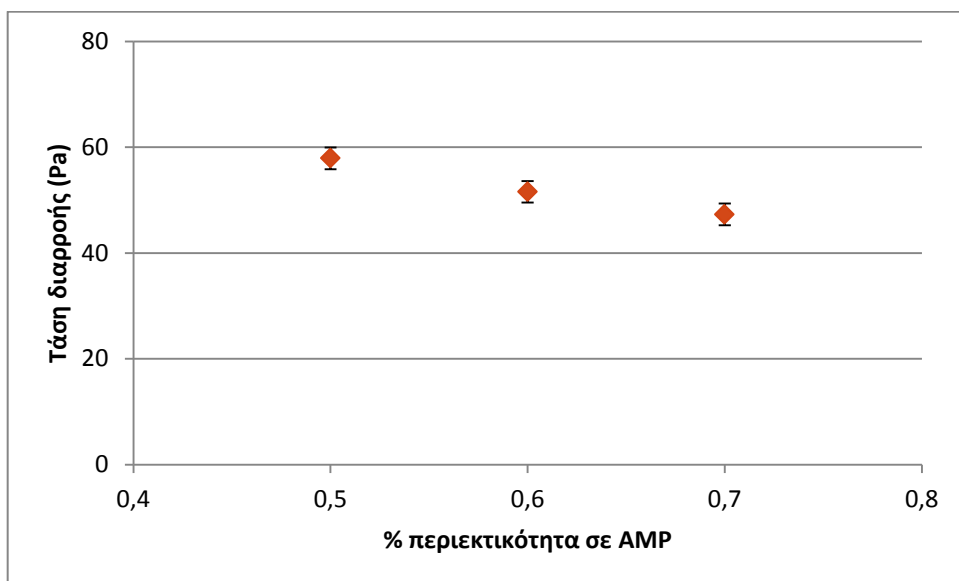
### 11.1.3 Μελέτη των γαλακτωματοποιητών AMP και PGPR σε δείγμα με 40% υποκατάσταση του βουτυροκακάο και αναλογία 50% ινουλίνη- 50% whey πρωτεΐνη

Αφού διαπιστώθηκε η δράση των γαλακτωματοποιητών, κατέστη δυνατή η βελτιστοποίηση της ρεολογίας της σοκολάτας του μέγιστου βαθμού υποκατάστασης (40%) και με ίση αναλογία υποκαταστατών 50% ινουλίνη- 50% whey πρωτεΐνη (40%\_50%in-50%w).

Εφόσον στο δείγμα αναφοράς η περιεκτικότητα σε AMP που οδηγεί στο ελάχιστο ιξώδες είναι 0,5%, στο δείγμα που βελτιστοποιείται η έρευνα ξεκινά από αυτή την περιεκτικότητα και εξετάζονται και μεγαλύτερες τιμές περιεκτικότητας μέχρι το 0,7% που αποτελεί ένα τυπικό όριο της χρήσης του. Επειδή μάλιστα βρέθηκε ότι το AMP επηρεάζει και το ιξώδες αλλά και την τάση διαρροής εξετάστηκε η επιρροή του και στις δύο παραμέτρους (διαγράμματα 26 και 27).



Διάγραμμα 26. Το ιξώδες δείγματος 40%\_50%in-50%w συναρτήσσει της % περιεκτικότητας σε AMP



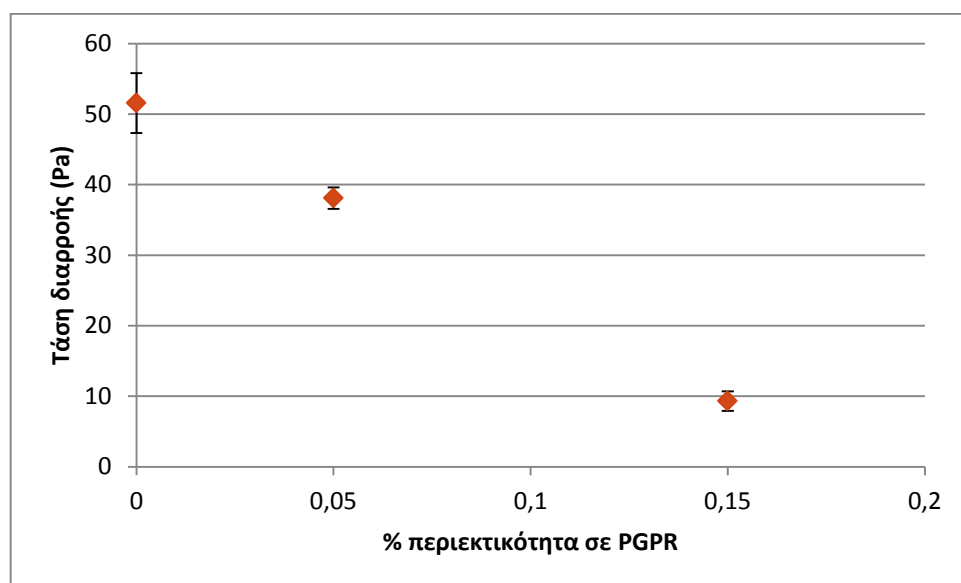
Διάγραμμα 27. Η τάση διαρροής δείγματος 40%\_50%in-50%w συναρτήσσει της % περιεκτικότητας σε AMP



Παρατηρείται ότι το ιξώδες του δείγματος έχει μια ικανοποιητική τιμή ήδη από την περιεκτικότητα 0,5% σε AMP η οποία δεν μεταβάλλεται στις μεγαλύτερες περιεκτικότητες. Συνεπώς και στο υποκατεστημένο δείγμα η 0,5% περιεκτικότητα σε AMP επιτυγχάνει το χαμηλότερο ιξώδες

Όσον αφορά στην τάση διαρροής αυξανόμενης της περιεκτικότητας AMP ανά 0,1%, η τάση διαρροής μειωνόταν ανά 6 Pa περίπου. Άρα, το AMP μειώνει λίγο και την τάση διαρροής του δείγματος 40%50%in-50%w.

Η μελέτη του PGPR εστιάστηκε στο πώς μεταβάλλεται η τάση διαρροής αυξανόμενης της περιεκτικότητας του σε δείγμα με 0,6% AMP (Διάγραμμα 28).



Διάγραμμα 28. Η τάση διαρροής δείγματος 40%\_50%in-50%w συναρτήσε της % περιεκτικότητας σε PGPR

Όπως φαίνεται η τάση διαρροής μειώνεται αρκετά με πολύ μικρές μεταβολές στην περιεκτικότητα σε PGPR (αύξηση κατά 0,05%).

Στο δείγμα με 0,5% AMP και 0,15% PGPR, το ιξώδες και η τάση διαρροής ήταν ίσα με 3,42 Pa s και 7,91 Pa αντιστοίχως. Οι τιμές αυτές θεωρούνται πολύ κοντινές με αυτές ενός δείγματος παραδοσιακής σοκολάτας και η βελτιστοποίηση θεωρείται επιτυχής.



## 12 Οργανοληπτικοί έλεγχοι

### 12.1 Εισαγωγή

Οι οργανοληπτικοί έλεγχοι είναι κρίσιμοι όταν μελετάται ένα βρώσιμο προϊόν. Ο οργανοληπτικός είναι ενδεικτικός της ποιότητας, της αποδοχής του προϊόντος και στην συγκεκριμένη έρευνα είναι καθοριστικός για να προσδιοριστεί κατά πόσο η υποκατάσταση του βούτυρο κακάο μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων σε ένα ικανό βαθμό ώστε να γίνεται αντιληπτή από τον καταναλωτή. Διεξάχθηκαν τρεις οργανοληπτικοί έλεγχοι:

- Ο πρώτος είχε σκοπό την σύγκριση δειγμάτων των τριών διαφορετικών βαθμών υποκατάστασης 20%, 30% και 40%, όταν η αναλογία υποκαταστατών τους είναι 50% ινουλίνη και 50% whey πρωτεΐνη.
- Ο δεύτερος είχε σκοπό την σύγκριση δειγμάτων με ίδιο βαθμό υποκατάστασης αλλά διαφορετικές αναλογίες υποκαταστατών 30% ινουλίνη- 70% whey πρωτεΐνη, 50% ινουλίνη- 50% whey πρωτεΐνη και 70% ινουλίνη- 30% whey πρωτεΐνη. Επιλέχθηκε ο μέγιστος βαθμός υποκατάστασης (40%) ώστε οι υποκαταστάτες να είναι στην μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα και να είναι πιο ευδιάκριτες οι πιθανές διαφορές.
- Ο τρίτος εστίασε στην σύγκριση των γαλακτωματοποιητών και έγινε μεταξύ δειγμάτων με βαθμό υποκατάστασης 40% και αναλογία υποκαταστατών 50% ινουλίνη και 50% whey πρωτεΐνη. Η διαφορά ήταν ότι το ένα δείγμα περιείχε συμβατική λεκιθίνη και PGPR ενώ το άλλο περιείχε «συνθετική» λεκιθίνη, AMP και το ειδικό PGPR 4150 που είναι ειδικά για δείγματα με μικρές ποσότητες βουτυροκακάο.

### 12.2 Διαδικασία

Τα δείγματα έλαβαν τυχαία τριψήφια αρίθμηση και τοποθετήθηκαν σε λευκά πιάτα, όπου δόθηκαν στους δοκιμαστές μαζί με ένα ποτήρι με νερό. Η αξιολόγηση των υλικών πραγματοποιήθηκε με την παραδοσιακή κλίμακα αρεσκείας 1-9 (1- χαμηλό, 9- υψηλό) και εξετάστηκαν οι οργανοληπτικές παράμετροι όπως η εμφάνιση, η γεύση, η υφή, το άρωμα (flavor) και η συνολική αποδοχή ενώ ζητήθηκε η μετάγευση να χαρακτηριστεί με κάποιο επίθετο. Οι δοκιμαστές ήταν δέκα.

Το οργανοληπτικό έντυπο που δόθηκε στους δοκιμαστές ήταν το εξής:

# ΕΝΤΥΠΟ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

## ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΟΚΟΛΑΤΑΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΛΙΠΑΡΩΝ

ΟΝΟΜΑ :

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ :

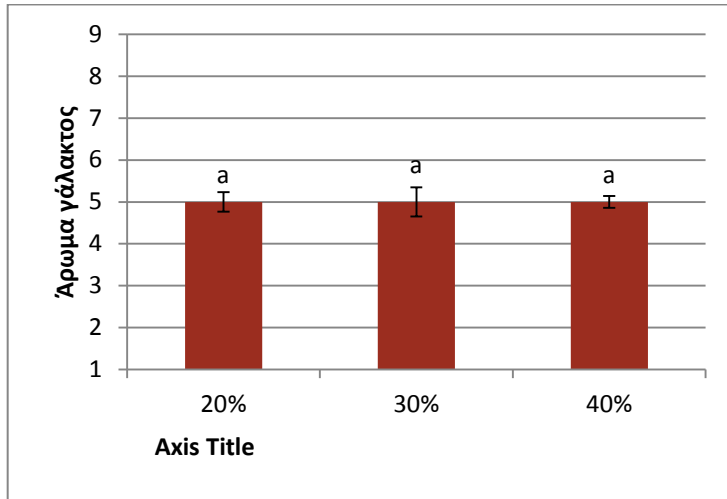
### ΒΑΣΙΚΕΣ ΟΔΗΓΙΕΣ

- Συμπληρώστε τον παρακάτω πίνακα **βαθμολογώντας από 1-9** (1: λίγο, 9: πολύ).
- Στο χαρακτηριστικό της «Μετάγευσης», συμπληρώστε, όπου είναι δυνατό, με κάποιο **επίθετο**.

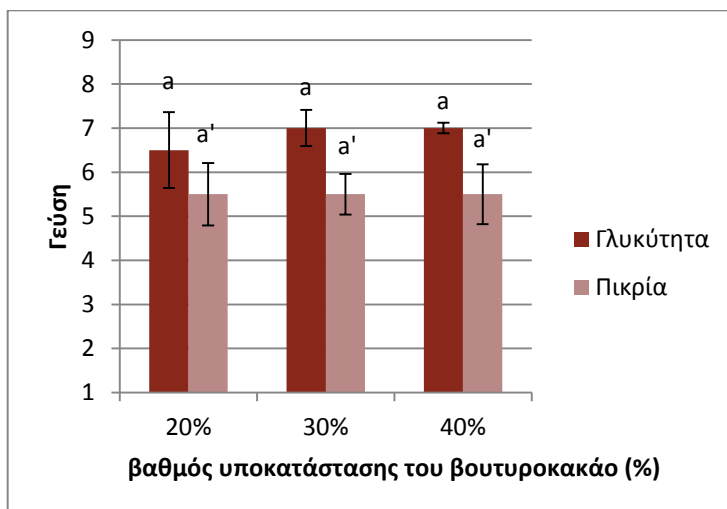
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟ		ΚΩΔΙΚΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ/ ΟΝΟΜΑ		
<b>ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ</b>	Χρώμα			
<b>ΥΦΗ</b>	Σκληρότητα			
	Λιώσιμο			
	Κολλώδης υφή			
	Αμμώδης- κοκκώδης υφή			
<b>ΓΕΥΣΗ</b>	Γλυκύτητα			
	Πικρία			
<b>ΑΡΩΜΑ (flavor)</b>	Γάλα			
<b>ΜΕΤΑΓΕΥΣΗ</b>				
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΠΟΔΟΧΗ</b>				

### 12.3 Μελέτη της επιρροής του βαθμού υποκατάστασης στις ιδιότητες της σοκολάτας

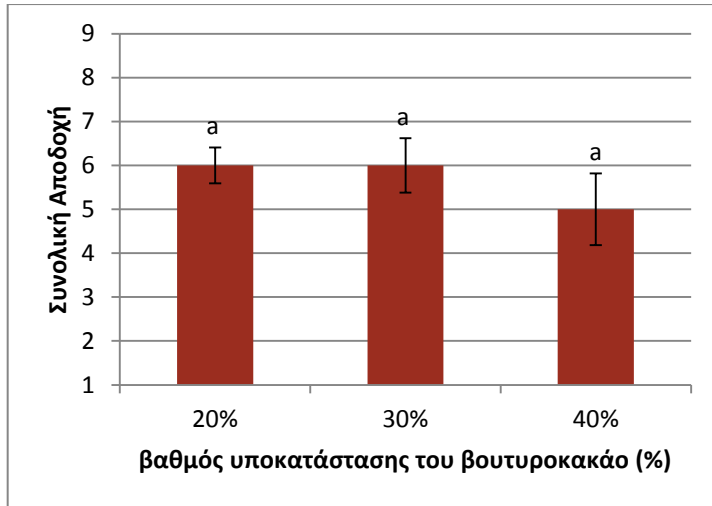
Τα χαρακτηριστικά της σοκολάτας που δεν εμφάνισαν στατιστικές διαφορές συναρτήσει του μεταβαλλόμενου βαθμού υποκατάστασης σύμφωνα με τις οργανοληπτικές δοκιμές ήταν το άρωμα γάλακτος (διάγραμμα 29), η γεύση ως προς την πικρία και την γλυκύτητα (διάγραμμα 30) και η συνολική αποδοχή (διάγραμμα 31).



Διάγραμμα 29. Το άρωμα γάλακτος των δειγμάτων σοκολάτας συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης



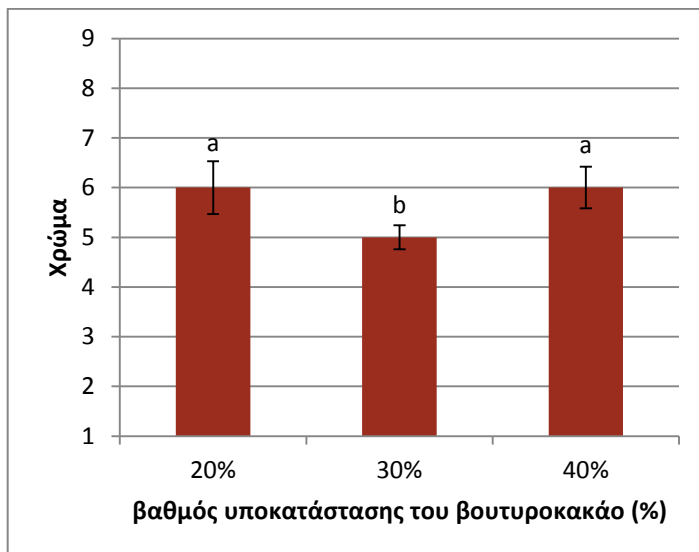
Διάγραμμα 30. Η γλυκύτητα και η πικρία των δειγμάτων σοκολάτας συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης



**Διάγραμμα 31.** Η συνολική αποδοχή των δειγμάτων σοκολάτας συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης

Κανονικά αναμενόταν μία μικρή αύξηση του άρωμα γάλακτος και της γλυκύτητας δεδομένου ότι αυξανόμενου του βαθμού υποκατάστασης αυξανόταν και η ποσότητα πρωτεΐνης whey και ινουλίνης στο δείγμα. Ωστόσο, αυτές οι διαφορές δεν ανιχνεύτηκαν από τους δοκιμαστές.

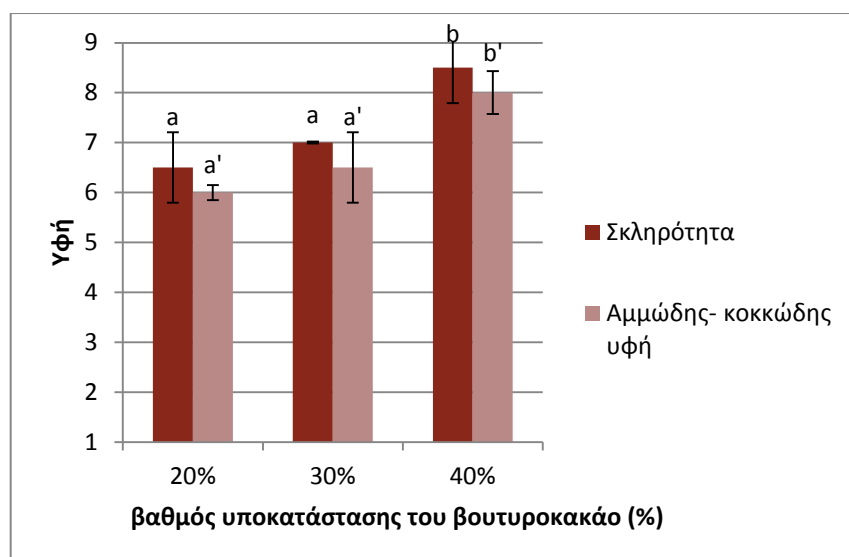
Ωστόσο, υπήρχαν και χαρακτηριστικά που εμφάνισαν σημαντικές διαφορές συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης και αναλύονται στα παρακάτω διαγράμματα.



**Διάγραμμα 32.** Το χρώμα των δειγμάτων σοκολάτας συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης

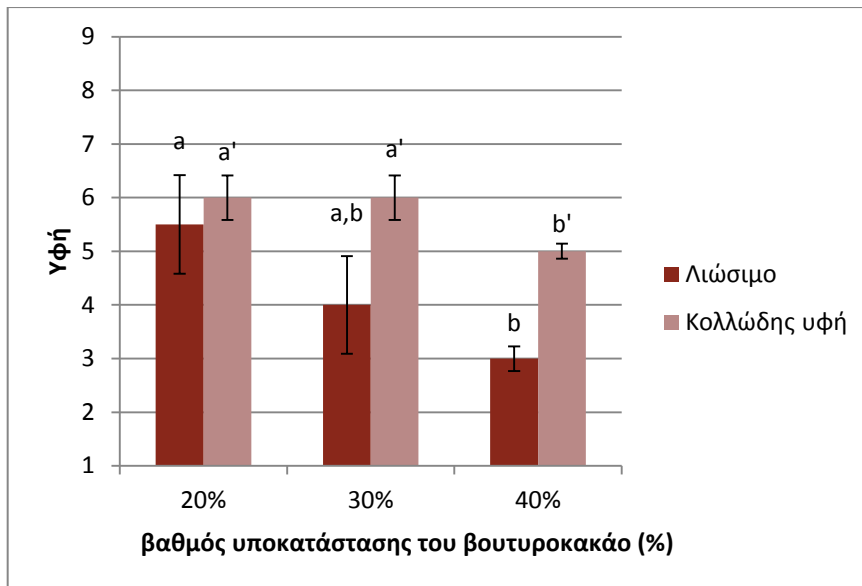
Σε αντίθεση με τα πειραματικά αποτελέσματα, ο οργανοληπτικός έλεγχος απέδειξε ότι ενώ τα δείγματα με 20% και 40% υποκατάσταση του βουτυροκακάο έχουν ίδιο χρώμα αυτό με βαθμό υποκατάστασης 30% εμφανίζεται να διαφέρει κατά 1 βαθμό από τα άλλα δύο. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι στους δοκιμαστές ζητήθηκε να οριστεί με 5 το χρώμα που θεωρείται ότι έχει μια παραδοσιακή σοκολάτα γάλακτος, με μεγαλύτερους βαθμούς τα δείγματα που φαίνονται πιο σκούρα και με μικρότερους αυτά που φαίνονται πιο ανοιχτόχρωμα. Όπως καταγράφεται στο

διάγραμμα 32, το δείγμα με βαθμό υποκατάστασης 30% βαθμολογήθηκε με 5 ενώ τα άλλα με 6. Οι τιμές αυτές βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους και στο εύρος της κλίμακας που το χρώμα της σοκολάτας συμπίπτει με το χρώμα μιας παραδοσιακής σοκολάτας γάλακτος.



**Διάγραμμα 33.** Η σκληρότητα και η κοκκώδης υφή των δειγμάτων σοκολάτας συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης

Η σκληρότητα έχει αυξημένες τιμές (6,5-8,5) σε όλα τα δείγματα. Το 20% και το 30% δεν παρουσιάζουν σημαντικές στατιστικές διαφορές και οι σκληρότητές τους συμπίπτουν ενώ το 40% αξιολογήθηκε με την μεγαλύτερη τιμή. Πειραματικά, είχε βρεθεί ότι πιο σκληρά ήταν τα δείγματα με τον μικρότερο βαθμό υποκατάστασης, που έχουν πιο μεγάλο ποσοστό βουτυροκακάο και συνεπώς το δίκτυο λιπαρών δεν έχει αποσταθεροποιηθεί. Μάλιστα, είχε συνδεθεί η έννοια της σκληρότητας με αυτή της συνεκτικότητας. Τα οργανοληπτικά αποτελέσματα δεν συμφωνούν με τα πειραματικά. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η σκληρότητα μπορεί οργανοληπτικά να συνδυαστεί με την αίσθηση κόκκων σε μία σοκολάτα. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης, η σοκολάτα γίνεται λιγότερο ιξώδης και το ραφινάρισμα δεν πραγματοποιείται με την ίδια αποτελεσματικότητα. Παρατηρήθηκε ότι στα δείγματα που η κοκκομετρία δεν απέκτησε τις επιθυμητές τιμές, γινόταν έντονα αντιληπτό από τον δοκιμαστή και η ελαφρώς αδρή, αμμόδης αίσθηση στο στόμα συγχεόταν αισθητηριακά με την σκληρότητα. Για αυτόν τον λόγο και στο διάγραμμα 33 η σκληρότητα εμφανίζει την ίδια τάση με αυτήν της κοκκώδους υφής.



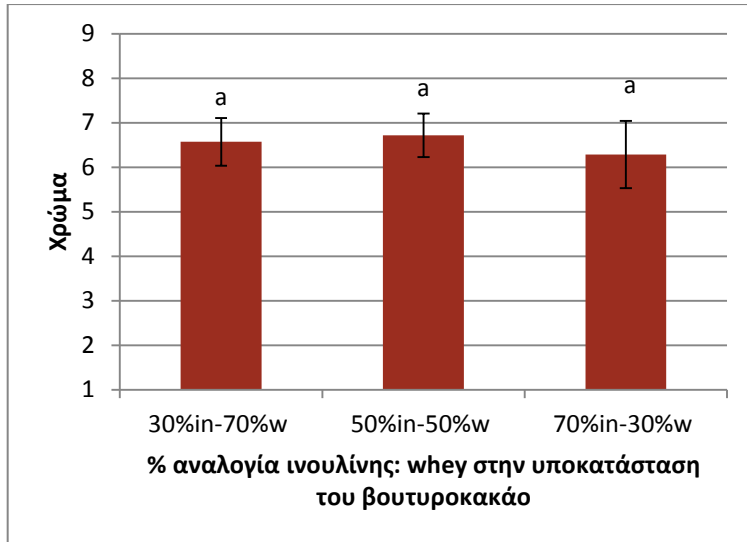
**Διάγραμμα 34.** Το λιώσιμο και η κολλώδης υφή των δειγμάτων σοκολάτας συναρτήσκει του βαθμού υποκατάστασης

Το λιώσιμο στο στόμα έχει αξιολογηθεί με τους βαθμούς 6 (20% και 30%) και 5 (40%). Αυτές οι τιμές είναι ενδεικτικές μια φυσιολογικής προς εύκολης συμπεριφοράς τήξης των δειγμάτων σοκολάτας. Όσον αφορά στην κολλώδη υφή που αφήνει το κάθε δείγμα, βαθμολογήθηκε από 3-5,5, τιμές που υπονοούν ότι τα δείγματα δεν είναι καθόλου κολλώδη.

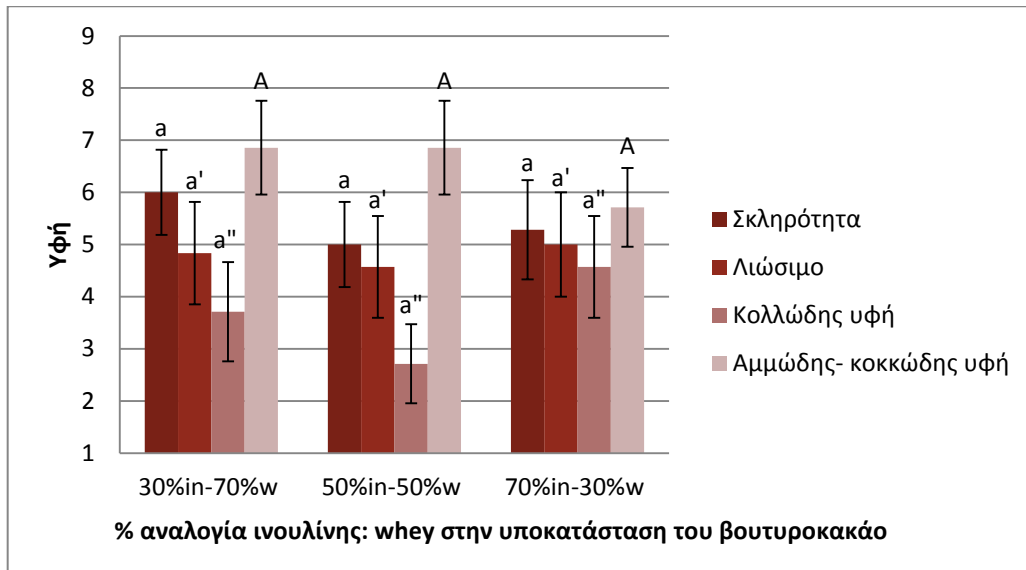
#### **12.4 Μελέτη της επιρροής της αναλογίας των υποκαταστατών του βουτύρου του κακάο στις ιδιότητες της σοκολάτας**

Αν και όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή του κεφαλαίου, επιλέχθηκαν να μελετηθούν δείγματα του μέγιστου βαθμού υποκατάστασης που επετεύχθη (40%) ώστε τα υποκατάστατα να βρίσκονται στις μέγιστες ποσότητες και οι διαφορές μεταξύ των δειγμάτων να είναι κατά το δυνατόν μεγαλύτερες, τα αποτελέσματα των δοκιμών δεν εμφάνισαν διαφορές μεταξύ των δειγμάτων σε καμία παράμετρο εκτός από την γλυκύτητα (διάγραμμα 37). Τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών καταγράφονται στα παρακάτω διαγράμματα και έχουν ομαδοποιηθεί στις κατηγορίες: εμφάνιση- χρώμα (διάγραμμα 35), υφή στο στόμα (σκληρότητα, κολλώδης και κοκκώδης υφή, λιώσιμο, διάγραμμα 36), πικρία (διάγραμμα 37), άρωμα γάλακτος (διάγραμμα 38) και συνολική αποδοχή (διάγραμμα 39). Η ομαδοποίηση αυτή έγινε επειδή η ακριβής μελέτη των αποτελεσμάτων δεν έχει νόημα εφόσον δεν υπήρχαν σημαντικές στατιστικές διαφορές. Παρακάτω αναλύονται τα αποτελέσματα της γλυκύτητας που ήταν το χαρακτηριστικό που ξεχώριζε τα δείγματα.

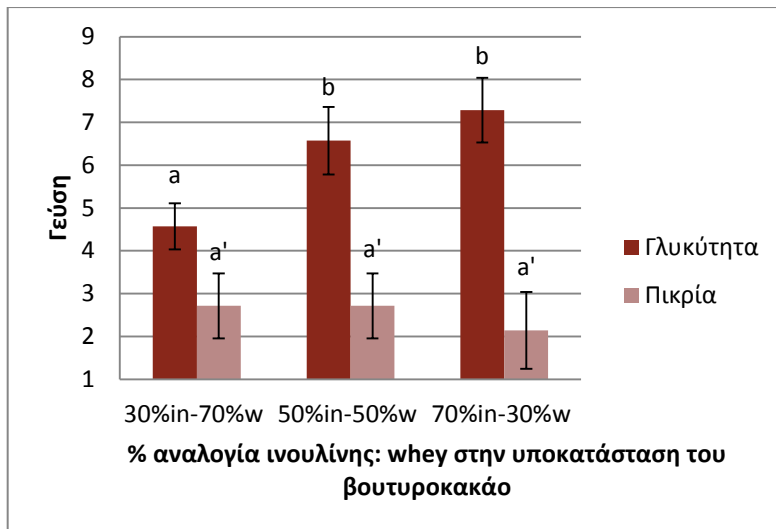




Διάγραμμα 35. Το χρώμα των δειγμάτων σοκολάτας συναρτήσει της αναλογίας υποκαταστατών (%ινουλίνη-%whey πρωτεΐνη)

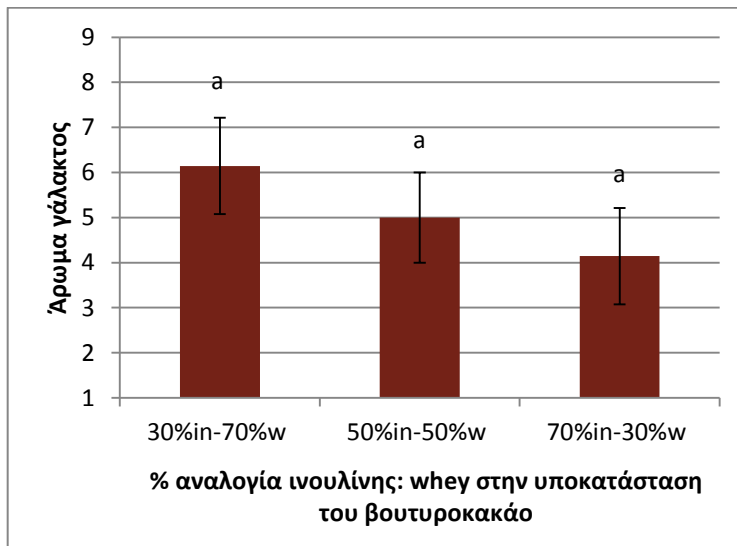


Διάγραμμα 36. Οι παράμετροι υφής των δειγμάτων σοκολάτας συναρτήσει της αναλογίας υποκαταστατών (%ινουλίνη- %whey πρωτεΐνη)



Διάγραμμα 37. Οι παράμετροι γεύσης των δειγμάτων σοκολάτας συναρτήσει της αναλογίας υποκαταστατών (%ινουλίνη- %whey πρωτεΐνη)

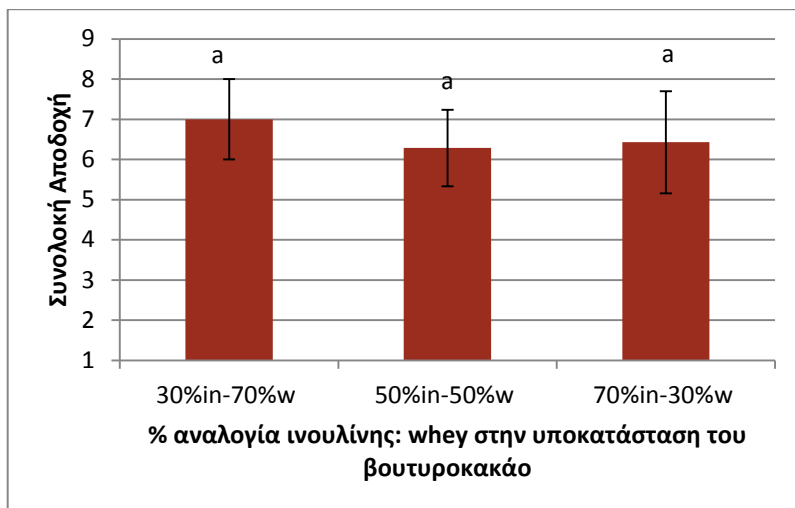
Στο διάγραμμα 37, φαίνονται τα αποτελέσματα της γλυκύτητας που όπως έχει ήδη αναλυθεί ήταν το μόνο χαρακτηριστικό που εμφάνισε ευδιάκριτες (στατιστικά σημαντικές) διαφορές σύμφωνα με τους δοκιμαστές. Όπως βλέπουμε τα δείγματα με 50% και 70% ινουλίνη στην αναλογία των υποκαταστατών έχουν στατιστικά ίσες και μεγαλύτερες τιμές γλυκύτητας από το δείγμα με 30% ινουλίνη. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η ινουλίνη είναι ένα συστατικό που είναι γλυκό. Λιγότερη από την ζάχαρη μεν αλλά ικανή να επιφέρει διαφορά όπως φαίνεται. Το γεγονός ότι το δείγμα με 70% ινουλίνη δεν εντοπίστηκε να έχει μεγαλύτερη γλυκύτητα από αυτό με 50% οφείλεται στο ότι οι διαφορές δεν είναι μεγάλες και γι' αυτό τα σφάλματα είναι μεγάλα.



Διάγραμμα 38. Το άρωμα γάλακτος των δειγμάτων σοκολάτας συναρτήσει της αναλογίας υποκαταστατών (%ινουλίνη- % whey πρωτεΐνη)

Το άρωμα γάλακτος θεωρητικά θα έπρεπε να είναι πιο έντονο στο δείγμα που υπάρχει περισσότερο whey. Ωστόσο, και σε αυτά τα αποτελέσματα φαίνεται να υπάρχουν μεγάλα σφάλματα που δημιουργούν ένα τέτοιο εύρος στις τιμές της

παραμέτρου για κάθε δείγμα και έτσι δεν διαφοροποιείται κάποιο από όλα. Πιθανά, το άρωμα να μην ξεπερνάει το «κατώφλι» όπως ονομάζεται η μικρότερη ποσότητα ενός συστατικού που χρειάζεται για να γίνει αντιληπτή η διαφορά από τον δοκιμαστή. Δεδομένου, μάλιστα, ότι η σοκολάτα περιέχει κακάο και βανιλίνη που προσδίδουν έντονα αρώματα στο δείγμα δεν θα προκαλούσε εντύπωση αν τα αρώματα αυτά υπερκάλυπταν αυτό του γάλακτος.

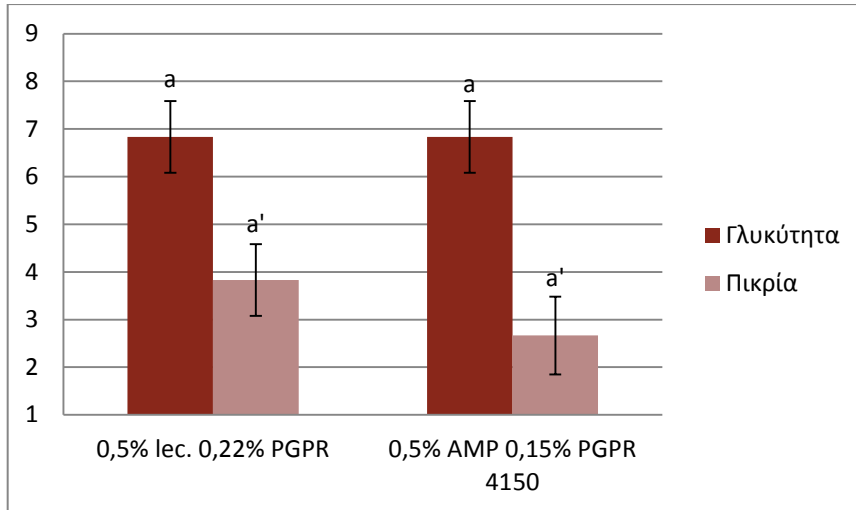


Διάγραμμα 39. Η συνολική αποδοχή των δειγμάτων σοκολάτας συναρτήσει της αναλογίας υποκαταστατών (% ινουλίνη- % whey πρωτεΐνη)

### 12.5 Μελέτη της επιρροής των γαλακτωματοποιητών ιδιότητες της σοκολάτας με βαθμό υποκατάστασης 40% και αναλογία 50% ινουλίνη- 50% whey πρωτεΐνη

Για τη οργανοληπτική σύγκριση των γαλακτωματοποιητών επιλέχθηκε δείγμα με βαθμό υποκατάστασης 40% διότι σε αυτόν το βαθμό υποκατάστασης του βουτύρου του κακάο οι ρεολογικές ιδιότητες του δείγματος είχαν μεταβληθεί πολύ έντονα. Αυτή η έντονη θεωρητικά διαφορά, θα διευκολύνει την βαθμολόγηση των δοκιμαστών επιτρέποντάς τους να εισάγουν και τιμές από ένα πιο μεγάλο εύρος της κλίμακας αλλά ταυτόχρονα θα αξιολογήσει κατά πόσο η βελτιστοποίηση της ρεολογίας του χειριστού (ρεολογικά) δείγματος έχει επιτευχθεί.

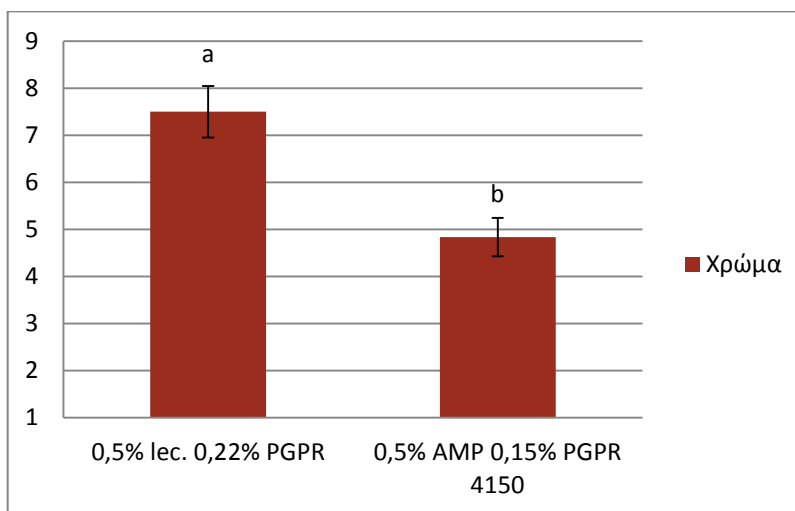
Τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών δοκιμών για τις παραμέτρους της γεύσης (πικρία και γλυκύτητα) που μελετήθηκαν απεικονίζονται στο διάγραμμα 40.



**Διάγραμμα 40. Οι παράμετροι γεύσης των δειγμάτων σοκολάτας συναρτήσεως των γαλακτωματοποιητών**

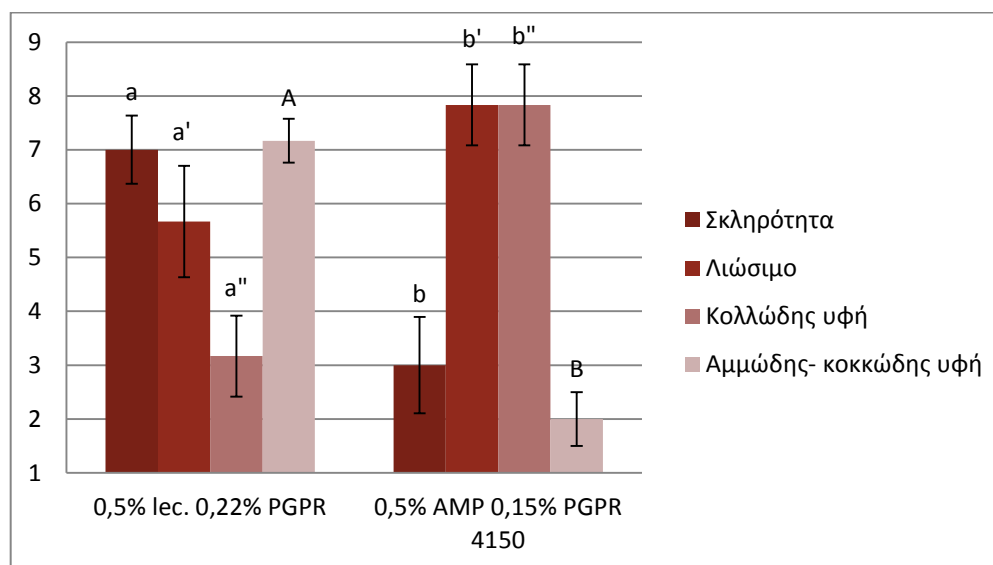
Τα δύο δείγματα δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές στη γλυκύτητα ή την πικρία γεγονός αναμενόμενο μιας και κανένας από τους γαλακτωματοποιητές δεν έχει αναφερθεί να παρεμβαίνει στην γεύση της σοκολάτας που εισάγεται ενώ η περιεκτικότητα της κακαόμαζας (πικρία) και της ζάχαρης (γλυκύτητα) στα προς μελέτη δείγματα είναι ίδιες.

Το χρώμα (Διάγραμμα 41) έχει βαθμολογηθεί με διαφορετικές τιμές από τους δοκιμαστές και οι διαφορές κρίνονται στατιστικά σημαντικές. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι με την εισαγωγή των πιο αποτελεσματικών γαλακτωματοποιητών, το δείγμα γίνεται πιο ρευστό και η επεξεργασία του γίνεται πιο εύκολα, έτσι η κοκκομετρία του έχει μειωθεί όπως πρέπει όπως και η κρυσταλλική δομή του βουτυροκακάο. Η κοκκομετρία όμως και η κρυσταλλική δομή με την σειρά τους επηρεάζει την εμφάνιση του δείγματος. Έτσι, είναι λογικό το δείγμα με το AMP να παρουσιάζει τις τιμές χρώματος μιας φυσιολογικής σοκολάτας ( $\approx 5$ ) ενώ το δείγμα με την λεκιθίνη να είναι αρκετά πιο σκουρόχρωμο ( $\approx 7,5$ ).

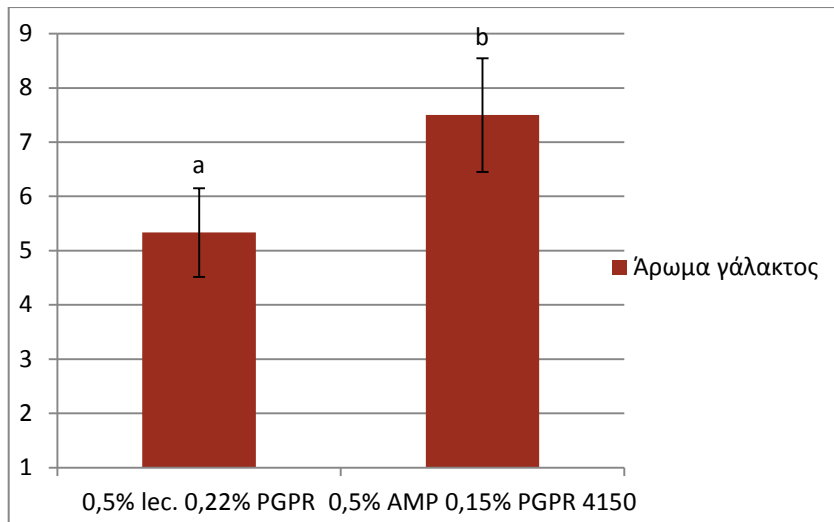


**Διάγραμμα 41. Το χρώμα των δειγμάτων σοκολάτας συναρτήσεως των γαλακτωματοποιητών**

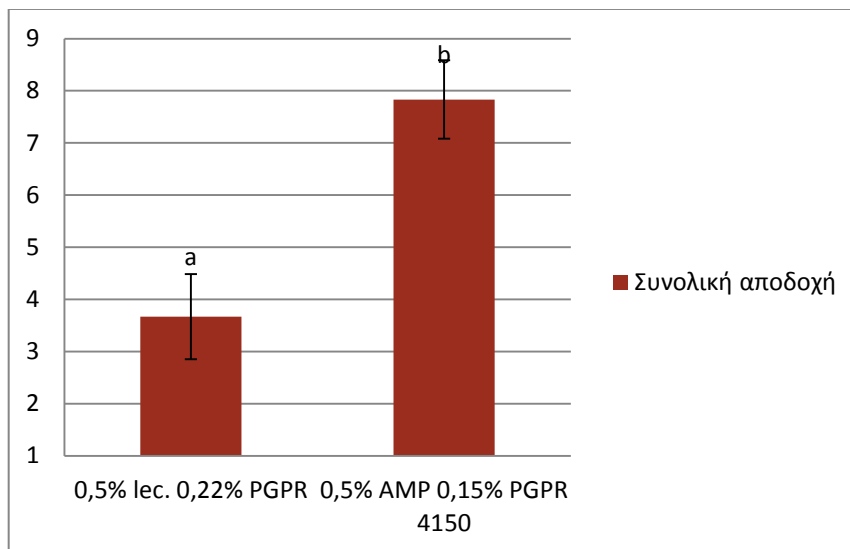
Στη συνέχεια, εξετάστηκαν οι παράμετροι της υφής που αναμένεται να έχουν μεταβληθεί περισσότερο από κάθε άλλη παράμετρο συναρτήσεως των γαλακτωματοποιητών. Πράγματι όλες οι παράμετροι υφής παρουσίασαν διαφορές. Το δείγμα με την λεκιθίνη θεωρήθηκε πιο σκληρό αν και θεωρητικά έχει μια λιγότερο συνεκτική υφή λόγω του ότι έχει επεξεργαστεί λιγότερο αποτελεσματικά όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω. Η απάντηση στο λόγο που συμβαίνει αυτό πιθανά εξηγείται αν παρατηρηθούν τα υπόλοιπα αποτελέσματα της υφής. Το δείγμα με τη λεκιθίνη αξιολογήθηκε ότι λιώνει πιο δύσκολα απ' ό,τι αυτό με το AMP του οποίου το «λιώσιμο» βαθμολογήθηκε με περίπου 8 στην κλίμακα. Το γεγονός ότι αυτό το δείγμα τήκεται τόσο πολύ υποδεικνύει μάλλον ότι η διαδικασία μορφοποίησης δεν έχει γίνει σωστά παρά το ότι οι γαλακτωματοποιητές επέδρασαν τόσο έντονα σε αυτήν την παράμετρο. Ωστόσο, πρέπει να θεωρηθεί πολύ πιθανό το γεγονός ότι λιώνει τόσο πολύ να μην επιτρέπει την ορθή αξιολόγηση της σκληρότητας. Η κολλώδης υφή μάλλον για παρόμοιους λόγους που έχουν να κάνουν με το λιώσιμο παρουσιάζεται αρκετά αυξημένη στο δείγμα με το AMP. Συνολικά, λόγω της καλύτερης επεξεργασίας, η κοκκομετρία του δείγματος με AMP μειώνεται αρκετά. Αυτό σε συνδυασμό με την βελτιστοποίηση της ρεολογίας και το αυξημένο λιώσιμο εξηγεί το γεγονός ότι η σοκολάτα με λεκιθίνη κατά την μάσηση θα κόβεται σε κομμάτια, θα λιώνει λιγότερο και θα καταναλωθεί προτού προλάβει να λιώσει η σοκολάτα ενώ το δείγμα με AMP θα λιώσει πολύ σύντομα, προτού πιθανά να προλάβει να μασηθεί και θα «κολλήσει» στον ουρανίσκο του καταναλωτή προσδίδοντας μια κολλώδη αίσθηση έως ότου καταπλωθεί.



**Διάγραμμα 42. Οι παράμετροι της υφής των δειγμάτων σοκολάτας συναρτήσεως των γαλακτωματοποιητών**



**Διάγραμμα 43. Το άρωμα γάλακτος των δειγμάτων σοκολάτας συναρτήσει των γαλακτωματοποιητών**



**Διάγραμμα 44. Η συνολική αποδοχή των δειγμάτων σοκολάτας συναρτήσει των γαλακτωματοποιητών**

Το άρωμα γάλακτος (διάγραμμα 43) φαίνεται αρκετά αυξημένο στο δείγμα με το AMP. Αυτό δεδομένου ότι η περιεκτικότητα σε γάλα ή στην πρωτεΐνη ορού γάλακτος δεν διαφέρουν στα δύο δείγματα, πιθανά να οφείλεται στο γεγονός ότι όσο πιο κοντά στο ιδανικό βρίσκονται οι παράμετροι της κοκκομετρίας και της ρεολογίας τόσο πιο έντονα αντιλαμβάνεται ο δοκιμαστής τα συστατικά του δείγματος. Τέλος, η συνολική αποδοχή (διάγραμμα 44) όπως αναμένεται είναι πολύ αυξημένη στο δείγμα με το AMP και αρκετά χαμηλή στο δείγμα με λεκιθίνη δεδομένου ότι το μόνο χαρακτηριστικό στο οποίο υπερέχει το δείγμα της λεκιθίνης είναι το λιώσιμο.

### 13 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης οργανώθηκαν ανά μετρούμενη παράμετρο με την σειρά που αναφέρονται και στο πειραματικό μέρος. Το ενδιαφέρον εστιάστηκε στον τρόπο με τον οποίο οι παράμετροι αυτοί μεταβλήθηκαν συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης και του τύπου υποκατάστασης (αναλογία υποκαταστατών) καθώς και στο υποκατεστημένο δείγμα που παρουσίαζε τις βέλτιστες τιμές σε κάθε παράμετρο.

#### Στη ρεολογία:

- αυξανόμενου του βαθμού υποκατάστασης, τα δείγματα έχουν μια αποκλίνουσα συμπεριφορά σε σχέση με το μοντέλο του Casson στο οποίο κανονικά προσαρμόζει η ρευστή σοκολάτα γραμμικά. Στη μέγιστη υποκατάσταση πλέον τα δείγματα ρεολογικά δεν θεωρούνται σοκολάτες.
- Η whey πρωτεΐνη ως υποκαταστάτης διατηρεί σε φυσιολογικά επίπεδα το ιξώδες και την τάση διαρροής όταν βρίσκεται σε μικρές ποσότητες (20% και 30% βαθμοί υποκατάστασης) ενώ στη 40% υποκατάσταση δημιουργεί μια ραγδαία αύξηση και των δύο τιμών. Η συμπεριφορά της έγκειται κυρίως στην ικανότητά της να δημιουργεί πλέγμα που σταθεροποιεί τη σοκολάτα μέχρι συγκεκριμένου σημείου ενώ στο 40%, το πλέγμα της έχει σχεδόν αντικαταστήσει αυτό των λιπαρών αυξάνοντας έτσι το ιξώδες.
- Η ινουλίνη καθώς αυξάνεται σταδιακά (αυξανόμενου του βαθμού υποκατάστασης), όταν βρίσκεται στο 70% της αναλογίας της, προκαλεί σταδιακή αύξηση των ρεολογικών παραμέτρων χωρίς στο σύνολό της να επηρεάζει τις τιμές των παραμέτρων αυτών στον βαθμό που τις επηρεάζει η whey.
- Όταν οι δύο υποκαταστάτες βρίσκονται στο 50% στην αναλογία, σε όλους τους βαθμούς υποκατάστασης και κυρίως στους μεγαλύτερους, παρουσιάζουν την πιο μικρή μεταβολή των ρεολογικών παραμέτρων υποδεικνύοντας πιθανά μια εξισορρόπηση της δράσης του ενός υποκαταστατού προς το άλλο ενώ αναδεικνύουν τα δείγματα αυτά ως βέλτιστα.

#### Στη σκληρότητα:

- Το μέτρο ελαστικότητας (ενδεικτικό και ανάλογο της σκληρότητας) αυξάνεται με τον χρόνο αποθήκευσης της σοκολάτας.
- Όσο το δίκτυο μένει ακέραιο στην 20% υποκατάσταση η σκληρότητα είναι μεγαλύτερη ενώ όσο περισσότερο καταρρέει (αυξανόμενου του βαθμού υποκατάστασης) τόσο περισσότερο μειώνεται.
- Η whey που δημιουργεί πλέγμα με τα συστατικά της σοκολάτας σταθεροποιεί τη δομή της σοκολάτας αυξάνοντας τη συνεκτικότητα και συνεπώς τη σκληρότητα ενώ η ινουλίνη σχεδόν δεν επεμβαίνει σε αυτή.
- Πλησιέστερη σκληρότητα σε αυτήν του δείγματος αναφοράς, στο 40% της υποκατάστασης, βρέθηκε να παρουσιάζει η αναλογία 50% ινουλίνη- 50% whey.

Το **χρώμα** της σοκολάτας δεν βρέθηκε να επηρεάζεται με συγκεκριμένο τρόπο ούτε από το βαθμό υποκατάστασης ούτε από κάποιο συγκεκριμένο υποκαταστάτη.

Στη μελέτη της **θερμοκρασιακής συμπεριφοράς** της σοκολάτας:

- Τα σημεία τήξης ανήκαν στο εύρος 24-25,5°C γεγονός που υποδεικνύει ότι η μορφοποίηση δεν οδήγησε στην σταθερότερη μορφή κρυστάλλων.
- Τα σημεία τήξης δεν επηρεάστηκαν ιδιαίτερα από τον βαθμό ή τον τύπο υποκατάστασης. Ωστόσο, τα δείγματα που έχουν υποστεί καθόλου ή μικρή υποκατάσταση παρουσίασαν μεγαλύτερη ευκολία στην επεξεργασία τους και έτσι σε αυτά έγινε πιο αποτελεσματική μορφοποίηση. Ως εκ τούτου, παρουσίαζαν μεγαλύτερες τιμές στα σημεία τήξης τους.

Όσον αφορά στον υπολογισμό της **θερμιδικής αξίας**, η μέγιστη πτώση ήταν της τάξης του 9% σε σχέση με το δείγμα αναφοράς και παρατηρήθηκε στο δείγμα με 40% υποκατάσταση και αναλογία 70% ινουλίνη- 30% whey. Αυτό οφείλεται στο ότι και οι δύο υποκαταστάτες έχουν λιγότερες θερμίδες ανά γραμμάριο από το βουτυροκακάο ενώ η ινουλίνη έχει ακόμα λιγότερες από τη whey.

Στην μελέτη της **δράσης των γαλακτωματοποιητών** AMP και PGPR 4150:

- Το AMP στα διαγράμματα ιξώδους και τάσης διαρροής εμφανίζει σαφείς τάσεις. Μάλιστα, για περιεκτικότητα 0,5% AMP παρατηρείται το ελάχιστο ιξώδες ενώ για μεγαλύτερες από αυτή την τιμή περιεκτικότητες το ιξώδες παραμένει σταθερό. Αντίθετα, στα διαγράμματα της λεκιθίνης, τα σημεία εμφανίζουν μια αυξομείωση. Το ελάχιστο ιξώδες παρατηρείται στην περιεκτικότητα 0,6% της λεκιθίνης.
- Η λεκιθίνη επεμβαίνει πολύ λίγο στη τάση διαρροής ενώ το AMP την μειώνει αρκετά καθιστώντας δυνατή τη χρησιμοποίησή του χωρίς προσθήκη PGPR.
- Το PGPR δεν επεμβαίνει στο ιξώδες ενώ μειώνει αρκετά την τάση διαρροής.
- Το βέλτιστο δείγμα περιείχε 0,5% AMP και 0,15% PGPR και παρουσίασε ιξώδες και τάση διαρροής ίσα με 3,42 Pa s και 7,91 Pa αντιστοίχως.

Στους **οργανοληπτικούς ελέγχους** που διεξήχθησαν:

- Η αναλογία των υποκαταστατών στον μέγιστο βαθμό υποκατάστασης δεν παρουσίασε σημαντικές διαφορές σε καμία από τις παραμέτρους που βαθμολογήθηκαν εκτός από αυτή της γλυκύτητας. Αποδεικνύεται ότι οι διαφορές στη σκληρότητα και τη ρεολογία που εντοπίστηκαν πειραματικά και αποδόθηκαν στους υποκαταστάτες δεν ήταν διακριτές στους δοκιμαστές. Επιπλέον, αναμενόταν το άρωμα γάλακτος να ήταν πιο έντονο στα δείγματα με αυξημένη πρωτεΐνη ορού γάλακτος αλλά δεν βρέθηκαν διαφορές γεγονός που πιθανά να οφείλεται στην υπερκάλυψη του αρώματος γάλακτος από τα αρώματα άλλων συστατικών ή στην ήπια δράση της πρωτεΐνης στην παράμετρο που αναφέρθηκε. Τέλος, η γλυκύτητα παρουσίασε μεγαλύτερες τιμές στα δείγματα με την περισσότερη ινουλίνη γεγονός που δικαιολογείται εφόσον ο εν λόγω υποκαταστάτης έχει γλυκιά γεύση.



- Ο βαθμός υποκατάστασης αν και επηρέασε μερικές ιδιότητες όπως την υφή και το χρώμα των δειγμάτων δεν ξεχώρισε τα δείγματα στη συνολική αρέσκεια.
- Το βελτιστοποιημένο δείγμα (πιο εξελιγμένοι γαλακτωματοποιητές, AMP, PGPR 4150) με 40% υποκατάσταση και αναλογία 50% ινουλίνη- 50% whey αξιολογήθηκε σχεδόν σε όλα τα χαρακτηριστικά με μεγαλύτερους βαθμούς από το αντίστοιχο δείγμα με λεκιθίνη. Στη συνολική αποδοχή, το βελτιστοποιημένο δείγμα αξιολογήθηκε με 8 ενώ το μη βελτιστοποιημένο με 3 γεγονός που δείχνει ότι οργανοληπτικά οι διαφορές ήταν έντονες και ότι μετά την βελτιστοποίηση το δείγμα αυτό ήταν αρκετά αρεστό στους δοκιμαστές παρά το γεγονός ότι έλιωνε αρκετά εύκολα και άφηνε μια κολλώδη αίσθηση στο στόμα.



### Μελλοντικές Προοπτικές

Η παρούσα εργασία εξέτασε τον τρόπο με τον οποίο η πρωτεΐνη whey και η ινουλίνη επηρεάζουν τις ιδιότητες δειγμάτων σοκολάτας γάλακτος αν χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα του βουτύρου του κακάο. Στην έρευνα αυτή μπορούν να προταθούν τρόποι για την συνέχειά της αλλά και διαφορετικές προσεγγίσεις για περαιτέρω υποκαταστάσεις. Συγκεκριμένα, αναφέρονται οι εξής προτάσεις:

1. Περαιτέρω υποκαταστάσεις με βαθμούς από 50% και πάνω πρέπει να λάβουν χώρα σε μηχανήματα βιομηχανικού τύπου (pilot) που παρέχουν την δυνατότητα για επαρκή επεξεργασία αρκετά ιξωδών δειγμάτων επειδή τα εργαστηριακά δεν διαθέτουν τις προδιαγραφές για τέτοιου τύπου δοκιμές. Οι προσπάθειες για υποκαταστάσεις μεγαλύτερων βαθμών πιστεύεται ότι θα στεφθούν από επιτυχία καθώς η 50% υποκατάσταση πραγματοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη. Ωστόσο, δεν μπορούσε να ερευνηθεί επαρκώς και έτσι, η εξαγωγή συμπερασμάτων δεν θα ήταν ασφαλής καθώς θεωρήθηκε ότι η κατ' επανάληψη παραγωγή του εν λόγω δείγματος θα κατέστρεφε το Melanger.
2. Επιπροσθέτως, η αντικατάσταση της ζάχαρης, αν και έχει επιτευχθεί στη σοκολάτα είναι κυρίαρχης σημασίας και σε αυτήν με τα μειωμένα λιπαρά. Ο βασικός στόχος είναι η παραγωγή ενός διαιτητικού και ωφέλιμου για την υγεία σνακ και θα έχει επιτευχθεί πλήρως όταν στα βελτιστοποιημένα δείγματα σοκολάτας γάλακτος μειωμένων λιπαρών αντικατασταθεί και η ζάχαρη από φυσικά γλυκαντικά. Τα γλυκαντικά αυτά θα μειώσουν σημαντικά την θερμιδική αξία, θα είναι ωφέλιμα για τον καταναλωτή και θα καταστήσουν τις σοκολάτες βρώσιμες για όλες τις ομάδες καταναλωτών (πχ διαβητικοί). Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι η ινουλίνη που εισάγεται ως υποκαταστάτης των λιπαρών στην συγκεκριμένη εργασία, προσδίδει γλυκύτητα στη σοκολάτα και θα έπρεπε να συνοδευτεί από μείωση της ζάχαρης. Ωστόσο, αυτό δεν έγινε γιατί με τις διαφορετικές μειώσεις της ζάχαρης ανάλογα με την μεταβαλλόμενη ποσότητα ινουλίνης, τα δείγματα θα διέφεραν ως προς δύο παραμέτρους (περιεχόμενο λιπαρών και ζάχαρης) και η εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς την μία από αυτές δεν θα ήταν ασφαλής. Παρ' όλ' αυτά σε ένα τελικό προϊόν που θα βγει στην αγορά πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν, η παρέμβαση της ινουλίνης στην γλυκύτητα και να γίνουν οι κατάλληλες επεμβάσεις στην συνταγή είτε πραγματοποιηθεί αντικατάσταση της ζάχαρης είτε όχι.
3. Για την παραγωγή του υγιεινού σνακ που έχει αναφερθεί, πλέον υπάρχουν πολλές τεχνικές εμπλουτισμού. Αναφέρεται ο εγκλεισμός βιοδραστικών ουσιών (καροτενοειδή, πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, κλπ.) προερχόμενων από μικροφύκη και άλλες φυτικές πηγές με πολλαπλά οφέλη στην ανθρώπινη υγεία.
4. Τέλος, ενώ στη συγκεκριμένη έρευνα η αντικατάσταση των λιπαρών πραγματοποιήθηκε με επέμβαση στη συνταγή του τροφίμου θα μπορούσε να εγχειρηθεί επέμβαση στη διεργασία του τροφίμου ή συνδυασμός των δύο προσεγγίσεων. Για παράδειγμα, σύμφωνα με έρευνα, η εφαρμογή μη

συμβατικής ηλεκτρορεολογίας στη ρευστή σοκολάτα μέσω εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου στην διεύθυνση της ροής της σοκολάτας κατά την παραγωγή, μεταβάλλει την μικροδομή των σωματιδίων του κακάο και έτσι «σπάει» την περιστροφική συμμετρία τους, μειώνοντας το ιξώδες της ρευστής σοκολάτας και επιτρέποντας έτσι την μείωση του βουτυροκακάο (Tao, Tang, Tawhid-Al-Islam, Du, & Kim, 2016).

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Afoakwa, E. O., Paterson, A., & Fowler, M. (2007). Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate - a review. *Trends in Food Science and Technology*, 18(6), 290–298. <http://doi.org/10.1016/j.tifs.2007.02.002>
- Aidoo, R. P., Afoakwa, E. O., & Dewettinck, K. (2014). Optimization of inulin and polydextrose mixtures as sucrose replacers during sugar-free chocolate manufacture - Rheological, microstructure and physical quality characteristics. *Journal of Food Engineering*, 126, 35–42. <http://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.10.036>
- Aidoo, R. P., Afoakwa, E. O., & Dewettinck, K. (2015). Rheological properties, melting behaviours and physical quality characteristics of sugar-free chocolates processed using inulin/polydextrose bulking mixtures sweetened with stevia and thaumatin extracts. *LWT - Food Science and Technology*, 62(1), 592–597. <http://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.08.043>
- Beckett, S. T. (2009). Chocolate Flow Properties. In *Industrial Chocolate Manufacture and Use: Fourth Edition* (pp. 224–246). Wiley-Blackwell.
- Beckett, S. T. (2009). *Industrial Chocolate Manufacture and Use: Fourth Edition*. *Industrial Chocolate Manufacture and Use: Fourth Edition*. <http://doi.org/10.1002/9781444301588>
- Beckett, S. T. (2008). "The Science of chocolate." *The Royal Society of Chemistry*. <http://doi.org/10.1089/jam.2007.0571>
- Belitz, H. D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2009). *Food chemistry*. *Food Chemistry*. <http://doi.org/10.1007/978-3-540-69934-7>
- Bull, S. P., Hong, Y., Khutoryanskiy, V. V., Parker, J. K., Faka, M., & Methven, L. (2017). Whey protein mouth drying influenced by thermal denaturation. *Food Quality and Preference*, 56, 233–240. <http://doi.org/10.1016/j.foodqual.2016.03.008>
- De Graef, V., Depypere, F., Minnaert, M., & Dewettinck, K. (2011). Chocolate yield stress as measured by oscillatory rheology. *Food Research International*, 44(9), 2660–2665. <http://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.05.009>
- El-kalyoubi, M., Khallaf, M. F., Abdelrashid, A., & Mostafa, E. M. (2011). Quality characteristics of chocolate – Containing some fat replacer. *Annals of Agricultural Sciences*, 56(2), 89–96. <http://doi.org/10.1016/j.aosas.2011.05.009>
- German, J. B., & Dillard, C. J. (1998). Fractionated milk fat: Composition, structure, and functional properties. *Food Technology*, 52(2).
- Gibson, G., & Roberfroid, M. (2008). Handbook of Prebiotics. *Handbook of Prebiotics*. <http://doi.org/10.1097/MCG.0b013e318184cddb>
- Gonçalves, E. V., & Lannes, S. C. D. S. (2010). Chocolate rheology. *Ciência E Tecnologia de Alimentos*, 30(4), 845–851. <http://doi.org/10.1590/S0101-20612010000400002>
- Jahurul, M. H. A., Zaidul, I. S. M., Nik Norulaini, N. A., Sahena, F., Abedin, M. Z., Mohamed, A., & Mohd Omar, A. K. (2014). Hard cocoa butter replacers from mango seed fat and palm stearin. *Food Chemistry*, 154, 323–329. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.098>
- Jahurul, M. H. A., Zaidul, I. S. M., Norulaini, N. A. N., Sahena, F., Abedin, M. Z., Ghafoor, K., & Mohd Omar, A. K. (2014). Characterization of crystallization and melting profiles of blends of mango seed fat and palm oil mid-fraction as cocoa butter replacers using differential scanning calorimetry and pulse nuclear

- magnetic resonance. *Food Research International*, 55, 103–109. <http://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.10.050>
- Jahurul, M. H. A., Zaidul, I. S. M., Norulaini, N. A. N., Sahena, F., Jinap, S., Azmir, J., ... Omar, A. K. M. (2013). Cocoa butter fats and possibilities of substitution in food products concerning cocoa varieties, alternative sources, extraction methods, composition, and characteristics. *Journal of Food Engineering*, 117(4), 467–476. <http://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.09.024>
- Konar, N., Toker, O. S., Oba, S., & Sagdic, O. (2016). Improving functionality of chocolate: A review on probiotic, prebiotic, and/or synbiotic characteristics. *Trends in Food Science and Technology*. <http://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.01.002>
- Laguna, L., Primo-Martín, C., Varela, P., Salvador, A., & Sanz, T. (2014). HPMC and inulin as fat replacers in biscuits: Sensory and instrumental evaluation. *LWT - Food Science and Technology*, 56(2), 494–501. <http://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.12.025>
- Lim, J., Inglett, G. E., & Lee, S. (2010). Response to Consumer Demand for Reduced-Fat Foods; Multi-Functional Fat Replacers. *Japan Journal of Food Engineering*, 11(4), 1–6.
- Rezende, N. V., Benassi, M. T., Vissotto, F. Z., Augusto, P. P. C., & Grossmann, M. V. E. (2015). Mixture design applied for the partial replacement of fat with fibre in sucrose-free chocolates. *LWT - Food Science and Technology*, 62(1), 598–604. <http://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.08.047>
- Roberfroid, M. B., Van Loo, J. A. E., & Gibson, G. R. (1998). The bifidogenic nature of chicory inulin and its hydrolysis products. *The Journal of Nutrition*, 128(1), 11–19. <http://doi.org/10.1038/ejcn.2009.64>.
- Roos, Y. H. (1995). Phase Transitions in Foods. *Phase Transitions in Foods*, 271–312. <http://doi.org/10.1016/B978-012595340-5/50009-2>
- Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and Interfacial Phenomena: Fourth Edition*. *Surfactants and Interfacial Phenomena: Fourth Edition*. <http://doi.org/10.1002/9781118228920>
- Rousseau, D., Coutouly, A., Hendricks, P., Hodge, S., & Green, N. L. (2015). Development of an extraction protocol for the removal of the fat phase within chocolate. *LWT - Food Science and Technology*, 64(1), 61–66. <http://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.05.019>
- Schantz, B., & Rohm, H. (2005). Influence of lecithin-PGPR blends on the rheological properties of chocolate. *LWT - Food Science and Technology*, 38(1), 41–45. <http://doi.org/10.1016/j.lwt.2004.03.014>
- Servais, C., Ranc, H., & Roberts, I. D. (2003). Determination of chocolate viscosity. *Journal of Texture Studies*, 34(5-6), 467–497. <http://doi.org/10.1111/j.1745-4603.2003.tb01077.x>
- Shah, A. B., Jones, G. P., & Vasiljevic, T. (2010). Sucrose-free chocolate sweetened with Stevia rebaudiana extract and containing different bulking agents - effects on physicochemical and sensory properties. *International Journal of Food Science and Technology*, 45(7), 1426–1435. <http://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2010.02283.x>
- Silveira, E. O. da, Lopes Neto, J. H., Silva, L. A. da, Raposo, A. E. S., Magnani, M., & Cardarelli, H. R. (2015). The effects of inulin combined with oligofructose and

- goat cheese whey on the physicochemical properties and sensory acceptance of a probiotic chocolate goat dairy beverage. *LWT - Food Science and Technology*, 62(1), 445–451. <http://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.09.056>
- Tao, R., Tang, H., Tawhid-Al-Islam, K., Du, E., & Kim, J. (2016). Electrorheology leads to healthier and tastier chocolate. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(27), 7399–7402. <http://doi.org/10.1073/pnas.1605416113>
- van Nieuwenhuyzen, W., & Szuhaj, B. F. (1998). Effects of lecithins and proteins on the stability of emulsions. *Fett-Lipid.*, 100(7), 282–291. [http://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-4133\(199807\)100:7<282::aid-lipi282>3.0.co;2-w](http://doi.org/10.1002/(sici)1521-4133(199807)100:7<282::aid-lipi282>3.0.co;2-w)
- Vavreck, A. N. (2004). Flow of molten milk chocolate from an efflux viscometer under vibration at various frequencies and displacements. *International Journal of Food Science and Technology*, 39(4), 465–468. <http://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.00805.x>
- Villanueva, N. D. M., Petenate, A. J., & Da Silva, M. A. A. P. (2005). Performance of the hybrid hedonic scale as compared to the traditional hedonic, self-adjusting and ranking scales. *Food Quality and Preference*, 16(8), 691–703. <http://doi.org/10.1016/j.foodqual.2005.03.013>
- Wilson, R., Van Schie, B. J., & Howes, D. (1998). Overview of the preparation, use and biological studies on polyglycerol polyricinoleate (PGPR). *Food and Chemical Toxicology*, 36(9-10), 711–718. [http://doi.org/10.1016/S0278-6915\(98\)00057-X](http://doi.org/10.1016/S0278-6915(98)00057-X)
- Wood, R., Foster, L., Damant, A., Key, P., Wood, R., Foster, L., ... Key, P. (2004). 18 – E442: Ammonium phosphatides. In *Analytical Methods for Food Additives* (pp. 196–200). <http://doi.org/10.1533/9781855737723.220>
- Zhong, Z., & Sun, X. S. (2005). Thermal characterization and phase behavior of cornstarch studied by differential scanning calorimetry. *Journal of Food Engineering*, 69(4), 453–459. <http://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.07.023>
- Tscheuschner, H. D., & Wunsche, D. (1979). Rheological properties of chocolate masses and the influence of some factors. In P. Sherman (Ed.), *Food Texture and Rheology* (pp. 355–368). New York: Academic Press.
- World Health Organization (WHO), Factsheet 311 updated in June 2016, read in 9/2/2017

ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΤΡΟΦΙΜΩΝ: ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ- ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ- ΠΟΙΟΤΗΤΑ- ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑ- ΡΕΟΛΟΓΙΑ- ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ, Κ.Τζιά, Π. Ταούκης, Β. Ωραιοπούλου, εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2009 σελ. 207-220

K. Jackson, **Recipes** S.T. Beckett (Ed.), *Industrial Chocolate Manufacture and Use* (3rd ed.), Oxford, Blackwell Science, London (1999), pp. 323 – 346