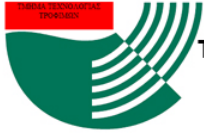




ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ &
ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ



ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελέτη δομικών μεταβολών κατά τη παρασκευή και αποθήκευση
δειγμάτων πραλίνας

Αντόνενκο Τετυάνα, Κουτσογιάννης Νικόλαος

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2014

Μελέτη δομικών μεταβολών κατά τη παρασκευή και αποθήκευση δειγμάτων
πραλίνας

Αντόνενκο Τετούανα, Κουτσογιάννης Νικόλαος

Υποβολή Πτυχιακής διατριβής που αποτελεί μέρος των
απαιτήσεων για την απονομή του πτυχίου του Τμήματος
Τεχνολογίας Τροφίμων του ΤΕΙ Θεσσαλονίκης

Ημερομηνία 9/2014

Εισηγητής: Ραφαηλίδης Στυλιανός

Μελέτη δομικών μεταβολών κατά τη παρασκευή και αποθήκευση δειγμάτων πραλίνας

Αντόνενκο Τετυάνα, Κουτσογιάννης Νικόλαος

ΑΤΕΙ Θεσσαλονίκης, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας &
Τεχνολογίας Τροφίμων & Διατροφής, Τμήμα Τεχνολογίας
Τροφίμων, 57400 Θεσσαλονίκη Τ.Θ. 141

Περίληψη

Σειρές δειγμάτων πραλίνας(υγρής σοκολάτας) παρασκευάστηκαν με σκοπό να μελετηθούν οι δομικές μεταβολές των δειγμάτων κατά την αποθήκευσή τους για χρονικό όριο δύο εβδομάδων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι σειρές των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν ήταν επτά και διέφεραν μεταξύ τους είτε στο περιεχόμενο του φουντουκιού (10%, 5%, 3% και 0% με αντίστοιχη μεταβολή στο περιεχόμενο της ζάχαρης, 50%, 55%, 57% και 60%) είτε στο περιεχόμενο του κακάο (5%, 3% και 0%, με αντίστοιχη μεταβολή του ποσοστού της ζάχαρης 60%, 62% και 65%). Κάθε σειρά δειγμάτων αποτελούταν από δύο παρτίδες, η πρώτη μελετήθηκε ως είχε μετά τη παρασκευή των δειγμάτων και η άλλη μετά από θέρμανση των δειγμάτων στους 70°C με συνεχή ανάδευση και κατόπιν σταδιακή ψύξη μέχρι τους 30°C με ρυθμό 2°C/min (προσομοίωση της διαδικασίας tempering). Τα δείγματα μελετήθηκαν την ημέρα της παρασκευής τους και μετά την επόμενη ημέρα και τουλάχιστο ακόμη δύο φορές σε βάθος χρόνου μέχρι και την τελική ημέρα αποθήκευσης. Οι κύριες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ρεολογικές (σε καθεστώς ροής και σε καθεστώς ταλάντωσης) και η θερμοδομετρία διαφορικής σάρωσης. Τα αποτελέσματα κατέδειξαν το ρόλο που διαδραματίζει η θέρμανση των δειγμάτων με στόχο την ανακρυστάλλωση (tempering) όπου μειώνεται ο αριθμός των πολυμόρφων των λιπαρών συστατικών των δειγμάτων και σταθεροποιείται η δομή των λιπαρών. Επίσης καταδείχτηκε η επίδραση της αποθήκευσης και της παρουσίας υγρασίας στα δείγματα στην αύξηση των τιμών των ρεολογικών παραμέτρων των δειγμάτων. Τέλος, οι δυναμικές μετρήσεις των δειγμάτων σε καθεστώς θερμικής σάρωσης έδειξαν ότι εκτός από τις θερμοκρασίες τήξης των πολυμόρφων των λιπαρών συστατικών που καταγράφηκαν, υπήρξε και μια τιμή θερμοκρασίας εκτός των ορίων τήξης των πολυμόρφων η οποία αποδόθηκε, με κάθε επιφύλαξη, στην εμφάνιση θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Η παρουσία της καταγράφηκε σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν και για ένα εύρος θερμοκρασιών από 40 μέχρι 60°C.

Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της πτυχιακής εργασίας έγινε υπό την επίβλεψη και την καθοδήγηση του Καθηγητή κ. Ραφαηλίδη , τον οποίο ευχαριστούμε θερμά για τη συνεχή υποστήριξη και βοήθεια που προσέφερε σε όλη τη διάρκεια της πτυχιακής εργασίας.

Επίσης ευχαριστούμε την Μαρινοπούλου Άννα για τη βοήθεια της στις πειραματικές διεργασίες.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	8
2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση	9
2.1. Πραλίνα	9
2.2. Σκόνη κακάο	10
2.2.1. Προδιαγραφές για τη σκόνη κακάο	12
2.2.2. Διευθέτηση λιπαρών οξέων στο κακάολιπος	12
2.3. Πολυμορφισμός τριγλυκεριδίων	12
2.3.1. Θερμοδυναμική σταθερότητα των μορφών	14
2.3.2. Σύνθεση τριακυλογλυκερολών στο κακάο	15
2.3.2.1. Δομή του βούτυρο κακάο	16
2.3.3. Crystal seeding.....	18
2.3.4. Κακάολιπος με άλλα λιπαρά	19
2.4. Tempering	20
2.5. Fat bloom.....	21
2.5.1. Μηχανισμοί για το fat bloom	22
2.5.2. Μεταβολές θερμικών ιδιοτήτων μετά το fat bloom	25
2.6. Sugar bloom.....	25
2.7. Έλαια πραλίνας.....	26
2.8. Βαμβακέλαιο	27
2.9. Φουντούκι	27
2.10. Συστατικά πραλίνας και πως επιδρούν στη συμπεριφορά του τελικού προϊόντος	29
2.10.1. Μέγεθος σωματιδίων στη πραλίνα και επίδραση στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος	29
2.10.2. Ο ρόλος του λίπους στις ρεολογικές ιδιότητες	30
2.10.3. Ο ρόλος της ζάχαρης	30
2.10.4. Σκόνη γάλακτος	31
2.10.5. Σωματίδια κακάου.....	32
2.10.6. Επιφανειοδραστικές ουσίες	32
2.10.7. Επίδραση της υγρασίας στη ροή της πραλίνας	33
2.11. Ρεολογικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό της ποιότητας	33
2.12. Ιδιότητες υφής (texture properties).....	36
2.13. Ιδιότητες τήξης	37
2.14. Ιξωδοελαστική συμπεριφορά (Oscillatory test).....	37

3.	Σκοπός της εργασίας.....	41
4.	Υλικά και μέθοδοι.....	42
4.1.	Υλικά – Όργανα	42
4.1.1.	Πρώτη ύλη.....	42
4.1.2.	Αντιδραστήρια.....	42
4.1.3.	Όργανα	42
4.2.	Επεξεργασία	43
4.2.1.	Κωδικοί συνταγών.....	43
4.2.2.	Άλεση στο σφαιρόμυλο.....	45
4.2.3.	Ανακρυστάλλωση.....	45
4.2.4.	Αποτελεσματικότητα της διαδικασίας της ανακρυστάλλωσης (tempering) και της επίδρασης των διαφορετικών αναλογιών σε συστατικά	46
4.2.5.	Μετανάστευση υγρασίας στη πραλίνα.....	46
4.3.	Μέθοδοι Ανάλυσης	46
4.3.1.	Προσδιορισμός υγρασίας.....	46
4.3.2.	Υπολογισμός υγρασίας για τη τελική συνταγή με ισοζύγια μάζας.....	47
4.3.3.	Προσδιορισμός λιπαρών οξέων στα υγρά έλαια της πραλίνας (Μεθυλεστέρες – Gas Chromatography)	47
4.3.4.	Διαφορική θερμιδομετρική ανάλυση (DSC)	49
4.3.5.	Ρεολογικές μετρήσεις	49
5.	Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	49
5.1.	Πρώτη ύλη.....	49
5.1.1.	Υγρασία πρώτων υλών	49
5.1.2.	Αποτελέσματα σύστασης λιπαρών οξέων για τα υγρά έλαια της πραλίνας	50
5.1.3.	Θερμικές ιδιότητες πρώτων υλών	51
5.1.3.1.	Σκόνη κακάο	51
5.1.3.2.	Φουντούκι	51
5.1.3.3.	Έλαια πραλίνας.....	52
5.1.3.4.	Ζάχαρη.....	53
5.2.	Αποτελέσματα DSC δειγμάτων πραλίνας	53
5.2.1.	Αποτελέσματα 1 ^{ης} συνταγής.....	53
5.2.2.	Αποτελέσματα 2 ^{ης} συνταγής	57
5.2.3.	Αποτελέσματα 3 ^{ης} συνταγής	60
5.2.4.	Αποτελέσματα 4 ^{ης} συνταγής.....	62

5.2.5.	Αποτελέσματα 5 ^{ης} συνταγής	65
5.2.6.	Αποτελέσματα 6 ^{ης} συνταγής	67
5.2.7.	Αποτελέσματα 7 ^{ης} συνταγής	68
5.3.	Αποτελέσματα υγρασίας για κάθε συνταγή πραλίνας	72
5.4.	Μετανάστευση υγρασίας.....	72
5.5.	Ρεολογικές μετρήσεις.....	73
5.5.1.	Μετρήσεις ιξώδους	73
5.5.2.	Δυναμικές μετρήσεις.....	80
6.	Συμπεράσματα	85
7.	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	85
8.	Βιβλιογραφία.....	86

1. Εισαγωγή

Η πραλίνα που προορίζεται για το γέμισμα αποτελείται από τα φυτικά έλαια, ζάχαρη, σκόνη γάλακτος, γαλακτωματοποιητές, λιποδιαλυτά αρώματα, συνήθως ξηρούς καρπούς. Τα υδρόφιλα στερεά σωματίδια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και προσδιορίζουν τις ιδιότητες του προϊόντος (Padar, 2009). Τεχνολογικά, η πραλίνα είναι ελεύθερη από νερό, είναι μια διασπορά των ξηρών συστατικών σε υγρό λίπος. Τα υγρά λίπη των καρπών στην μάζα της πραλίνας προσδίδουν πλαστικότητα. Η παρουσία των στερεών λιπών στη πραλίνα καθορίζει τις ιδιότητες αντοχής της και το ιξώδες της (Воробьев et al., 2004).

Η πραλίνα είναι πολύ παρόμοια με τη σοκολάτα στη σύνθεση, τη μέθοδο παραγωγής και ορισμένες φυσικοχημικές ιδιότητες. Η πραλίνα, όπως και η σοκολάτα αποτελούνται περίπου κατά το ένα τρίτο τους σε λίπος, 50-60% ζάχαρη και 1,5-2,5% υγρασία. Η πραλίνα παρουσιάζει ψευδοπλαστική συμπεριφορά και μπορεί να αποδοθεί δομικά σαν πλαστικά-παχύρευστα συστήματα. Τα κύρια ρεολογικά χαρακτηριστικά της πραλίνας είναι η πλαστική αντοχή και το ιξώδες. Η πλαστική αντοχή τέτοιων συστημάτων εξαρτάται κυρίως από την αναλογία των λιπών που αποτελούν τη σύνθεση τους, και τη συγκέντρωση της στερεής φάσης, την υγρασία και την ποσότητα του λίπους. Οι πραλίνες που διαφέρουν στις φυσικές και τεχνολογικές ιδιότητες μπορούν να παρασκευαστούν μεταβάλλοντας την αναλογία των διαφόρων λιπών. Τα μίγματα λιπών, συνήθως δύο ή τριών συστατικών, προσδιορίζουν το ιξώδες, την πλαστική αντοχή, τη θερμοκρασία τήξης και στερεοποίησης της πραλίνας (Истомина et al., 1979). Η επιλογή του κατάλληλου λίπος για αυτό το είδος του προϊόντος είναι συνεπώς πολύ πολύπλοκη και απαιτεί ολοκληρωμένη γνώση τόσο των χαρακτηριστικών της πλήρωσης των λιπών και των πολύπλοκων διαδικασιών που θα μπορούσαν να συμβούν κατά τη διάρκεια της παραγωγής και κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των πραλίνων. Επιπλέον, είναι σημαντικό να έχουμε εκτεταμένη γνώση και την ικανότητα να καθορίσουμε την κρυστάλλωση των λιπών που χρησιμοποιούνται, προκειμένου να προβλεφθεί η συμπεριφορά τους κατά τη διάρκεια της περαιτέρω επεξεργασίας (Pajin, 2007).

Η διάρκεια ζωής της πραλίνας ως προϊόν σοκολάτας εξαρτάται από πολλές παραμέτρους όπως: θερμοκρασία αποθήκευσης και υγρασία, διαθεσιμότητα

του οξυγόνου στο άμεσο περιβάλλον, παράγοντες που σχετίζονται άμεσα με το υλικό συσκευασίας που χρησιμοποιείται, τεχνολογία παρασκευής, καθώς και η προσθήκη άλλων συστατικών όπως λίπη, ξηροί καρποί κ.λ.π. (Mexis et al., 2010).

Υψηλό επίπεδο ακόρεστων λιπαρών που προέρχονται από καρπούς, τα οποία είναι κυρίως υγρά έλαια σε συνθήκες περιβάλλοντος, οδηγεί σε δύο μεγάλα προβλήματα κατά την αποθήκευση: μετανάστευση του ελαίου και οξειδωτική τάγγιση. Μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους που αφορούν τη διάρκεια ζωής στο ράφι ενός προϊόντος σοκολάτας είναι η ανάπτυξη του fat bloom (ανακρυστάλλωση του λίπους): η γυαλιστερή επιφάνεια γίνεται θαμπή και, αργότερα, αρχίζει να αναπτύσσεται ένα γκριζωπό-λευκό στρώμα. Ο μηχανισμός του fat bloom είναι ο μετασχηματισμός των θερμοδυναμικά ασταθών β_V κρυστάλλων βουτύρου κακάο σε β_{VI} . (Nöbel et al., 2009).

Η κρυστάλλωση της ζάχαρης (sugar bloom) προκαλείται κατά την αποθήκευση της σοκολάτας σε υγρές συνθήκες (RH 70-80%) ή με ύγρανση της επιφάνειας, προκαλώντας την διαλυτοποίηση των μικρών σωματιδίων ζάχαρης στην επιφάνεια της σοκολάτας και, μετά από την εξάτμιση του νερού, τον σχηματισμό μεγαλύτερων κρυστάλλων (Belitz et al., 2011).

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη των δομικών μεταβολών της πραλίνας φουντουκιού κατά τη παρασκευή και αποθήκευση, ώστε να εξεταστούν οι μεταβολές που γίνονται στη πραλίνα όσο περνάει ο χρόνος, και πως επηρεάζουν τη δομή της τα συστατικά που την αποτελούν.

2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1. Πραλίνα

Ως πραλίνα σοκολάτας σύμφωνα με τον Codex Alimentarius ορίζεται το προϊόν, όπου το περιεχόμενο σε σοκολάτα δεν πρέπει να είναι μικρότερο από 25% του συνολικού βάρους του προϊόντος. Το υπόλοιπο ποσοστό μπορεί να αποτελείται από φουντούκια ή/και άλλα υλικά πλήρωσης (fat filling) (Pajin et al., 2007). Ο όρος σοκολάτα είναι ένας γενικός όρος που χρησιμοποιείται για πολλά ομοειδή προϊόντα και μπορεί να περιέχει ως πρώτη ύλη κακάο και μπορεί να συνδυαστεί με προϊόντα γάλακτος, ζάχαρη, γλυκαντικά. Άλλα

εδώδιμα υλικά που μπορούν να προστεθούν είναι αλεύρι, άμυλο άλλα και ζωικά λιπαρά, τα τρία υλικά αυτά δεν πρέπει να ξεπερνούν το 40% του τελικού βάρους του προϊόντος. Τα φυτικά λιπαρά εκτός του κακαοβούτυρου δεν πρέπει να ξεπερνούν το 5% από το τελικό προϊόν, όπου απαιτείται το ποσοστό αυτό διαμορφώνεται. Οι προδιαγραφές για την σοκολάτα και άλλα είδη σοκολάτας φαίνονται στο Πίνακα 1. Άρα σύμφωνα με τον ορισμό της πραλίνας και τις προδιαγραφές για τη σοκολάτα, η πραλίνα πρέπει να αποτελείται τουλάχιστον 8,75% στερεά κακάο (το 8,75% προκύπτει: αν το 25% πρέπει να είναι σοκολάτα και μια σοκολάτα πρέπει να αποτελείται από 35% στερεά κακάο, τότε $(25 \cdot 0,35)$ προκύπτει το 8,75%).

Πίνακας 1. Προδιαγραφές για τα είδη σοκολάτας

PRODUCTS	CONSTITUENTS (en %)						
	Cocoa Butter	Fat-free Cocoa Solids	Total Cocoa Solids	Milk Fat	Total Milk Solids	Starch / Flour	Hazelnuts
2.1 CHOCOLATE TYPES (COMPOSITION)							
2.1.1 Chocolate	≥18	≥14	≥35				
2.1.1.1 Chocolate a la taza	≥18	≥14	≥35			< 8	
2.1.2 Sweet Chocolat	≥18	≥12	≥30				
2.1.2.1 Chocolate familiar a la taza	≥18	≥12	≥30			< 18	
2.1.3 Couverture Chocolate	≥31	≥2.5	≥35				
2.1.4 Milk Chocolate		≥2.5	≥25	≥2.5-3.5	≥12-14		
2.1.5 Family Milk Chocolate		≥2.5	≥20	≥5	≥20		
2.1.6 Milk Chocolate couverture		≥2.5	≥25	≥3.5	≥14		
2.1.7 Other chocolate products							
2.1.7.1 White Chocolate	≥20			≥2.5-3.5	≥14		
2.1.7.2 Gianduja Chocolate		≥8	≥32				≥20 et ≤40
2.1.7.3 Gianduja Milk Chocolate		≥2.5	≥25	≥2.5-3.5	≥10		≥15 et ≤40

(Codex Stand 87), % επί ξηρής ουσίας

2.2. Σκόνη κακάο

Για να παρασκευαστεί κάθε είδος σοκολάτας πρέπει να χρησιμοποιηθεί σκόνη κακάο, τα κύρια είδη σκόνης που έχουν οριστεί είναι σκόνη κακάο (cacao powder), σκόνη κακάο με μειωμένα λιπαρά (fat-reduced cacao powder) και σκόνη κακάο με πολύ μειωμένα λιπαρά (highly fat-reduced cacao powder).

Σκόνη κακάο είναι το προϊόν που προέρχεται από πάστα κακάο (cacao cake) και μετατρέπεται σε σκόνη. Για να παρασκευαστεί η σκόνη κακάο, αρχικά

συλλέγονται οι σπόροι κακάο και αφήνονται να ζυμωθούν για 3-7 μέρες, γίνεται καθαρισμός των σπόρων, ξήρανση, αποστείρωση για καταστροφή των μικροοργανισμών, η αποστείρωση μπορεί να γίνει πριν ή μετά το ψήσιμό (roasting), όταν γίνεται μετά η αποστείρωση, γίνεται για να καταστραφούν θερμοανθεκτικά βακτήρια που μπορεί να επέζησαν, ακολουθεί η εξουδετέρωση με αλκάλι, για να απομακρυνθούν τα σαπωνοποιησιμα συστατικά (π.χ. κηροί), το pH από 5 φτάνει το 7, μετά γίνεται το ψήσιμο (roasting), σε αυτό το στάδιο φεύγουν και οι μεγαλύτερες ποσότητες από τις φλούδες και αποκτά και το σκούρο χρώμα (αντίδραση Maillard). Στο Πίνακα 2 φαίνονται τα αμινοξέα και τα προϊόντα αποικοδόμησης που προκύπτουν στη σοκολάτα, στις αντιδράσεις Maillard στη σοκολάτα γίνεται και η αντίδραση Strecker από δικαρβονυλικές ενώσεις. Μετά ακολουθεί άλεση των ινών του κακάο και από ίνες κακάο (cacao nib) γίνεται σε υγρό κακάο (cacao liquor), το λίπος βρίσκεται σε ποσοστό 55%, μετά το λίπος μειώνεται σε ποσοστό 22-24 % για πάστα με υψηλό λίπος (high fat cake) και 10-12 για πάστα με λίγο λίπος (low fat cake), μετά γίνεται άλεση της πάστας σε μικρά σωματίδια <30µm και έτσι μετά τη κονιορτοποίηση προκύπτει η σκόνη κακάο. Η αποθήκευση του πρέπει να γίνεται σε θερμοκρασία 15-17 ° C και ο χώρος να έχει σχετική υγρασία <50% (Afoakwa, 2010; Rousseau et al., 2007).

Πίνακας 2. Αμινοξέα και προϊόντα αποικοδόμησης που έχουν ανιχνευθεί στη σοκολάτα

Amino acids	Degradation products		
	Amine	Aldehyde	Acid
Alanine	Ethylamine	Acetaldehyde	Acetic acid
Glycine	Methylamine	2-Methylpropanal	Formic acid
Valine	Isobutylamine	3-Methylbutanal	2-Methylpropanoic acid
Leucine	Isoamylamine	2-Methylbutanal	3-Methylbutanoic acid
Isoleucine	2-Phenethylamine	2-Phenylacetaldehyde	2-Methylbutanoic acid
Threonine		Methional	2-Hydroxypropanoic acid
Phenylalanine			2-Phenylacetic acid
Tyrosine			2-(4-Hydroxyphenol)
Methionine			acetic acid

(Afoakwa, 2010)

2.2.1. Προδιαγραφές για τη σκόνη κακάο

Η υγρασία στη σκόνη κακάο δεν πρέπει να ξεπερνά το 7%. Οι προδιαγραφές για τη περιεκτικότητα σε βούτυρο κακάο φαίνονται στο Πίνακα 3.

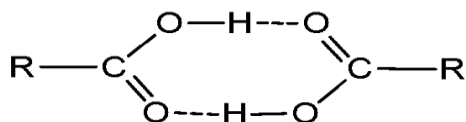
Πίνακας 3. Απαιτήσεις σε βούτυρο κακάο στα είδη σκόνης κακάο

Κατηγορία	Περιεκτικότητα σε κακαόλιπος
Cacao powder	≥20%
Fat-reduced cacao powder	≥10% αλλά <20%
Highly reduced cacao powder	<10%

% υπολογισμένο επί ξηρής βάσης (codex stan105)

2.2.2. Διευθέτηση λιπαρών οξέων στο κακαόλιπος

Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα που υπάρχουν μέσα στο κακαόλιπος διευθετούνται ως διμερή. Η δομή αυτή πραγματοποιείται με δεσμό υδρογόνου ανάμεσα στις καρβοξυλομάδες των λιπαρών οξέων (Belitz et al., 2011) Σχήμα 1. Με τον τρόπο αυτό αυξάνονται οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις.



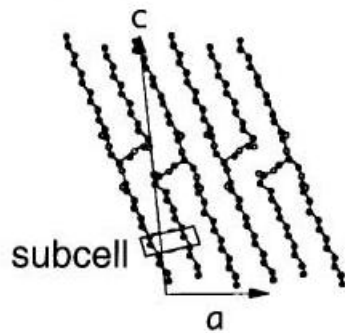
Σχήμα 1. Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των καρβοξυλομάδων των λιπαρών οξέων.

2.3. Πολυμορφισμός τριγλυκεριδίων

Οι τριακυλογλυκερόλες παρουσιάζουν πολυμορφισμό, δηλαδή έχουν τη δυνατότητα διευθέτησης σε πάνω από ένα τύπο δομής. Η κρυσταλλική συμπεριφορά, το μέγεθος αλλά και η μορφολογία του κρυστάλλου επηρεάζεται από τη μοριακή δομή της τριακυλογλυκερόλης, όπως το χαρακτήρα των λιπαρών οξέων από όπου αποτελείται, δηλαδή αν είναι κορεσμένα ή ακόρεστα, τη στερεοχημική διάταξη των διπλών δεσμών (αν ο διπλός ή οι διπλοί δεσμοί είναι cis ή trans), αλλά και από το μέγεθος των ανθρακικών αλυσίδων των λιπαρών (Belitz et al., 2011). Ακόμα η θέση που

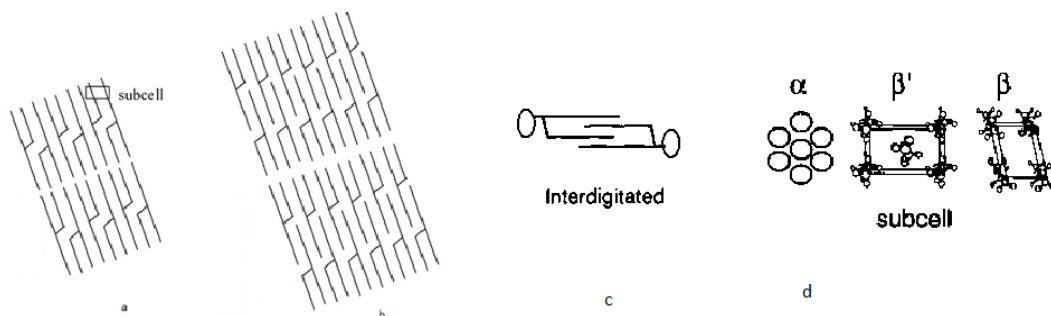
θα διευθετηθούν τα λιπαρά οξέα στη τριακυλογλυκερόλη (στερεοισομέρεια) επηρεάζει όλες τις ιδιότητες του λίπους, χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το SSO (1,2-distearoyl-rac-3-oleoyl-rac-glycerol), όπου είναι στερεοισομερές του SOS (τριγλυκερίδιο του κακάου) R1:στεατικό, R2: ελαϊκό, R3: στεατικό, παρά όλα αυτά έχουν διαφορετικές ιδιότητες. Εκτός από τη δομή μεγάλη σημασία έχουν και οι εξωτερικοί παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η πίεση, η παρουσία διαλύτη, ο ρυθμός κρυστάλλωσης κ.α. (Sato, 2001). Οι κύριες δομές που παρουσιάζουν τα τριγλυκερίδια είναι τρεις: α εξαγωνική, β' ορθορομβική και β' τρικλινές σύστημα. Η α μορφή είναι η λιγότερο πυκνή, χαλαρά διευθετημένη και με μήκος 5 μm. Η α μορφή δεν παρουσιάζει σταθερότητα, τα λίπη δεν είναι σταθερά σε αυτή την μορφή, για να παραμείνουν σε αυτή τη μορφή πρέπει να αναμιχτούν με γαλακτωματοποιητές, αλλιώς μεταπίπτουν στις πιο θερμοδυναμικά σταθερές μορφές. Οι μεταβολές αυτές είναι μονοτροπικές, προχωρούν από την ασταθέστερη στην πιο σταθερή, δηλαδή από την α στη β' και μετά στη β. Η β' μορφή παρουσιάζεται συνηθέστερα στα λίπη που αποτελούνται από διαφορετικά λιπαρά οξέα. Οι κρύσταλλοι με τη β' μορφή είναι μικροί και έχουν μήκος 1-2 μm. Η β μορφή έχει το υψηλότερο σημείο τήξης και έχει τη μεγαλύτερη σταθερότητα, το μήκος του κρυστάλλου προς τα πάνω είναι 50 μm Σχήμα 2 (McClements, 2007). Η β μορφή εμφανίζεται σε τριγλυκερίδια με όμοια ή παρόμοια λιπαρά οξέα, η δομή τη αλυσίδας παράγεται από μια επαναλαμβανόμενη αλληλουχία ακυλικών αλυσίδων που εμπλέκονται κατά μήκος του άξονα (lamella) (Σχήμα 2). Παρά όλα αυτά όταν τα τριγλυκερίδια δεν αποτελούνται από παρόμοια λιπαρά οξέα, η β μορφή μπορεί να σχηματιστεί επειδή οι αλυσίδες διευθετούνται κατάλληλα έτσι ώστε να σχηματιστεί η β μορφή (Sato, 2001).

tricaprin β form
($R_1=R_2=R_3$ =capric acid)



Σχήμα 2. Μήκος κρυστάλλου προς τα πάνω (c) (Sato, 2001).

Όλες οι παραπάνω δομές μπορούν να έχουν τη μορφή DCL(double chain length) ή TCL (triple chain length) Σχήμα 3. Η DCL είναι συνηθέστερη όταν τα λιπαρά είναι συγκρίσιμα σε μέγεθος, ενώ η TCL,όταν τα λιπαρά είναι διαφορετικά σε μέγεθος. Άρα είναι αναμενόμενο η TCL να είναι λιγότερο διατεταγμένη από τη DCL (Boodhoo et al., 2007).

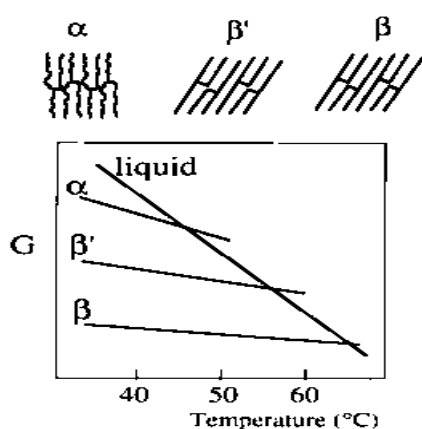


Σχήμα 3. a) DCL (double chain length), b) TCL (triple chain length, c) interdigitated κυρίως σε λιπίδια με πολική κεφαλή π.χ. φωσφολιπίδια, d) subcell) (Boodhoo et al., 2007).

2.3.1. Θερμοδυναμική σταθερότητα των μορφών

Το ότι η β μορφή είναι η πιο σταθερή θερμοδυναμικά μορφή μπορεί να φανεί και με ένα διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs – θερμοκρασίας (Σχήμα 4). Η τιμή της ενέργειας Gibbs είναι μεγαλύτερη στη μορφή α και μικρότερη στη μορφή β (Sato, 2001). Η ενέργεια αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εντοπισθεί η σταθερότερη κατάσταση του συστήματός, δηλαδή αυτή με τη μικρότερη ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs, (καθώς μια

μεταβολή θα γίνει αυθόρμητα αν η ελεύθερη ενέργεια ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) γίνει μικρότερη)



Σχήμα 4. Ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs – θερμοκρασία για τις τρεις μορφές τριπαλμιτίνης (PPP) (Sato, 2001).

2.3.2. Σύνθεση τριακυλογλυκερολών στο κακάο

Η σύσταση του λίπους του κακάο είναι διαφορετική από περιοχή σε περιοχή, αλλά και από είδος σε είδος. Μια τυπική σύσταση για το είδος *Theobroma cacao* από τη περιοχή της Μαλαισίας φαίνεται στον Πίνακα 4. (Segal et al., 2005).

Πίνακας 4. Σύσταση τριακυλογλυκερολών στο κακάο

Triacylglycerol	Composition (%)
Dipalmitoyl-linoleyl-glycerol (PLP)	2.7
Trioleyl-glycerol (OOO)	0.7
Palmitoyl-di-oleyl-glycerol (POO) + palmitoyl-stearoyl-linoleyl-glycerol (PLS)	5.5
Dipalmitoyl-oleyl-glycerol (POP)	14.6
Distearoyl-linoleyl-glycerol (SLS)	1.2
Stearoyl-di-oleyl-glycerol (SOO)	3.1
Palmitoyl-stearoyl-oleyl-glycerol (POS)	40.8
Distearoyl-oleyl-glycerol (SOS)	29.9

(Segal et al., 2005)

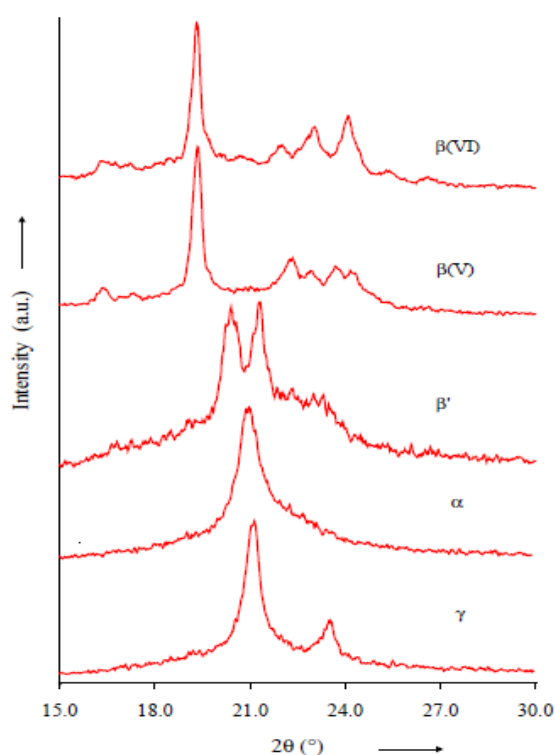
2.3.2.1. Δομή του βούτυρο κακάο

Το λίπος του κακάο αποτελείται από τρεις κατηγορίες τριγλυκεριδίων, κορεσμένα τριγλυκερίδια, τριγλυκερίδια με ακόρεστα λιπαρά οξέα και τα τριγλυκερίδια με πολυακόρεστα σε πολύ μικρές ποσότητες (McClements, 2007). Τα κύρια λιπαρά οξέα που αποτελούν τα τριγλυκερίδια του κακάο είναι το παλμιτικό, ελαϊκό και το στεατικό. Όπως αναφέρεται και πιο πάνω οι βασικές μορφές είναι η α, β', και η β, όμως όταν το λίπος αποτελείται από λιπαρά οξέα με διπλούς δεσμούς ή όταν το μέγεθος τους δεν είναι συγκρίσιμο τότε εμφανίζονται περισσότερες δομές. Τα τριγλυκερίδια που βρίσκονται στο κακάο στη μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι το POS (R1:παλμιτικό, R2: ελαϊκό και R3: στεατικό) και το SOS (1,3-distearoyl, 2-oleoyl-*sn*-glycerol), R1:στεατικό, R2: ελαϊκό, R3: στεατικό (Segal et al., 2005; Sato et al., 2001). Οι μορφές που εμφανίζει το κακαόλιπος είναι έξι όπως φαίνεται και στο Πίνακα 5 μαζί με τις ιδιότητες τους. Στο Σχήμα 5 φαίνεται ανάλυση 5 δομών του λίπους της σοκολάτας με XRD (Schenk & Peschar 2004). Ανάλογα με το ρυθμό και το βαθμό της ψύξης, τα λιπαρά μπορούν να κρυσταλλώσουν σε μια από αυτές τις μορφές. Η sub-α μορφή προκύπτει με γρήγορη ψύξη όταν η σοκολάτα είναι λειωμένη, η α μορφή προκύπτει με ρυθμό ψύξης 2 °C/min, η μορφή β'2 προκύπτει με αποθήκευση σε θερμοκρασία 5-10 °C, μετά από αυτή τη μορφή αν η σοκολάτα αποθηκευτεί σε θερμοκρασία 16-21 °C μετατρέπεται η β'1. Μετά από διάστημα λίγων ημερών μετατρέπεται η β2 μορφή και αν το λίπος αποθηκευτεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μεταπίπτει στη β1 μορφή μετά από διάστημα εβδομάδων ή μηνών. Η β1 μορφή είναι η πιο σταθερή με το υψηλότερο σημείο τήξης, το μέγεθος των κρυστάλλων είναι μεγάλο περίπου 50 μm, το μέγεθος αυτό δεν είναι επιθυμητό καθώς τα συστατικά που αποτελούν τη πραλίνα πρέπει να έχουν μέγεθος μικρότερο από 30μm (McClement, 2007). Η επιθυμητή μορφή για το λίπος του κακάο είναι η β2, καθώς το σημείο τήξης είναι μεγαλύτερο από τη θερμοκρασία του δωματίου και μικρότερο από τη θερμοκρασία του σώματος (σημαντική ιδιότητα για τη σοκολάτα), ακόμα το μέγεθος των κρυστάλλων είναι μικρότερο από 30 μm, επίσης δίνει λαμπρότητα στο τελικό προϊόν.

Πίνακας 5. Μορφές βούτυρο κακάο (McClement, 2007)

Form	Polymorph	Molecular packing	Chain packing	Common means of development	M. pt. (°C)
I	sub- α (γ)	Orthorhombic	Double	Rapid cool from melt	16–18
II	α	Hexagonal	Double	Cool from melt at 2 °C/min	21–22
III	β'_2	Orthorhombic	Double	From Form II stored at 5–10 °C	25.5
IV	β'_1	Orthorhombic	Double	From Form III stored at 16–21 °C	27–29
V	β_2	Triclinic	Triple	Transformation of Form IV	34
VI	β_1	Triclinic	Triple	From Form V (weeks to months at RT)	36

Note: M. pt. is melting point; RT is room temperature



Σχήμα 5. XRD για το βούτυρο κακάο για τις 5 από τις έξι μορφές (μήκος κύματος $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) Οι ισοαποστάσεις d-spacing (η απόσταση μεταξύ ομοειδών ατομικών επιπέδων) κυμαίνονται από 3 έως 6 \AA . Η απόσταση d υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης Bragg $\lambda=2d\sin\theta$ (Schenk & Peschar 2004).

Αρκετοί ερευνητές έχουν εντοπίσει τις ίδιες μορφές αλλά με λίγο διαφορετικά σημεία τήξης αυτό οφείλεται στις διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν. Στο Πίνακα 6 φαίνονται οι μορφές που ανιχνεύτηκαν από διάφορους ερευνητές. Η διαφορετική μορφή που φαίνεται στον πίνακα αυτόν

είναι η μορφή γ σύμφωνα με τον Van Malssen et al., 1996 που αναφέρει για μια κρυσταλλική μορφή με σημείο τήξης -5 - +5.

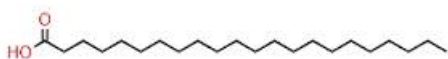
Πίνακας 6. Κρυσταλλικές μορφές για λίπος του κακάο

Vaeck (1960)		Wille and Lutton (1966)		Van Malssen et al. (1996)	
Form	Melting range (C)	Form	Melting point (C)	Form	Melting range (C)
γ	16–18	I	17.3	γ	-5–+5
α	21–24	II	23.3		17–22
β'	27–29	III	25.5	β' ₂	20–27
		IV	27.5	β' ₁	
β	34–35	V	33.8	β ₂	29–34
		VI	36.3	β ₁	

(EHLERS et al., 2012).

2.3.3. Crystal seeding

Πολλές φορές για να επιτευχθεί η επιθυμητή μορφή, γίνεται προσθήκη κρυστάλλων που δρουν σαν πυρήνες (crystal seeding). Η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη για τον έλεγχο πολυμορφικών συστημάτων όπως το λίπος του κακάου (Smith et al., 2008; Sato, 2001). Σύμφωνα με το Sato, 2001 για τη κρυστάλλωση του λίπους από το κακάο στη β2 μορφή γίνεται crystal seeding με BOB (1,3-behenoyl- 2-sn-oleoyl-glycerol)(η δομή του behenic acid φαίνεται στο Σχήμα 6), όπου έχει τον ίδιο πολυμορφισμό με το κακαόλιπος και η θερμικές ιδιότητες του είναι καλύτερες. Ένας τρόπος σποράς που αναφέρει Svanberg et al., 2011 είναι να λειώσουν όλες μορφές με θέρμανση στους 50 °C για 20 min, μετά η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 34 °C και γίνεται προσθήκη των πυρήνων με την επιθυμητή μορφή. Στη συνέχεια το σύστημα μένει στους 14 °C για μια ώρα ώστε να αναπτυχθούν οι κρύσταλλοι του κακαοβούτυρου. Το ρόλο της ουσίας BOB έχει η ζάχαρη σε συστήματα που δεν γίνεται σπορά κρυστάλλων σύμφωνα με Svanberg et al., 2011 (πιο αναλυτικά κεφάλαιο 1.11.3.).

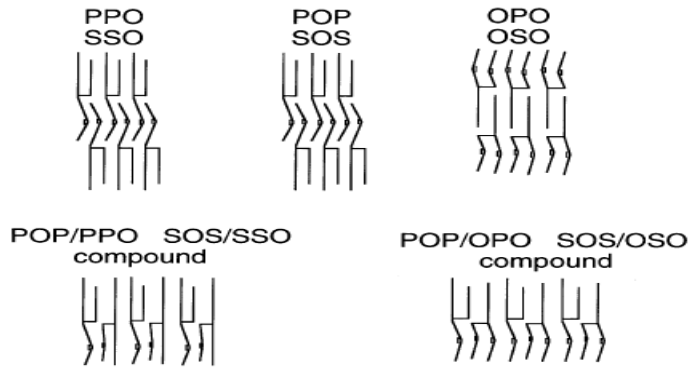


Σχήμα 6. Δομή μορίου behenic acid (λιπαρό οξύ που συμμετέχει στις θέσης 1 και 3 του τριγλυκεριδίου: 1,3-behenoyl- 2-*sn*-oleoyl-glycerol).

2.3.4. Κακαόλιπος με άλλα λιπαρά

Όταν το λίπος της σοκολάτας αναμιχθεί με ακόρεστα λιπαρά, όπως τα λιπαρά των ξηρών καρπών (τριελαΐνη), όπου έχουν χαμηλό σημείο τήξης, το λίπος της σοκολάτας θα διαλυθεί, όμως το σημείο τήξης του κακαόλιπους είναι υψηλό με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν κρύσταλλοι μέσα στη λιπαρή φάση (monotectic behaviour). Αυτό το πρόβλημα εμφανίζεται σε πραλίνες και σοκολάτες γεμίσματος (Sato et al., 2001). Σύμφωνα με τον Smith et al., (2008) η προσθήκη έστω και 1% ελαίου φουντουκιού βοηθάει στη μετατροπή τη β2 μορφής του βούτυρο κακάο στη μη επιθυμητή μορφή β1.

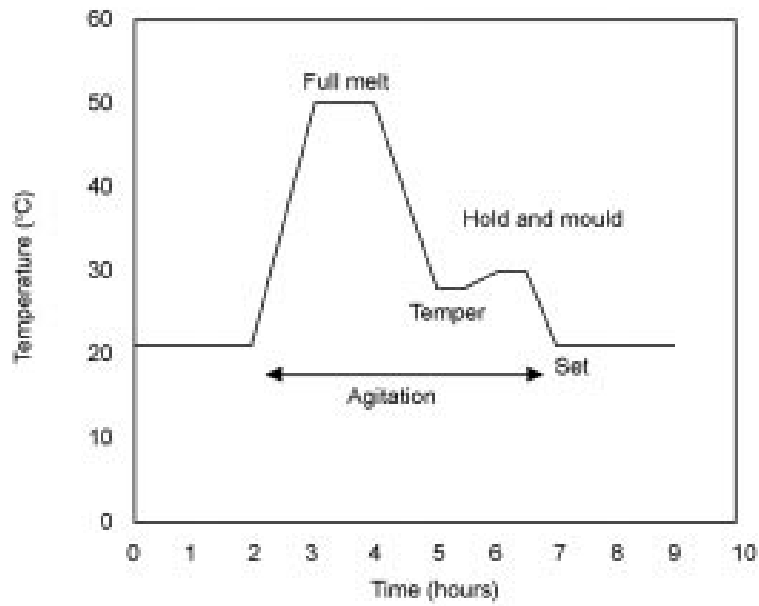
Όταν το κακαόλιπος αναμιχθεί με λιπαρά όπως τα λιπαρά του γάλακτος ή με λιπαρά με παρόμοια σύσταση τότε έχουμε ένα ευκτικό μίγμα, με τα λιπαρά αυτά εμποδίζεται το fat bloom. Λιπαρά όπως lauric fats, palm kernel και το coconut oils έχουν παρόμοιες ιδιότητες με το κακαόλιπος και κρυσταλλώνουν μόνο στη β' μορφή και χρησιμοποιούνται για την αντικατάσταση του λίπους από τη σοκολάτα, παρά όλα αυτά η νομοθεσία δεν επιτρέπει φυτικά λιπαρά σε ποσοστό μεγαλύτερο από 5% για αντικατάσταση του λίπους από κακάο (Cocoa and Chocolate Products Regulations, 2003). Ο τρόπος με τον οποίο διαμορφώνονται και δημιουργείται το ευκτικό μείγμα φαίνεται στο Σχήμα 7.



Σχήμα 7. Διευθέτηση μείγματος διαφορετικών τριγλυκεριδίων (Sato, 2001).

2.4. Tempering

Για να δημιουργηθεί η επιθυμητή κρυσταλλική μορφή, πρέπει να εφαρμοστεί καθορισμένο καθεστώς θερμοκρασιών, ώστε να δημιουργηθεί η μορφή β2, αν δεν γίνει αυτό και έχουμε διαφορετικούς τύπους κρυστάλλων, με διαφορετικό μέγεθος, θα δημιουργηθεί οργανοληπτικό πρόβλημα, καθώς οι μικροί κρύσταλλοι θα δρουν ως πυρήνες και θα έχουμε συνένωση του λίπους, ακόμα αν υπάρχει και η τελευταία μορφή τότε αυτή δεν θα λειώνει στο στόμα, αφού το σημείο τήξης είναι μεγαλύτερο από τη θερμοκρασία του στόματος. Για να γίνει το Tempering γίνεται τήξη του λίπους σε θερμοκρασία 50 °C, όπου γίνεται τήξη όλων των μορφών, μετά ακολουθεί ψύξη με ανάδευση μέχρι να επιτευχθεί η θερμοκρασία 27 °C, έτσι δημιουργούνται οι μορφές β'2 (25,5 °C) , β'1(27-29 °C) και η επιθυμητή β2 (33 °C). Για να καταστραφούν οι άλλες δυο μορφές πρέπει να γίνει θέρμανση στους 31 βαθμούς και να μείνει μόνο η β2 μορφή. Ο χρόνος που θα διαρκέσει το tempering εξαρτάται από το είδος σοκολάτας που θα παραχθεί, για τις σοκολάτες επικάλυψης και τη πραλίνα ο χρόνος μπορεί να διαρκέσει από 20-360 min. Στο Σχήμα 8 φαίνεται ένα πρωτόκολλο tempering για σοκολάτα (McClement, 2007).



Σχήμα 8. Πρωτόκολλο tempering για σοκολάτα (McClement, 2007)



Σχήμα 9. Εργοστασιακό μηχάνημα για tempering (Afoakwa, 2010)

2.5. Fat bloom

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα των προϊόντων σοκολάτας είναι το fat bloom όπου στο φαινόμενο αυτό το λίπος έρχεται στη επιφάνεια. Αυτό το φαινόμενο δίνει θαμπή και μπαγιάτικη όψη, αντί για γυαλιστερή επιφάνεια. Όταν στην επιφάνεια οι κρύσταλλοι του λίπους έχουν μέγεθος μικρότερο από 5 μm, η επιφάνεια είναι γυαλιστερή, μεγαλύτερου μεγέθους κρύσταλλοι που

προκύπτουν από τη συνένωση του λίπους, σκεδάζουν το φως και γίνεται αντανάκλαση και έτσι η επιφάνεια αποκτά μια ημίλευκη θαμπή επιφάνεια. (Rousseau et al., 2007). Υπάρχουν κυρίως τέσσερις μηχανισμοί που δημιουργούν το φαινόμενο αυτό.

2.5.1. Μηχανισμοί για το fat bloom

Κυρίως τέσσερις μηχανισμοί έχουν προταθεί για το φαινόμενο fat bloom.

Μηχανισμός 1

Ο πρώτος μηχανισμός έχει να κάνει με τις μορφές β'1 και β2, όπου το πρόβλημα αυτό είναι σπάνιο και οφείλεται στη λάθος διαδικασία του tempering, μαζί με τους σταθερούς κρυστάλλους β2 υπάρχει και ποσότητα κακαόλιπους που είναι υγρό, το υγρό λίπος ενώνεται με τους κρυστάλλους και έτσι υπάρχουν μεγάλοι κρύσταλλοι όπου δίνουν μη επιθυμητά χαρακτηριστικά

Μηχανισμός 2

Ο δεύτερος τρόπος έχει να κάνει με τη μετάβαση της μορφής β2 σε β1, όπου γίνεται συνένωση του λίπους, ο μηχανισμός αυτός επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και το χρόνο και μπορεί να εκδηλωθεί μετά από μήνες ή και χρόνια.

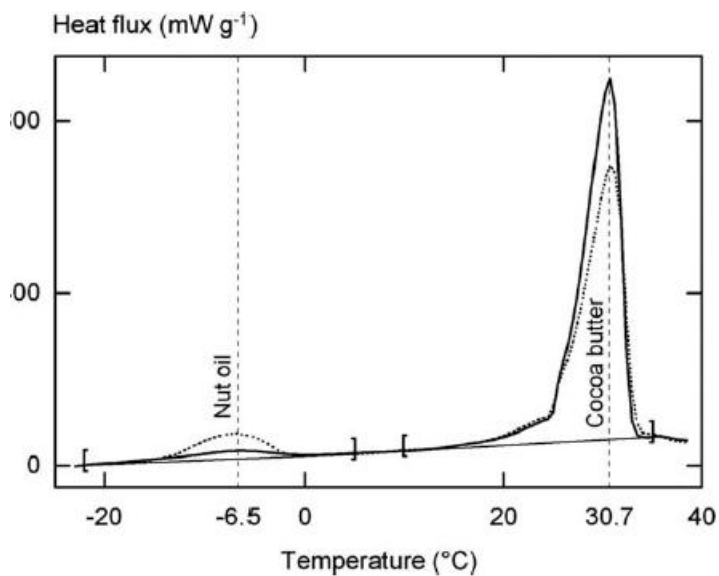
Μηχανισμός 3

Ο μηχανισμός αυτός οφείλεται στις διακύμανσης της θερμοκρασίας, όταν γίνονται μικρές μεταβολές θερμοκρασίας (2-3 °C), τότε μικροί κρύσταλλοι ή κρύσταλλοι λίπους με μικρότερα σημεία τήξης μπορεί να λιώσουν και να ενωθούν ή να επανακρυσταλλώσουν σε μη επιθυμητές μορφές. Όταν η θερμοκρασία έχει μεγάλες μεταβολές και έχουμε πλήρη τήξη του λίπους, τότε κατά τη επανακρυστάλλωση θα δημιουργηθεί η πιο σταθερή μορφή του λίπους β1 αντί της β2. Π.χ. Αν μια ζεστή μέρα μείνει μια σοκολάτα εκτεθειμένη σε θερμοκρασίες πάνω από 35 °C, το λίπος θα λιώσει θα έρθει στην επιφάνεια και όταν κρυσταλλώσει θα δημιουργηθεί μια θαμπή επιφάνεια. Σύμφωνα με McClement, (2007), η επικάλυψη της σοκολάτας με

αλουμινόχαρτο επιβραδύνει τη συνένωση του λίπους γιατί μειώνονται έτσι η διακυμάνσεις της θερμοκρασίας.

Μηχανισμός 4 (Μετανάστευση (migration) λίπους)

Ο τελευταίος τρόπος αφορά γεμιστές σοκολάτες με επικάλυψη κανονικής σοκολάτας και τις πραλίνες. Η σοκολάτα γεμίσματος αποτελείται από ακόρεστα υγρά λιπαρά ξηρών καρπών (π.χ. φουντούκι), ενώ η σοκολάτα επικάλυψης από στερεό λίπος, στο Πίνακα 7 φαίνεται μια τυπική σύσταση σε λιπαρά οξέα σοκολάτας γεμίσματος. Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης γίνεται ανταλλαγή τριγλυκεριδίων από το λίπος της σοκολάτα και το λίπος της σοκολάτας γεμίσματος με αποτέλεσμα η μια να μαλακώνει και η άλλη να γίνεται πιο σκληρή. Ακόμα με αυτό τον τρόπο τα υγρά λιπαρά πάνε πάνω στους κρυστάλλους και έτσι έχουμε συνένωση του λίπους. Επιπλέον σύμφωνα με το Smith et al., 2008 η προσθήκη υγρών ελαίων βοηθάει το μετασχηματισμό της β1 μορφής στο κακαόλιπος. Αρχικά το φαινόμενο της μετανάστευσης αποδόθηκε στη διάχυση, παρά όλα αυτά είναι ένα πιο σύνθετο φαινόμενο (McClement, 2007). Οι Nobel et al., (2009) παρατήρησαν σε πόσο χρονικό διάστημα μεταναστεύει το υγρό έλαιο από τη πραλίνα στη σοκολάτα επικάλυψης και από τη σοκολάτα στη πραλίνα. Σε διάστημα 81 ημερών στη σοκολάτα επικάλυψης το έλαιο του φουντουκιού έφτασε το 13,5 % του συνολικού λίπους στη σοκολάτα, ενώ τη πρώτη μέρα το ποσοστό που ανιχνεύτηκε ήταν κάτω από 0,5%. Στο Σχήμα 10 φαίνεται το θερμογράφημα για τη σοκολάτα επικάλυψης σε 1 μέρα και μετά από 81 μέρες. Η συνεχόμενη γραμμή δείχνει ότι τη πρώτη μέρα δεν ανιχνεύθηκε μεγάλη ποσότητα από έλαιο φουντουκιού στη σοκολάτα επικάλυψης, ενώ στη μη συνεχόμενη γραμμή (μετά από 81 μέρες αποθήκευσης) η ποσότητα από το έλαιο φουντουκιού αυξήθηκε ενώ η ποσότητα από το κακαόλιπος μειώθηκε, αυτό οφείλεται στη μετανάστευση του λίπους (fat migration) (Nobel et al., 2009). Το ίδιο φαινόμενο μπορεί να δημιουργηθεί και στη πραλίνα γεμίσματος στα κρουασάν. Σύμφωνα με Derypere et al., (2009) το φαινόμενο της μετανάστευσης μπορεί να περιοριστεί με αποθήκευση της πραλίνας σε θερμοκρασίες κάτω από 4 ° C, μια εξήγηση που δόθηκε από τους ερευνητές ήταν ότι τα υγρά λίπη ακινητοποιούνται και δυσκολεύονται να κινηθούν.



Σχήμα 10. DSC θερμογράφημα για επικάλυψη σοκολάτας που γεμίστηκε με υγρή σοκολάτα. Συνεχόμενη γραμμή μετά από 1 μέρα αποθήκευσης στους 20 °C, μη συνεχόμενη γραμμή μετά από 81 μέρες αποθήκευσης στους 20 °C (Nobel et al., 2009).

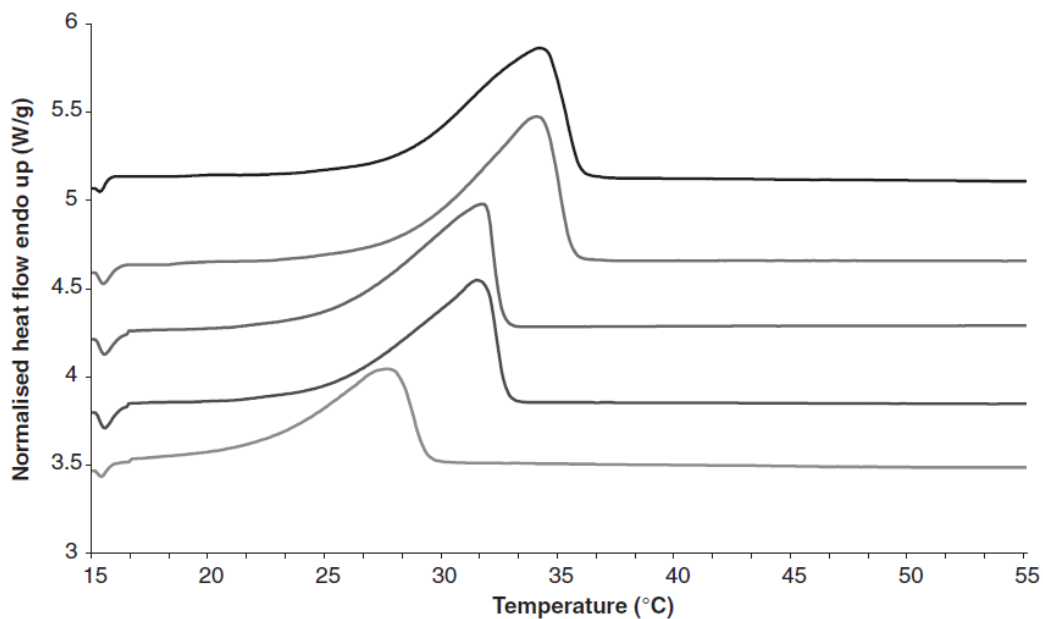
Πίνακας 7. Λιπαρά οξέα σε σοκολάτα γεμίσματος (Derypere et al., 2009)

Fatty acid	Filling
4:0	0.4
6:0	0.2
8:0	<0.1
10:0	0.2
12:0	0.3
14:0	0.9
14:1	<0.1
15:0	0.1
16:0	15.2
16:1	0.3
17:0	0.2
18:0	15.9
18:1	57.2
18:2	7.6
18:3	0.2
20:0	0.5
20:1	0.2
22:0	<0.1
Other	0.6
SFA	33.9
MUFA	57.7
PUFA	7.8

MUFA: μονοακόρεστα λιπαρά οξέα, PUFA: πολυακόρεστα λιπαρά οξέα

2.5.2. Μεταβολές θερμοκικών ιδιοτήτων μετά το fat bloom

Όταν ένα προϊόν σοκολάτας έχει υποστεί fat bloom σε ένα θερμογράφημα (Σχήμα 11), θα παρατηρήσουμε ότι οι τιμές T_{end} και ΔH θα αλλάξουν, η θερμοκρασία τήξης θα αλλάξει επειδή η μορφή των κρυστάλλων θα έχει αλλάξει έτσι από 28°C θα πάει $35-36^{\circ}\text{C}$, ακόμα η ενθαλπία τήξης (ΔH_{melt}) μετά το fat bloom θα είναι μεγαλύτερη καθώς οι κρύσταλλοι θα είναι πιο μεγάλοι (Afoakwa, 2010).



Σχήμα 11. DSC θερμογράφημα κατά τη διάρκεια της εξέλιξης του fat bloom (Afoakwa, 2010).

2.6. Sugar bloom

Το φαινόμενο αυτό οφείλεται σε κακές συνθήκες αποθήκευσης όπως αποθήκευση με πολύ υγρασία ή με απότομη μεταβολή από μια χαμηλή θερμοκρασία σε μια πολύ υψηλή θερμοκρασία. Και οι δυο καταστάσεις οδηγούν στη ύγγραση της σοκολάτας με αποτέλεσμα το λιώσιμο της ζάχαρης, καθώς η υγρασία μπορεί να εξατμιστεί εμφανίζονται μεγάλοι κρύσταλλοι ζάχαρης. Το sugar bloom διαφέρει με το fat bloom, για να γίνει κατανοητό πιο από τα δυο φαινόμενα είναι αν θερμάνουμε σε θερμοκρασία πάνω από 38°C , αν είναι κρύσταλλοι λίπους θα λειώσουν αν όχι τότε έχουμε sugar bloom.

Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό πρέπει να γίνεται η αποθήκευση σε συνθήκες με μικρή υγρασία, ακόμα θα πρέπει οι κρύσταλλοι τις ζάχαρης να έχουν το ίδιο μέγεθος όλοι, γιατί αν δεν είναι όλοι ίδιου μεγέθους τότε οι μικροί κρύσταλλοι θα πάρουν υγρασία θα λειώσουν και θα συσσωματωθούν με τους μεγάλους κρυστάλλους και θα δημιουργηθούν μεγαλύτεροι κρύσταλλοι ζάχαρης.

2.7. Έλαια πραλίνας

Για να αποκτήσει η πραλίνα τη ρευστή μορφή της, προστίθενται υγρά έλαια, η σύσταση των λιπαρών οξέων από έλαιο που χρησιμοποιείται στη πραλίνα φαίνεται στο Πίνακα 8 (Pajin et al., 2007).

Πίνακας 8. Σύσταση σε λιπαρά οξέα ελαίου που χρησιμοποιούνται στη πραλίνα

Fatty acid	
8:0	1.19
10:0	1.19
12:0	11.28
14:0	5.56
16:0	27.55
16:1	0.08
17:0	0.07
18:0	8.14
18:1 all	31.30
18:1 <i>trans</i>	6.86
18:2 all	12.72
18:2 <i>trans</i>	0.13
18:3 all	0.26
18:3 <i>trans</i>	–
20:0	0.34
20:1	0.11
22:0	0.19
22:1	–
Saturated	55.51
Monounsaturate	31.51
Polyunsaturated	12.97

(Pajin et al., 2007)

2.8. Βαμβακέλαιο

Το βαμβακέλαιο περιέχει σημαντικές ποσότητες από C16 και C18 λιπαρά οξέα (Πίνακας 9). Το παλμιτικό οξύ, το κύριο κορεσμένο λιπαρό οξύ στο βαμβακέλαιο, έχει ταυτοποιηθεί ως β'-κρυσταλλική μορφή η οποία είναι επιθυμητή σε πολλά προϊόντα (O'Brien, 2004). Το σημείο τήξης για το βαμβακέλαιο είναι 10-16 °C. Η υψηλή περιεκτικότητα σε παλμιτικό οξύ στο βαμβακέλαιο και η χρήση ειδικής υδρογόνωσης και της διεστεροποίησης καθιστούν δυνατή τη παραγωγή βαμβακέλαιου με ιδιότητες τήξης παρόμοιες με εκείνες του βουτύρου του κακάο (Smith et al., 1999).

Πίνακας 9. Σύσταση λιπαρών οξέων στο εξευγενισμένο βαμβακέλαιο (%)

Myristic	14:0	0,8
Palmitic	16:0	23,2
Palmitoleic	16:1	0,7
Stearic	18:0	2,1
Oleic	18:1	16,9
Linoleic	18:2	55,8
Linolenic	18:3	0,3

(Gunstone, 2002).

2.9. Φουντούκι

Το φουντούκι αποτελείται κυρίως από 60% λίπος, 15% πρωτεΐνες 11% φυτικές ίνες (Erdogan & Aygun, 2005). Τα λιπαρά οξέα που αποτελούν τα τριγλυκερίδια του φουντουκιού είναι ελαϊκό (72,8% -83,5%) και λινοελαϊκό (7,6% -16,6%), και μικρότερες ποσότητες παλμιτικό (4,1% -6,8%), στεατικό (1,9% -2,8%) και λινολενικό (0,1% -0,6%) (Benitez-Sanchenz et al., 2003), η σύσταση αυτή μπορεί να διαφέρει από διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές προέλευσης. Στη μελέτη Alasalvar et al., 2009 σε ακατέργαστα έλαια φουντουκιού προσδιορίστηκαν δώδεκα TAGs (συμπεριλαμβανομένου ενός αγνώστου), αυτά ήταν LLL, OLL, PLL, OOL, POL, PPL, OOO, POO, PPO, άγνωστο, SOO και PSO (όπου P – palmitoyl, S – stearoyl, O- oleoyl και L- linoleoyl). Το κύριο τριγλυκερίδιο ήταν OOO (61,0 - 77,5%), μετά ακολουθούν OOL (10,5 - 22,8%), POO (6,40 - 11,0%), SOO (1,63 - 5,69%), και OLL (0,87

- 5,54%). Τα υπόλοιπα επτά TAGs συνέβαλαν μόνο 0,62 έως 2,65% για το συνολικό ποσό. Το έλαιο του φουντουκιού έχει σημείο τήξης $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Xu & Hanna, 2009). Στα ασαπνωποίητα συστατικά του φουντουκιού περιλαμβάνονται οι στερόλες και οι αλειφατικές αλκοόλες. Ανάλογα με τη ποσότητα του ελαίου του φουντουκιού σε μονοακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά επηρεάζεται και το ιξώδες του, τα μονοακόρεστα αυξάνουν το ιξώδες κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο καθώς τα πολυακόρεστα δεν μπορούν να διευθετηθούν εξαιτίας των πολλών διπλών δεσμών (Fasina et al., 2006).

Το έλαιο του φουντουκιού είναι υγρό όπως και τα έλαια που χρησιμοποιούνται στη πραλίνα, το πρόβλημα που δημιουργείται με το κακαόβούτυρο (στερεό) είναι η μετανάστευση των υγρών ελαίων με αποτέλεσμα το fat bloom. Το φαινόμενο της μετανάστευσης αποδόθηκε στη διάχυση, παρά όλα αυτά είναι ένα πιο σύνθετο φαινόμενο, το οποίο δεν έχει γίνει κατανοητό ακόμα. (Rousseau et al., 2007). Ακόμα το έλαιο από το φουντούκι επηρεάζει και το πολυμορφικό σύστημα της σοκολάτας (Smith et al., 2008; Depypere et al., 2009).

Η συγκέντρωση σε πρωτεΐνες ποικίλλουν μεταξύ των φουντουκιών διαφορετικών ποικιλιών. Το περιεχόμενο σε πρωτεΐνη (g πρωτεΐνης ανά 100 g φουντούκια) ήταν μεταξύ 12,1 g/100 g και 18,8 g/100 g, ανάλογα με την ποικιλία. Σε όλες τις ποικιλίες η αλβουμίνη και οι σφαιρίνες ήταν τα κύρια κλάσματα, με μέσο όρο περίπου 86,58% της συνολικής περιεκτικότητας σε πρωτεΐνη (Bonvehí, 1995). Οι πρωτεΐνες που περιέχει το φουντούκι επηρεάζουν και αυτές τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος, παρά όλα αυτά δεν έχει γίνει έρευνα για τις επιδράσεις του στη ρεολογία της πραλίνας, οι έρευνες εστιάζουν κυρίως στο έλαιο του φουντουκιού. Ο λόγος είναι ότι πολλές φορές χρησιμοποιείται μόνο το έλαιο του φουντουκιού καθώς στις πρωτεΐνες των ξηρών καρπών παρουσιάζουν παιδιά και ενήλικες τροφικές αλλεργίες. Στις πρωτεΐνες του φουντουκιού και της σόγιας το 8% των παιδιών και το 2% των ενηλίκων παγκοσμίως παρουσιάζουν αλλεργία (Cucu et al., 2013).

2.10. Συστατικά πραλίνας και πως επιδρούν στη συμπεριφορά του τελικού προϊόντος

2.10.1. Μέγεθος σωματιδίων στη πραλίνα και επίδραση στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος

Όπως αναφέρεται και πιο πάνω, για να έχει μια σοκολάτα επιθυμητή υφή πρέπει τα σωματίδια που την αποτελούν να έχουν μέγεθος μικρότερο από 30 μm . Η κατανομή των σωματιδίων αλλά και το μέγεθος των σωματιδίων έχουν μεγάλη σημασία στις ρεολογικές ιδιότητες της πραλίνας. Μεγάλα σωματίδια πάνω από 30 μm δίνουν αμμώδη υφή. Εκτός όμως από την οργανοληπτική σημασία που επηρεάζει το μέγεθος των σωματιδίων, μεγάλη σημασία έχει και πως επηρεάζουν το ιξώδες της πραλίνας αλλά και οποιοδήποτε άλλο προϊόν σοκολάτας, καθώς έχει σημασία στην άντληση αλλά και στην ανάμιξη του προϊόντος (Afoakwa, 2010). Καθώς κατά την ανάμιξη ανάλογα με τη ρευστότητα του προϊόντος θα επηρεαστεί και η απόδοση της ανάμιξης.

Το μέγεθος των κρυστάλλων του λίπους αλλά κυρίως η ζάχαρη στη πραλίνα παίζουν μεγάλο ρόλο στη συμπεριφορά της ροής. Μέσα σε ένα σύστημα με σωματίδια μπορεί να μην είναι όλα τα σωματίδια ενός μεγέθους, αλλά να υπάρχουν σωματίδια δυο κατανομών (bimodal particle size distribution), αυτό οδηγεί στη μείωση του ιξώδους (Afoakwa, 2010). Κάτι τέτοιο όμως είναι επικίνδυνο, καθώς αν το προϊόν εκτεθεί σε συνθήκες αυξημένης υγρασίας οι μικροί κρύσταλλοι θα απορροφήσουν υγρασία θα λειώσουν και θα ενωθούν με τους μεγάλους π.χ. στη ζάχαρη. Συμφώνα με Afoakwa, 2010 όταν υπάρχουν δυο διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων στη σοκολάτα με 8,5 μm και 17,5 μm σε αναλογία 60% και 40% τότε η σοκολάτα έχει το μικρότερο ιξώδες. Όσο πιο μικρά είναι τα σωματίδια, αυξάνεται η πλαστική ροή, ενώ όσο αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται το πλαστικό ιξώδες. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στο γεγονός ότι όσο τα σωματίδια είναι μικρότερα αυξάνεται και η επιφάνεια που έρχονται σε επαφή, για αυτό το λόγο όσο πιο μικρά είναι τα σωματίδια τόσο αυξάνεται και το ιξώδες. Ακόμα τα μικρά σωματίδια αλληλεπικαλύπτουν τα κενά που αφήνουν τα μεγάλα σωματίδια. Οι αλληλεπιδράσεις που έχουν τα σωματίδια επιδρούν και στη τιμή yield value η

τιμή αυτή σχετίζεται με την ενέργεια που απαιτείται για να αρχίσει να ρέει η πραλίνα. Το μέγεθος των σωματιδίων δεν είναι ο μοναδικός παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει το ιξώδες. Το ιξώδες μπορεί να ελεγχθεί με τη ποσότητα που προστίθεται το κακαόλιπος αλλά και με επιφανειοδραστικές ουσίες όπως η λεκιθίνη (αλληλεπιιδρά με τη ζάχαρη και το λίπος) (Afoakwa, 2010).

2.10.2. Ο ρόλος του λίπους στις ρεολογικές ιδιότητες

Από ρεολογικής άποψης τα λίπη συμπεριφέρονται σαν ελαστικά στερεά σε χαμηλές τιμές παραμόρφωσης, αλλά εμφανίζουν την οριακή τιμή ροής yield stress όπου από τη τιμή αυτή και μετά αρχίζουν να ρέουν (Acevedo et al., 2011). Τα περισσότερα από τα είδη της σοκολάτας περιέχουν 25-35% λίπος. Όταν το λίπος βρίσκεται σε ποσοστό πάνω από 32% τότε περισσότερη προσθήκη λίπους δεν επηρεάζει τις ρεολογικές του ιδιότητες. Όταν όμως το ποσοστό είναι 28% προσθήκη έστω και 1% μειώνει τη πλαστική ροή (Afoakwa, 2010). Η περιεκτικότητα σε λίπος επηρεάζει τη πλαστική ροή της πραλίνας. Το λίπος έχει το ρόλο της “διαβροχής” των συστατικών όταν όλα τα συστατικά επικαλυφθούν με λίπος το επιπλέον λίπος θα επιτρέψει την ελεύθερη κίνηση των σωματιδίων που έρχονται σε επαφή με το λίπος καθώς τα σωματίδια θα ρέουν το ένα πίσω από το άλλο. Έτσι το επιπλέον λίπος που προστίθεται όταν το λίπος είναι σε ποσοστό 28% μειώνει τη πλαστική ροή επειδή ρέουν πάνω του τα σωματίδια, ενώ το επιπλέον λίπος που προστίθεται σε πραλίνα με 32% δεν επηρεάζει άλλο τη πλαστική ροή καθώς τα στερεά σωματίδια είναι ήδη σε απόσταση και ρέουν από το λίπος που υπάρχει γύρω τους. Αυτό εξηγεί και το υψηλό ιξώδες μιας τηγμένης σοκολάτας με λίγα λιπαρά καθώς το λίπος είναι λίγο για να διαβρέξει τα σωματίδια και έτσι δεν υπάρχει λίπος γύρω τους για να ρέουν πιο εύκολα και τα μικρά σωματίδια καλύπτουν το κενό που αφήνουν τα μεγάλα.

2.10.3. Ο ρόλος της ζάχαρης

Η ζάχαρη είναι ένα συστατικό που προστίθεται για τη γλυκιά της γεύση. Η κρυσταλλική ζαχαρόζη φτάνει σε ποσοστό έως και 50% σε προϊόντα σοκολάτας. Άλλα ζάχαρα που μπορεί να υπάρχουν μέσα στη πραλίνα είναι η λακτόζη. Η λακτόζη βρίσκεται σε άμορφη μορφή καθώς προέρχεται από τη

σκόνη του γάλακτος της οποίας η ξήρανση γίνεται σε ξηραντήρα εκνέφωσης (spray drier), με αποτέλεσμα η λακτόζη να είναι άμορφη, αν το προϊόν εκτεθεί σε υγρασία τότε η λακτόζη θα απορρόφησει υγρασία και θα κρυστάλλωση. Σύμφωνα με Afoakwa, 2010, η λακτόζη σε άμορφη κατάσταση προσροφάται σε λιπαρά του γάλακτος και μπορεί να επηρεάσει τη γεύση. Ακόμα η λακτόζη είναι ανάγον ζάχαρο (ελεύθερο καρβονύλιο) με αποτέλεσμα να δίνει την αντίδραση Maillard. Μονοζαχαρίτες όπως η φρουκτόζη δεν χρησιμοποιούνται ευρέως καθώς είναι πολύ υγροσκοπική. Η υγρασία μπορεί να επηρεάσει το ιξώδες καθώς θα αυξήσει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κρυστάλλων της ζάχαρης. Τα τελευταία χρόνια η αντικατάσταση της ζάχαρης γίνεται με πολυόλες (ξυλιτόλη, μανιτόλη), η αντικατάσταση της ζάχαρης με ξυλιτόλη έχει παρόμοιες ρεολογικές ιδιότητες με τη ζάχαρη.

Η επίδραση της ζάχαρης στη διαδικασία της κρυστάλλωσης του λίπους της σοκολάτας είναι μεγάλη. Τα σωματίδια της ζάχαρης ενισχύουν την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Αυτό φαίνεται σε αποτελέσματα από πειράματα με κρυστάλλωση λίπους χωρίς ζάχαρη και με ζάχαρη (Dhonsi & Stapley, (2006). Αυτό οφείλεται στο ότι η ζάχαρη παρέχει σημεία για ετερογενή κρυστάλλωση (ετερογενής κρυστάλλωση σημαίνει ότι ξένες επιφάνειες δρουν σαν πυρήνες κρυστάλλωσης) (Svanberg et al., 2011).

2.10.4. Σκόνη γάλακτος

Η σύσταση της σκόνης αποβουτυρωμένου γάλακτος είναι: 3% νερό, 0,7% λίπος, 36% πρωτεΐνη, 51% λακτόζη, 8,2% τέφρα (Κεχαγιάς, 2011). Το λίπος του γάλακτος αν και αποτελείται από παρόμοια λιπαρά οξέα έχει διαφορετική κρυσταλλική συμπεριφορά από το κακάολιπος. Τις περισσότερες φορές η σκόνη του γάλακτος είναι αποβουτυρωμένη επειδή το λίπος του γάλακτος οξειδώνεται εύκολα με αποτέλεσμα να μειώνει τη διάρκεια ζωής του προϊόντος. Οι πρωτεΐνες του γάλακτος αποτελούνται από δυο κλάσματα τις καζεΐνες και τις πρωτεΐνες ορού. Κάθε μια από αυτές επηρεάζει διαφορετικά τις ρεολογικές ιδιότητες της σοκολάτας. Η καζεΐνη μειώνει το ιξώδες, ενώ οι πρωτεΐνες ορού αυξάνουν το ιξώδες. Όταν τα λιπαρά του γάλακτος χρησιμοποιούνται για να αντικαταστήσουν το λίπος του κακάο το προϊόν που προκύπτει είναι πολύ πιο μαλακό. Με τη χρήση των λιπαρών του γάλακτος

επιβραδύνεται το φαινόμενο fat bloom, αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι τα λιπαρά του γάλακτος εμποδίζουν τη μετατροπή του κακαόλιπους στη β1 μορφή καθώς τα λιπαρά του γάλακτος είναι σταθερά στη β' (Sonwai & Rousseau, 2010).

2.10.5. Σωματίδια κακάου

Τα σωματίδια του κακάου μπορούν να επηρεάσουν τη πορεία της κρυστάλλωσης περισσότερο από ότι η ζάχαρη. Τα σωματίδια της σκόνης του κακάου αυξάνουν περισσότερο το ρυθμό κρυστάλλωσης. Αυτό οφείλεται στο ότι για να κολλήσει ένα υλικό σε μια επιφάνεια μεγάλη σημασία παίζει και η ενέργεια της προσρόφησης. Μια προσρόφηση θα γίνει αυθόρμητα αν η ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs είναι μικρή, δηλαδή ο εντροπικός παράγοντας να είναι μεγάλος. Τα σωματίδια της σκόνης του κακάου είναι πιο υδρόφοβα έτσι το λίπος θα προσροφηθεί στην επιφάνεια τους πιο εύκολα με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ρυθμός κρυστάλλωσης (Svanberg et al., 2011).

2.10.6. Επιφανειοδραστικές ουσίες

Η πραλίνα έχει μια λιπαρή φάση για συνεχή φάση με αποτέλεσμα η ζάχαρη σαν υδρόφιλο συστατικό να μην διαλύεται. Ένας γαλακτωματοποιητής θα βελτιώσει τη παρουσία της ζάχαρης στο λιπαρό περιβάλλον (Afoakwa, 2010). Ο πιο κοινός γαλακτωματοποιητής που χρησιμοποιείται είναι η λεκιθίνη.

Η προσθήκη της λεκιθίνης επηρεάζει τη πλαστική ροή της σοκολάτας. Σε ποσοστό 0,1-0,3% μειώνει το ιξώδες της πραλίνας. Σε ποσοστό 0,5% αυξάνει το yield value (η αρχική τιμή για να αρχίσει να ρέει ένα πλαστικό υλικό, είναι χρήσιμη τιμή καθώς μας δείχνει αν ένα υλικό μπορεί να αντληθεί από μια αντλία). Αυτή η αύξηση στο yield value οφείλεται στη δημιουργία μικκυλίων γύρω από τη ζάχαρη. Άλλες ουσίες μειώνουν το yield value, έτσι γίνεται συνδυασμός αυτών. Η λεκιθίνη επηρεάζει το ιξώδες μέσω της ζάχαρης καθώς δεσμεύει τη ζάχαρη και έτσι μειώνονται οι αλληλεπιδράσεις. Με τη δέσμευση της ζάχαρης στη λεκιθίνη μειώνονται οι εσωτερικές τριβές. Ακόμα με τη χρήση των ουσιών αυτών το προϊόν είναι ανθεκτικό στην επιπλέον υγρασία καθώς η υγρασία δεσμεύεται από το υδρόφιλο μέρος των γαλακτωματοποιητών

(Afoakwa, 2010). Εκτός από την επίδραση στις ρεολογικές ιδιότητες που έχει η λεκιθίνη επηρεάζει και τη ταχύτητα της κρυστάλλωσης καθώς ο ρυθμός της κρυστάλλωσης είναι πιο γρήγορος όταν υπάρχει λεκιθίνη ή κάποιος άλλος γαλακτωματοποιητής στη σοκολάτα, αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι όταν η λεκιθίνη προσροφά τη ζάχαρη που δρα σαν ετερογενής πυρήνας κρυστάλλωσης για το λίπος είναι πιο εύκολο να τη προσεγγίσει, αφού πλέον έχει συνδεθεί με τη λεκιθίνη (Svanberg et al., 2011).

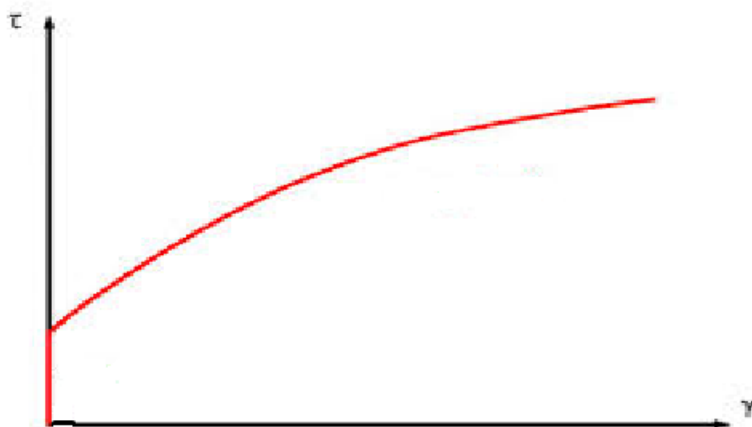
2.10.7. Επίδραση της υγρασίας στη ροή της πραλίνας

Τα προϊόντα σοκολάτας έχουν υγρασία περίπου 0,3-1,5%, η υγρασία αυτή δεν επηρεάζει τη ροή της σοκολάτας, όμως αύξηση της υγρασίας οδηγεί σε προσρόφηση της στη ζάχαρη με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων της ζάχαρης και να αυξάνεται το ιξώδες. Για να μην υπάρχει διαφορά στο ιξώδες για κάθε 0,3% υγρασία πρέπει να προστίθεται και 1% κακάολιπος. Όμως κάτι τέτοιο δεν είναι οικονομικά συμφέρον. Υγρασία στο 3-4% αυξάνει το ιξώδες και τη τιμή yield value (Afoakwa, 2010). Η μετανάστευσή της υγρασίας μπορεί να οφείλεται σε πόρους που έχει η σοκολάτα (Svanberg et al., 2013).

2.11. Ρεολογικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό τις ποιότητας

Το ιξώδες της πραλίνας έχει μεγάλη σημασία για την άντληση, τις ιδιότητες επικάλυψης όταν πρόκειται για σοκολάτα επικάλυψης, αλλά και για τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Η πραλίνα έχει μη νευτώνεια συμπεριφορά, παρουσιάζει μη ιδανική πλαστική συμπεριφορά, αφού όταν ξεπεραστεί η τιμή yield value εμφανίζει ψευδοπλαστική συμπεριφορά, αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στα σωματίδια που αποτελούν τη πραλίνα καθώς αυτά μετά από την εφαρμογή μια οριακής δύναμης (yield value) αρχίζουν να ρέουν, τα σωματίδια καταρρέουν υπό τη άσκηση μιας δύναμης και το ιξώδες του υλικού μειώνεται, σε πολύ υψηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης (shear rate) το ιξώδες γίνεται ανεξάρτητο. (Πιτζούλης, 2011; Afoakwa, 2010). Σύμφωνα με International Office of Cocoa, Chocolate and Sugar Confectionery (IOCCC, 1973), το μοντέλο της ροής που ακολουθεί η πραλίνα ή η υγρή σοκολάτα είναι το

μοντέλο Herschel και Bulkley. Η εξίσωση Herschel και Bulkley που περιγράφει το μοντέλο αυτό είναι $\tau = k + n\dot{\gamma}^n$. Αυτή η εξίσωση βελτιώνει το μοντέλο του Bingham ($\tau = k + n\dot{\gamma}$) όπου το μοντέλο Bingham ορίζει ότι η ροή ξεκινά μόλις η εφαρμοζόμενη τάση υπερβεί ένα κατώφλι k (οριακή τάση για να αρχίσει να ρέει (yield value)). Μόλις η τάση υπερβεί την τιμή αυτή το υλικό συμπεριφέρεται σαν νευτώνειο ρευστό. Τα μοντέλο Herschel και Bulkley ($\tau = k + n\dot{\gamma}^n$) (Σχήμα 12) αντικαθιστά τη νευτώνεια περιοχή με ένα εκθετικό μοντέλο. Ο εκθέτης n ονομάζεται δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς. Ο εκθέτης παίρνει τιμές $0 < n < 1$. Ο n χρησιμοποιείται για στενές περιοχές τιμών του ρυθμού διάτμησης (Ριτζούλης, 2011).

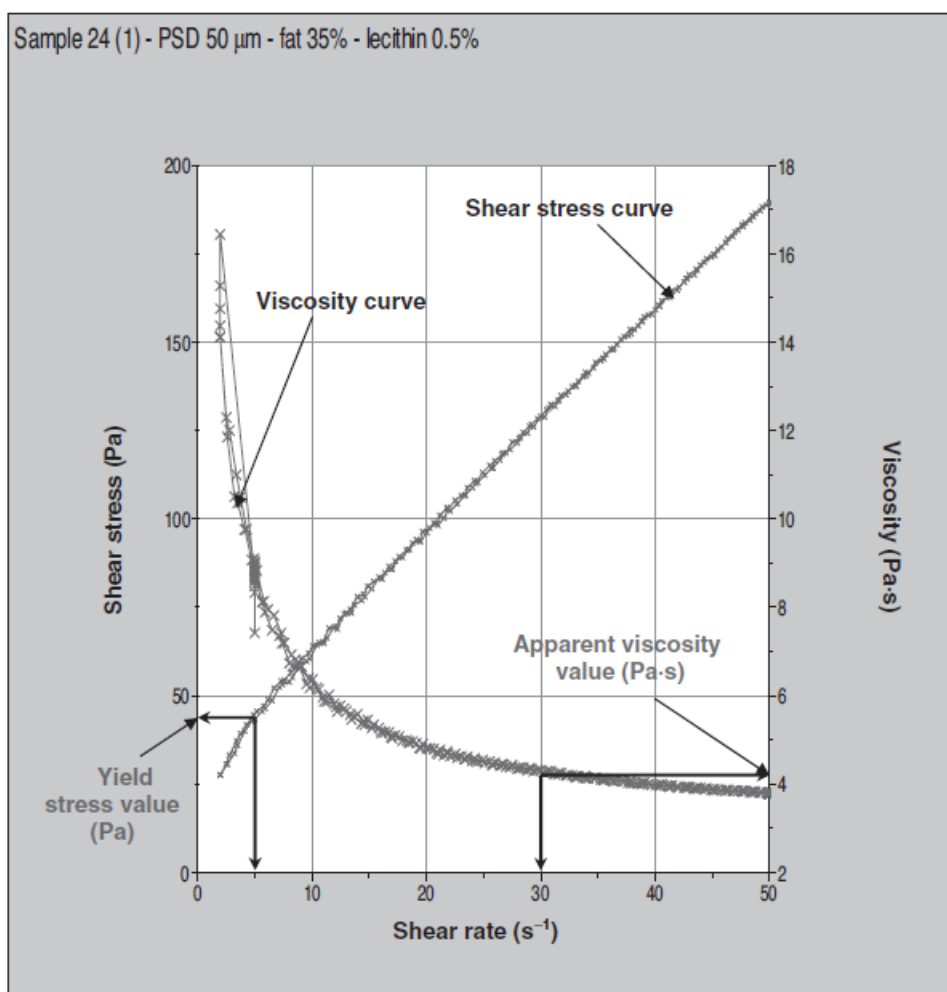


Σχήμα 12. Shear stress-shear rate (μοντέλο Herschel και Bulkley)
<http://www.drillingcontractor.org>

Σύμφωνα με Afoakwa, 2010 η ροή της σοκολάτας δεν ταιριάζει πλήρως με τη εξίσωση Herschel και Bulkley. Ως εκ τούτου, προτάθηκε η τιμή yield value να μετράται σε μικρούς ρυθμούς διάτμησης (shear rate) και το ιξώδες σε υψηλούς. Ο IOCCC (2000) συνιστά η μέτρηση του ιξώδες να γίνεται σε ρυθμούς διάτμησης ανάμεσα σε $2-50 \text{ s}^{-1}$, και θα πρέπει να προηγείται pre-shear (5 s^{-1}) ώστε να απομακρυνθούν υπολειμματικές τάσεις. Για το πλαστικό ιξώδες της σοκολάτας επιλέγεται ο ρυθμός διάτμησης (shear rate) 40 s^{-1} (Afoakwa, 2010). Σύμφωνα με Servais *et al.*, 2004 η ροή της σοκολάτας εμφανίζει χρονικά εξαρτώμενη συμπεριφορά. Η σοκολάτα υπό την εφαρμογή παρατεταμένης διατμητικής τάσης σε συγκεκριμένο ρυθμό διάτμησης και θερμοκρασία παρουσιάζει μείωση του ιξώδους (θιξοτροπία) (Ριτζούλης,

2011). Μια σοκολάτα με καλή κατανομή σωματιδίων δεν πρέπει να εμφανίζει θιξοτροπία (Servais et al., 2004).

Ο προσδιορισμός των ρεολογικών ιδιοτήτων της πραλίνας και της τηγμένης σοκολάτας γίνεται με ρεόμετρα. Από τις πιο ενδιαφέρουσες τιμές είναι το φαινομενικό ιξώδες και η τιμή yield value. Στο παρακάτω Σχήμα 13 φαίνεται ένα παράδειγμα τηγμένης μαυρης σοκολάτας με μέγεθος σωματιδίων 50μm, λιπαρά 35% και λεκιθίνη 0,5%, για τον υπολογισμό του ιξώδους.



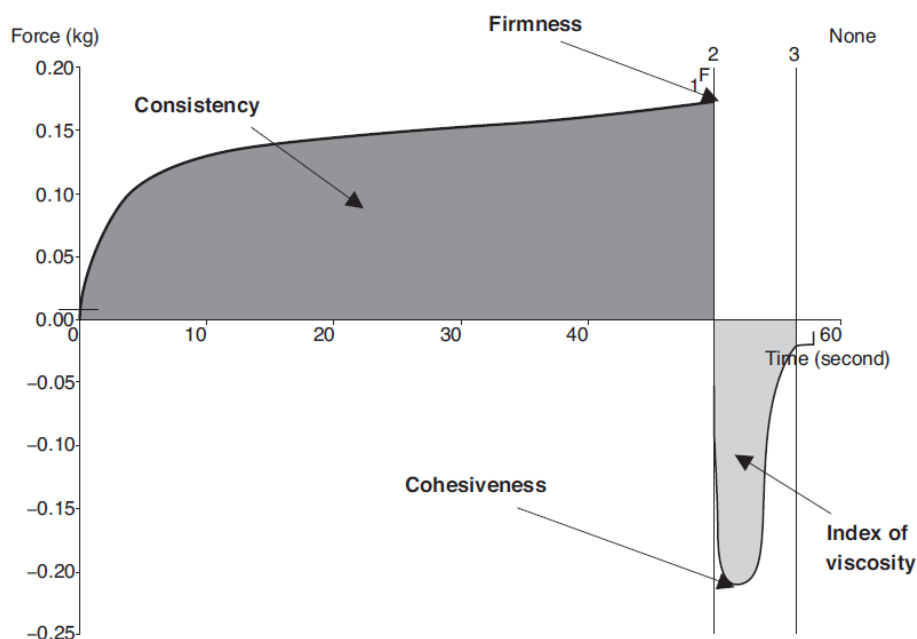
Σχήμα 13. Τυπικό ρεολογικό γράφημα για τη μέτρηση του ιξώδους και yield value (Afoakwa, 2010).

(Αρχικά έγινε ένα pre-shear στα 5s⁻¹ . Από την καμπύλη τάσης (shear stress)-ρυθμός διάτμησης (shear rate), υπολογίζεται η yield stress value (2s⁻¹) και από τη καμπύλη ιξώδες (viscosity)-ρυθμός διάτμησης υπολογίζεται στα 40-50 s⁻¹,

το φαινομενικό ιξώδες. Το ιξώδες σε ρυθμό διάτμησης 40s^{-1} είναι πιο κοντά στη ροή της σοκολάτας από ότι το 50).

2.12. Ιδιότητες υφής (texture properties)

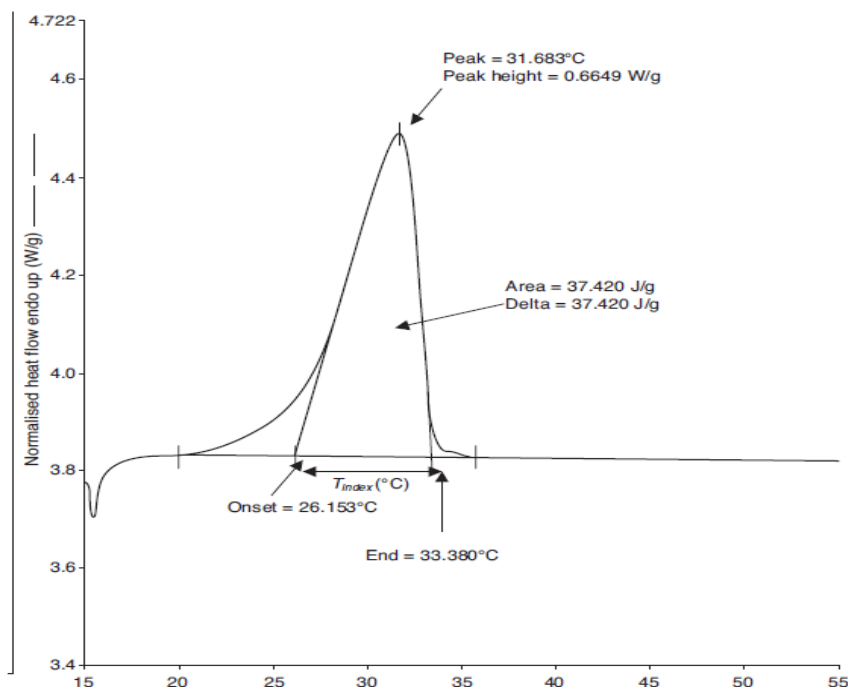
Η υφή της πραλίνας είναι μια από της πιο σημαντικές ιδιότητες. Η συνοχή (consistency), η συνεκτικότητα (cohesiveness), το πόσο συμπαγές (firmness) είναι κάποιες από τις παραμέτρους της υφής. Κατά πόσο συνεκτική ή συμπαγής είναι μια πραλίνα θα επηρεάσει και την επάλειψη της π.χ σε μια φέτα ψωμί. Οι μετρήσεις αυτές μπορούν να αξιολογηθούν με Texture Analyser. Στο Σχήμα 14 φαίνονται οι μετρήσεις consistency, firmness, cohesiveness για λειωμένη μαύρη σοκολάτα (Afoakwa, 2010). Την υφή της πραλίνας επηρεάζουν οι ίδιοι παράγοντες με πριν όπως το μέγεθος των σωματιδίων, η περιεκτικότητα σε λίπος, η ποσότητα σε λεκιθίνη.



Σχήμα 14. Διάγραμμα δύναμης-χρόνου για λειωμένη μαύρη σοκολάτα και υπολογισμός ιδιοτήτων υφής (consistency, firmness, cohesiveness) (Afoakwa, 2010).

2.13. Ιδιότητες τήξης

Οι τιμές που ενδιαφέρουν σε ένα θερμογράφημα είναι η T_{onset} , T_{end} , T_{Peak} , και ΔH . Οι τιμές αυτές φαίνονται στο Σχήμα 15.



Σχήμα 15. Θερμογράφημα DSC (Afoakwa, 2010).

Η περιεκτικότητα σε λίπος μπορεί να επηρεάσει τις ιδιότητες τήξης της πραλίνας. Το ποσοστό αλλά και το είδος των λιπαρών στη πραλίνα έχουν απρόβλεπτα αποτελέσματα για τις ιδιότητες τήξης. Οι τιμές T_{onset} και T_{peak} δεν είχαν καμιά διαφορά σε διαφορετικά ποσοστά λιπαρών σε μαύρη σοκολάτα σύμφωνα με Afoakwa, 2010, υπήρχε όμως πολύ μικρή διαφορά στις τιμές ΔH , T_{end} και συνεπώς στη T_{index} μια πιθανή εξήγηση είναι ότι η περίσσεια του λίπους μείωνε το ιξώδες, άρα η μεταφορά της θερμότητας γινόταν πιο γρήγορα.

2.14. Ιξωδοελαστική συμπεριφορά (Oscillatory test)

Κατά αυτή τη δοκιμή το δείγμα υποβάλλεται σε περιοδική τάση διάτμησης ή συμπίεσης μέσα στα όρια της γραμμικής ελαστικότητας (μικρό ποσοστό παραμόρφωσης) του. Το δείγμα βρίσκεται μεταξύ δύο παράλληλων πλακών εκ των οποίων η κάτω παραμένει ακίνητη ενώ η επάνω κινείται παλινδρομικά και στη περίπτωση της διάτμησης κινείται σε οριζόντια διεύθυνση πάντα σε

επαφή με το δείγμα. Αν υποθεθεί ότι εφαρμόζεται απλή ημιτονοειδής διάτμηση τότε η παραμόρφωση γ σε συνάρτηση με το χρόνο t δίνεται από τη σχέση

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

όπου γ_0 είναι το πλάτος της παραμόρφωσης και ω είναι η συχνότητα σε rad/s.

Οπότε, στη περίπτωση αυτή ο περιοδικός ρυθμός διάτμησης προκύπτει από τη σχέση (1) ως παράγωγος της παραμόρφωσης γ

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \frac{d(\gamma_0 \sin(\omega t))}{dt} \quad (2)$$

η οποία μετατρέπεται σε

$$\dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \quad (3)$$

Για παραμορφώσεις εντός των ορίων της γραμμικής ελαστικότητας κατά την προαναφερθείσα παραμόρφωση αναπτύσσεται η ακόλουθη διατμητική τάση σ ,

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (4)$$

όπου σ_0 είναι το πλάτος της διατμητικής τάσης και δ είναι η καθυστέρηση φάσης ή μετατόπιση φάσης. Αν αμφότεροι οι όροι της εξίσωσης διαιρεθούν με γ_0 προκύπτει

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} = \left[\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right] \sin(\omega t + \delta) \quad (5)$$

Η διατμητική τάση που προκύπτει από μια ημιτονοειδή παραμόρφωση μπορεί να γραφεί και ως

$$\sigma = G' \gamma + (G''/\omega) \dot{\gamma} \quad (6)$$

όπου G' ονομάζεται συντελεστής ελαστικότητας διάτμησης (shear storage modulus) και G'' ονομάζεται συντελεστής απώλειας διάτμησης (shear loss modulus) και αμφότεροι είναι συναρτήσεις της συχνότητας και μπορούν να εκφραστούν ως λόγος πλάτους και μετατόπισης φάσης δηλ.

$$G' = \left[\frac{\sigma_o}{\gamma_o} \right] \cos(\delta) \quad (7)$$

και

$$G'' = \left[\frac{\sigma_o}{\gamma_o} \right] \sin(\delta) \quad (8)$$

Το $G'\gamma_o$ μπορεί να ερμηνευθεί ως το μέρος της τάσης σε φάση με τη παραμόρφωση και το $G''\gamma_o$ το μέρος της τάσης που είναι κατά 90° εκτός φάσης με τη παραμόρφωση. Άλλες παράμετροι περιλαμβάνουν:

το μιγαδικό συντελεστή G^* (complex modulus)

$$G^* = \left[\frac{\sigma_o}{\gamma_o} \right] = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (9)$$

και το μιγαδικό ιξώδες η^* (complex viscosity)

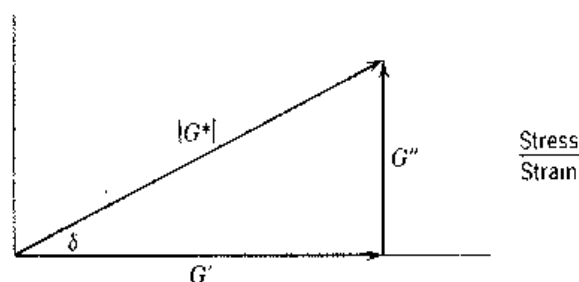
$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2} \quad (10)$$

Όπου, η' είναι το δυναμικό ιξώδες και η'' είναι το εκτός φάσης μέρος του η^* .

Μια άλλη παράμετρος που συχνά χρησιμοποιείται είναι η εφαπτομένη της γωνίας δ που επίσης είναι συνάρτηση της συχνότητας

$$\tan(\delta) = G''/G' \quad (11)$$

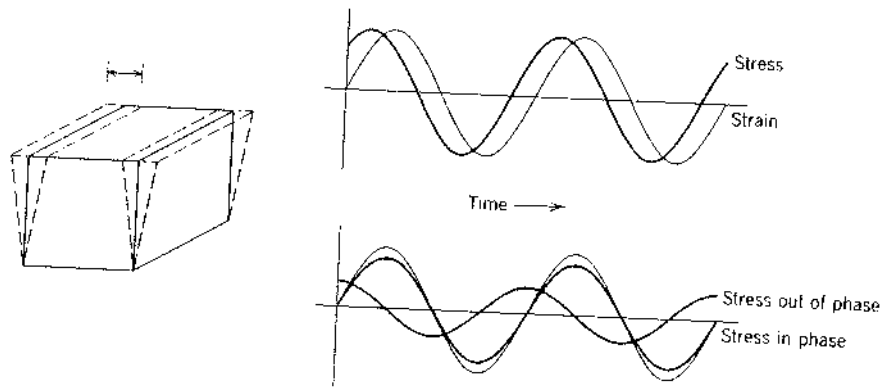
Η παράμετρος αυτή εκφράζει το λόγο της απώλειας ενέργειας ανά κύκλο ταλάντωσης προς την ενέργεια που αποθηκεύεται ανά κύκλο ταλάντωσης (Σχήμα 16).



Σχήμα 16. Διανυσματική ανάλυση των συντελεστών απώλειας διάτμησης και ελαστικότητας διάτμησης σε ημιτονοειδή διάτμηση.

Αναφορικά με τη δοκιμή ταλάντωσης υπό καθεστώς διάτμησης οι ρεολογικές παράμετροι που συνήθως μετρούνται είναι ο συντελεστής ελαστικότητας (storage modulus, G'), ο συντελεστής απώλειας (loss modulus, G'') και η εφαπτομένη δ .

Για καλύτερη κατανόηση της φυσική σημασίας των παραμέτρων αυτών θα αναφερθεί η συμπεριφορά των ιδανικών στερεών υλικών (Hookean solids) και των ιδανικών υγρών υλικών (Newtonian liquids). Η ρεολογική συμπεριφορά των στερεών χαρακτηρίζεται από το ότι η τάση με τη παραμόρφωση είναι σε φάση και η γωνία δ έχει τιμή μηδέν. Οπότε G'' και η' είναι μηδέν γιατί δεν υπάρχει καμιά απώλεια ενέργειας λόγω απουσίας του ιξώδους και το G' είναι σταθερό και ίσο με το συντελεστή διάτμησης G . Η ρεολογική συμπεριφορά των υγρών χαρακτηρίζεται από το ότι η τάση με τη παραμόρφωση είναι εκτός φάσης κατά 90° . Σ' αυτή τη περίπτωση το G' και το η'' είναι μηδέν γιατί το υλικό δεν έχει την ιδιότητα να αποθηκεύει ενέργεια. Οπότε, το η' είναι ίσο με το νευτώνειο ιξώδες (Σχήμα 17).



Σχήμα 17. Γεωμετρία και χρονικό προφίλ ενός απλού πειράματος διάτμησης με ημιτονοειδή διάτμηση

3. Σκοπός της εργασίας

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας ήταν:

1. Η μελέτη της επίδρασης διαφορετικών συγκεντρώσεων σε φουντούκι στις ρεολογικές, και θερμικές ιδιότητες στη πραλίνα (10%, 5%, 3%, 0%).
2. Η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων σε σκόνη κακάο στη ροή, στις θερμικές ιδιότητες (σημείο τήξης, ενθαλπία) της πραλίνας (10%, 5%, 3%, 0%)
3. Η επίδραση του διαφορετικού ποσοστού της ζάχαρης στη ρεολογία της πραλίνας (50%, 55%, 57%, 60%, 62%, 65%)
4. Η μελέτη της επίδρασης του tempering και δειγμάτων χωρίς να έχουν υποστεί τη διαδικασία του tempering στη ροή και στα σημεία τήξης του λίπους στη πραλίνα σοκολάτας φουντουκιού
5. Η επίδραση στις ιδιότητες ροής της πραλίνας από τη μετανάστευση υγρασίας στο προϊόν (αποθήκευση σε χώρο με υγρασία 98%).
6. Η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης πάνω στις ρεολογικές ιδιότητες και τις θερμικές ιδιότητες της πραλίνας

4. Υλικά και μέθοδοι

4.1. Υλικά – Όργανα

4.1.1. Πρώτη ύλη

Η προμήθεια των πρώτων υλών σκόνη κακάο, σκόνη γάλακτος, ψημένο φουντούκι, υγρά έλαια και ζάχαρη έγινε από την εταιρεία CHIPITA,S.A.

4.1.2. Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη ερευνητική δραστηριότητα ήταν αναλυτικής καθαρότητας (AR).

4.1.3. Όργανα

Μίξερ-κόφτης για κοπή και ανάμιξη του φουντουκιού και των άλλων συστατικών της πραλίνας

Αναλυτικός ζυγός

Εργαστηριακός σφαιρόμυλος του Βιομηχανικού Εργαστηρίου πλανητικού τύπου της εταιρείας FRITSCH, Ελβετίας

Σύστημα ανάδευσης (ST-20 STIRRING SYSTEM-Glass-Cole)

Θερμαντικό δοχείο-δειγματοφορέας σωληνωτού ρεομέτρου TR-1, ιδιοκατασκευή

Πυριαντήριο για τον προσδιορισμό της υγρασίας

Αέριος χρωματογράφος

Θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης της εταιρείας Perkin Elmer DSC 6

DMA ρεόμετρο Bohlin C-VOR 150, της εταιρείας MALVERN, Βρετανία

4.2. Επεξεργασία

Τα συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν για να φτιαχτεί η πραλίνα ήταν ζάχαρη, υγρά έλαια, σκόνη γάλα, κακάο και ψημένο φουντούκι. Συνολικά φτιάχτηκαν 7 συνταγές με διαφορετικές αναλογίες. Σε κάθε συνταγή φτιάχτηκαν 300 g πραλίνας.

1^η Συνταγή: 50% ζάχαρη, 29% υγρά έλαια, 1% σκόνη γάλα, 10% κακάο και 10% φουντούκι.

2^η Συνταγή: 55% ζάχαρη, 29% υγρά έλαια, 1% σκόνη γάλα, 10% κακάο και 5% φουντούκι.

3^η Συνταγή: 57% ζάχαρη, 29% υγρά έλαια, 1% σκόνη γάλα, 10% κακάο και 3% φουντούκι.

4^η Συνταγή: 60% ζάχαρη, 29% υγρά έλαια, 1% σκόνη γάλα, 10% κακάο και 0% φουντούκι.

5^η Συνταγή: 60% ζάχαρη, 29% υγρά έλαια, 1% σκόνη γάλα, 5% κακάο, 5% φουντούκι.

6^η Συνταγή: 62% ζάχαρη, 29% υγρά έλαια, 1% σκόνη γάλα, 3% κακάο και 5% φουντούκι.

7^η Συνταγή: 65% ζάχαρη, 29% υγρά λιπαρά, 1% σκόνη γάλα, 0% κακάο, 5% φουντούκι.

Στη συνέχεια αφού ζυγίστηκαν τα συστατικά προστέθηκαν στο μίξερ για να γίνει ο λεπτοτεμαχισμός του φουντουκιού και η ανάμιξη των συστατικών.

4.2.1.Κωδικοί συνταγών

Ο πρώτος αριθμός υποδηλώνει τις ημέρες που έχουν περάσει από τη δημιουργία της συνταγής. Ο δεύτερος αριθμός δείχνει το νούμερο της συνταγής, και το γράμμα a δείχνει ότι δεν έχει γίνει η διαδικασία του

tempering, ενώ το b δείχνει ότι έχει γίνει θέρμανση για 15min σε θερμοκρασία 70 °C και μετά σταδιακή ψύξει στους 30°C.

1^η Συνταγή:

0 μέρα: pr0.1a, pr0.1b

1η μέρα: pr1.1b

5η μέρα: pr5.1a, pr5.1b

13η μέρα: pr13.1a, pr13.1b

2^η Συνταγή:

0 μέρα: pr0.2a, pr0.2b

4η μέρα: pr4.2a, pr4.2b

14η μέρα: pr14.2a, pr14.2b

3^η Συνταγή:

0 μέρα: pr0.3a, pr0.3b

1η μέρα: pr1.3a, pr1.3b

13η μέρα: pr13.3a, pr13.3b

4^η Συνταγή:

0 μέρα: pr0.4a, pr0.4b

1η μέρα: pr1.4a, pr1.4b

13η μέρα: pr13.4a, pr13.4b

5^η Συνταγή:

0 μέρα: pr0.5a, pr0.5b

1η μέρα: pr1.5a, pr1.5b

13η μέρα: pr13.5a, pr13.5b

6^η Συνταγή:

0 μέρα: pr0.6a, pr0.6b

3η μέρα: pr3.6a, pr3.6b

13η μέρα: pr13.6a, pr13.6b

7^η Συνταγή:

0 μέρα: pr0.7a, pr0.7b

1η μέρα: pr1.7a, pr1.7b

14η μέρα: pr14.7a, pr14.7b

14.5b(hum):δείγμα (5^η συνταγή) όπου αποθηκεύτηκε σε περιβάλλον με υγρασία 98%.

4.2.2. Άλεση στο σφαιρόμυλο

Μόλις έγινε η μίξη και ο τεμαχισμός του φουντουκιού στο μίξερ, έγινε μεταφορά των δειγμάτων στο σφαιρόμυλο. Στο σφαιρόμυλο χρησιμοποιήθηκαν τα δυο δοχεία. Στο κάθε δοχείο προστέθηκαν 150 g πραλίνας. Οι συνθήκες της άλεσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 10 σφαίρες (αχάτης), αριθμός στροφών 6 rotation και η διάρκεια της άλεσης είναι 30 min.

4.2.3. Ανακρυστάλλωση

Σε 150 g από την αλεσμένη πραλίνα έγινε θέρμανση στους 70°C για 15 min υπό ανάδευση, για να λειώσουν όλες οι μορφές των κρυστάλλων του λίπους. Μετά γίνεται σταδιακή ψύξη με ψυκτικό μέσο θερμοκρασίας 25 °C, μέχρι να φτάσει η πραλίνα τη θερμοκρασία 30 °C. Η διαδικασία της θέρμανσης και της ψύξης γίνεται υπό ανάδευση. Στα άλλα 150 g πραλίνας δεν έγινε αναθέρμανση αλλά έμειναν όπως προέκυψαν από το σφαιρόμυλο. Τα δείγματα της πραλίνας αποθηκεύτηκαν σε γυάλινα βάζα και τοποθετήθηκαν σε θάλαμο με θερμοκρασία περιβάλλοντος.

4.2.4.Αποτελεσματικότητα της διαδικασίας της ανακρυστάλλωσης (tempering) και της επίδρασης των διαφορετικών αναλογιών σε συστατικά

Για την αποτελεσματικότητα του tempering έγινε ανάλυση με DSC για να προσδιοριστεί το είδος των κρυστάλλων του λίπους, και έγιναν και μετρήσεις στο Bohlin για το προσδιορισμό της επίδρασης στη ρεολογία της πραλίνας με tempering και χωρίς. Για το πώς επιδρούν οι διαφορετικές αναλογίες των συστατικών της πραλίνας στη ροή της έγιναν μετρήσεις με το Bohlin.

4.2.5.Μετανάστευση υγρασίας στη πραλίνα

Σε ποτήρι ζέσεως όγκου 80 ml προστέθηκαν μέχρι τη μέση του ποτηριού απιονισμένο νερό, το ποτήρι θερμάνθηκε σε ηλεκτρικό θερμαντήρα και σταδιακά γινόταν προσθήκη KNO_3 μέχρι να γίνει βρασμός. Μετά αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος να κρυώσει και να γίνει το διάλυμα κορεσμένο.

Το διάλυμα αυτό προστέθηκε σε βάζο και μέσα στο βάζο τοποθετήθηκε ποσότητα πραλίνας από τη 5^η συνταγή (60% ζάχαρη, 29% υγρά έλαια, 1% σκόνη γάλα, 5% κακάο, 5% φουντούκι) μέσα σε πλαστικό σκαφίδιο που τοποθετήθηκε σε υπερυψωμένο υποστήριγμα, για να μην έρθει σε επαφή με το διάλυμα. Το βάζο σφραγίστηκε και αποθηκεύτηκε για 7 ημέρες. Η ατμόσφαιρα μέσα στο βάζο είχε σχετική υγρασία 98%.

4.3. Μέθοδοι Ανάλυσης

4.3.1.Προσδιορισμός υγρασίας

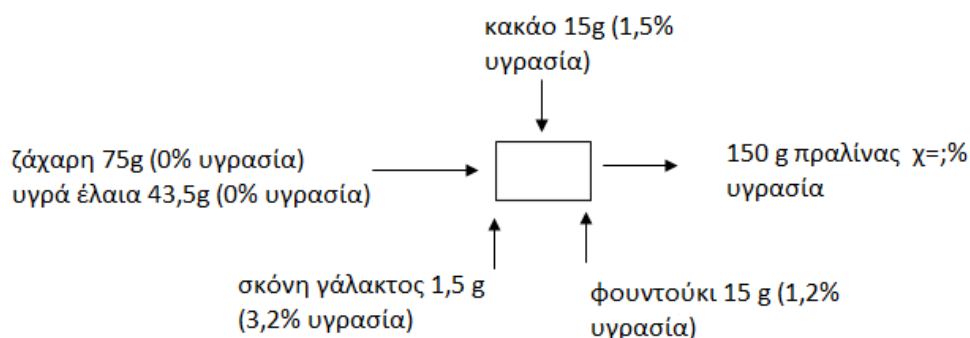
Ο προσδιορισμός της υγρασίας στη σκόνη κακάο, στη σκόνη γάλακτος και στο φουντούκι έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο AOAC 931.04. Περίπου 2 g δείγματος ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγός σε τριβλίο Petri. Το δείγμα μεταφέρθηκε σε πυριαντήριο με αέρα στους 100°C και έμεινε εκεί μέχρι σταθερού βάρους. Ακολούθησε ψύξη σε ξηραντήρα και μετά έγινε η ζύγιση του. Η περιεκτικότητα σε υγρασία υπολογίστηκε:

$$\% \text{ Υγρασία} = \frac{\text{Αρχικό Βάρος} - \text{Τελικό Βάρος}}{\text{Βάρος Δείγματος}} \cdot 100\%$$

4.3.2.Υπολογισμός υγρασίας για τη τελική συνταγή με ισοζύγια μάζας

Για τον υπολογισμό της υγρασίας στη πραλίνα θα ήταν δύσκολο να προσδιοριστεί με τη σταθμική μέθοδο (AOAC 931.04). Για αυτό με τα αποτελέσματα από τις υγρασίες για τα μεμονωμένα συστατικά υπολογίστηκε και η υγρασία στο τελικό προϊόν.

Παράδειγμα υπολογισμού για την 1^η συνταγή :



$$75 \cdot 0\% + 43,5 \cdot 0\% + 15 \cdot 1,2\% + 15 \cdot 1,5\% + 1,5 \cdot 3,2\% = 150 \cdot \chi \Leftrightarrow \chi = 0,3\% \text{ υγρασία}$$

Με τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκαν και τα υπόλοιπα δείγματα.

4.3.3.Προσδιορισμός λιπαρών οξέων στα υγρά έλαια της πραλίνας (Μεθυλεστέρες – Gas Chromatography)

Η δημιουργία των μεθυλεστέρων αλλά και η ανάλυση της αέριας χρωματογραφίας έγινε σύμφωνα με AOCS Ce 2-66 (97) and Ce 1e-91 (01). Περίπου 25–50mg λίπους ζυγίστηκαν με ακρίβεια σε βιδωτό φιαλίδιο των

10mL και προστέθηκαν 1,5mL 0,5M υδροξειδίου του νατρίου σε μεθανόλη. Το περιεχόμενο του αναδεύτηκε και θερμάνθηκε στους 100°C σε ειδική συσκευή θέρμανσης (heating block) για 7–15 λεπτά.

Μετά τη θέρμανση αφέθηκε για να κρυώσει και προστέθηκαν 2mL 14% τριφθοριούχου βόριου (boron trifluoride) σε μεθανόλη. Το φιαλίδιο βιδώθηκε ερμητικά, το περιεχόμενο του αναδεύτηκε και θερμάνθηκε στους 100°C στην ίδια συσκευή για 5 λεπτά.

Στη συνέχεια έγινε πτώση της θερμοκρασίας του μίγματος στους 30–40°C και προστέθηκαν 1mL ισο-οκτανίου. Το φιαλίδιο πωματίστηκε ερμητικά και το μίγμα αναδεύτηκε, με τη χρησιμοποίηση αναδευτήρα δοκιμαστικών σωλήνων, για 30s.

Μετά έγινε η προσθήκη 5mL κορεσμένου διαλύματος χλωριούχου νατρίου και το μίγμα αναδεύτηκε, με τη βοήθεια της παραπάνω συσκευής, για άλλα 30s. Το φιαλίδιο αφήνεται σε ηρεμία ώστε να επιτραπεί ο διαχωρισμός του ισο-οκτανίου, το οποίο στη συνέχεια σιφωνίζεται με πιπέτα Pasteur και μεταφέρεται σε ένα μικρό, σκοτεινόχρωμο φιαλίδιο ειδικό για συντήρηση των δειγμάτων. Μετά έγινε δεύτερη εκχύλιση μετά την προσθήκη 1mL ακόμη ισο-οκτανίου. Οι δύο εκχυλίσσεις του ισο-οκτανίου ενώνονται στο μικρό και σκοτεινό φιαλίδιο.

Στην ανάλυση της αέριας χρωματογραφίας χρησιμοποιήθηκε υδρογόνο ως αέριο μεταφοράς με ροή 1–22mL/min. Η αρχική θερμοκρασία της στήλης ρυθμίστηκε στους 150°C για 4 λεπτά και ρυθμίζεται έτσι ώστε να αυξάνεται 3–5°C ανά λεπτό, με τελική θερμοκρασία τους 220–250°C. Η θερμοκρασία του χώρου όπου γίνεται η έκχυση, με τη βοήθεια σύριγγας, του δείγματος ρυθμίζεται στους 220°C από την αρχή και διατηρείται σταθερή. Η ανίχνευση έγινε με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector, FID) σε θερμοκρασία της τάξης των 250°C. Η ποσότητα του ενέσιμου δείγματος ήταν 1-3μL. Τα εξερχόμενα από τη στήλη λιπαρά οξέα ανιχνεύονται και αποτυπώνονται σε μορφή κορυφών από ανάλογο λογισμικό, μέσω του οποίου γίνεται η κατάλληλη επεξεργασία και ανάλυση των χρωματογραφημάτων. Η ταυτοποίηση των λιπαρών οξέων έγινε με τη χρησιμοποίηση προτύπων.

4.3.4. Διαφορική θερμιδομετρική ανάλυση (DSC)

Για τον προσδιορισμό του σημείου τήξης των λιπαρών της πραλίνας αλλά και των πρώτων υλών που την αποτελούσαν έγιναν μετρήσεις στο DSC. Η ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 3 mg και τοποθετήθηκε σε αλουμινένιο καψίδιο. Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε κενό αλουμινένιο καψίδιο. Τα δείγματα θερμάνθηκαν σε θερμοκρασίες από 0-70°C και ο ρυθμός θέρμανσης ήταν 2°C/min.

4.3.5. Ρεολογικές μετρήσεις

Έγιναν δύο σειρές ρεολογικών μετρήσεων. Η μία ήταν μέτρηση του ιξώδους σε συνθήκες ελεγχόμενου ρυθμού διάτμησης, με προκαταρκτική διάτμηση για 10 s εφαρμόζοντας 100 Pa διατμητική τάση. Οι μετρήσεις έγιναν για εύρος τιμών ρυθμού διάτμησης από 0,001 μέχρι 100 s⁻¹ και σε θερμοκρασία 25 °C. Ο δειγματοφορέας που χρησιμοποιήθηκε είχε γεωμετρία κώνου-πλάκας με κλίση του κώνου 4°. Η άλλη σειρά μετρήσεων ήταν δυναμικές μετρήσεις σε συνθήκες ελεγχόμενης παραμόρφωσης σε καθεστώς θερμικής σάρωσης και για ένα εύρος θερμοκρασιών από 4 μέχρι 70°C. Οι παράμετροι που μετρήθηκαν ήταν ο συντελεστής ελαστικότητας (G'), ο συντελεστής ιξώδους (G'') και η εφαπτομένη της γωνίας δ (tan δ). Η γεωμετρία του δειγματοφορέα που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή των παράλληλων πλακών με τραχειά επιφάνεια. Ο ρυθμός θέρμανσης ήταν 10°C/min.

5. Αποτελέσματα - Συζήτηση

5.1. Πρώτη ύλη

5.1.1. Υγρασία πρώτων υλών

Τα ποσοστά υγρασίας για το φουντούκι, για τη σκόνη γάλακτος και τη σκόνη κακάο φαίνονται στον Πίνακα 10. όπως προέκυψαν από το προσδιορισμό της υγρασίας. Τα αποτελέσματα των υγρασιών συμφωνούν απόλυτα με τις προδιαγραφές που έχουν οριστεί από το Codex alimentarius (Πίνακας 11.)

Πίνακας 10. Αποτελέσματα υγρασίας για το φουντούκι, τη σκόνη γάλακτος και το κακάο

	Υγρασία (%)
Φουντούκι	1,2
Σκόνη γάλακτος	3,2
Σκόνη κακάο	1,3

Πίνακας 11. Μέγιστα όρια υγρασίας

	Υγρασία (%)
Φουντούκι	7%
Σκόνη γάλακτος	5%
Σκόνη κακάο	7%

(CODEX STAN 207-1999).

5.1.2. Αποτελέσματα σύστασης λιπαρών οξέων για τα υγρά έλαια της πραλίνας

Στον Πίνακα 12 φαίνονται τα αποτελέσματα για τη σύσταση των λιπαρών οξέων της πραλίνας που προέκυψαν από τη αέρια χρωματογραφία.

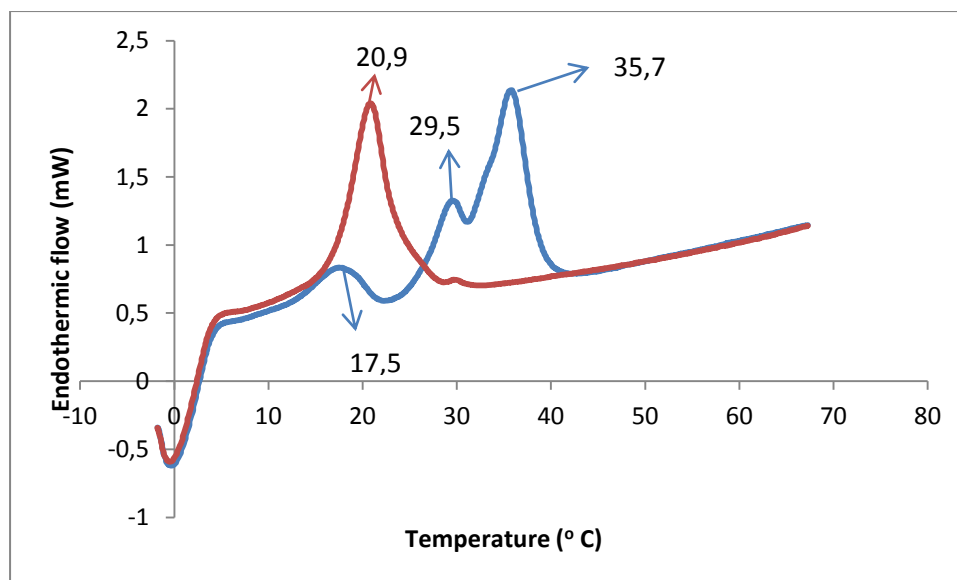
Πίνακας 12. Σύσταση λιπαρών οξέων για τα υγρά έλαια της πραλίνας

Myristic acid	14:0	0,62
Palmitic acid	16:0	24,03
Stearic acid	18:0	8,64
Oleic acid	18:1	19,22
Linoleic acid	18:2	46,25
Linolenic acid	18:3	1,24

5.1.3. Θερμικές ιδιότητες πρώτων υλών

5.1.3.1. Σκόνη κακάο

Αποτελέσματα από μετρήσεις στο DSC (Σχήμα 18) έδειξαν ότι το λίπος της σκόνης του κακάο βρίσκεται κυρίως στη πιο θερμοδυναμικά σταθερή μορφή (β_1 :35,7 °C). Παρουσιάζονται και κάποιες ποσότητες από τη sub- α μορφή και τη β_1' . Κατά τη δεύτερη μέτρηση (με ρυθμό 2°C/min) του ίδιου δείγματος, αφού έχει λειώσει και η πιο σταθερή μορφή, εμφανίζεται η μορφή α , αυτό συμφωνεί με τη βιβλιογραφία, αφού σύμφωνα με McClement, 2007 με γρήγορη ψύξη δημιουργείται η α μορφή (Σχήμα 18). Αυτή η μορφή δεν είναι θερμοδυναμικά σταθερή έτσι το λίπος μετά από χρονικό διάστημα θα μεταπέσει σε πιο σταθερές μορφές.

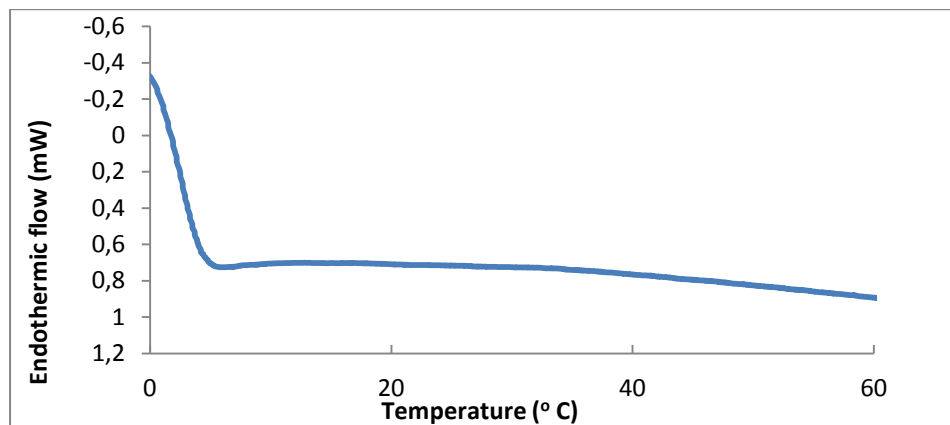


Σχήμα 18: Θερμογράφημα DSC για τη σκόνη κακάο (—). Θερμογράφημα με ψύξη και αναθέρμανση του ίδιου δείγματος (—).

5.1.3.2. Φουντούκι

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις στο DSC για το φουντούκι έδειξαν ότι δεν παρουσιάζει κρυσταλλική μορφή το έλαιο του σε θερμοκρασίες από 0-60 °C (Σχήμα 19). Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο καθώς το έλαιο από το φουντούκι αποτελείται από πολλά ακόρεστα λιπαρά οξέα, με αποτέλεσμα το σημείο τήξης του ελαίου να είναι χαμηλό. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το σημείο

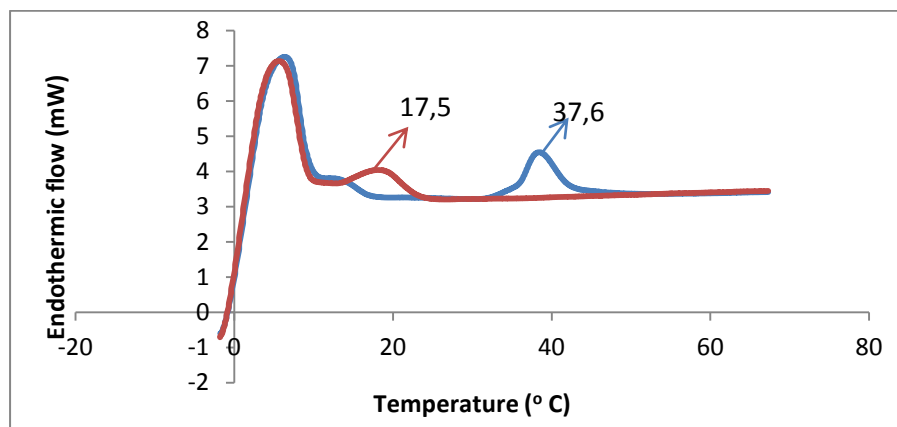
τήξης του ελαίου του φουντουκιού είναι $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Χυ & Hanna, 2009). Άρα τα αποτελέσματα συμφωνούν με τη βιβλιογραφία.



Σχήμα 19. Θερμογράφημα DSC για ψημένο φουντούκι.

5.1.3.3. Έλαια πραλίνας

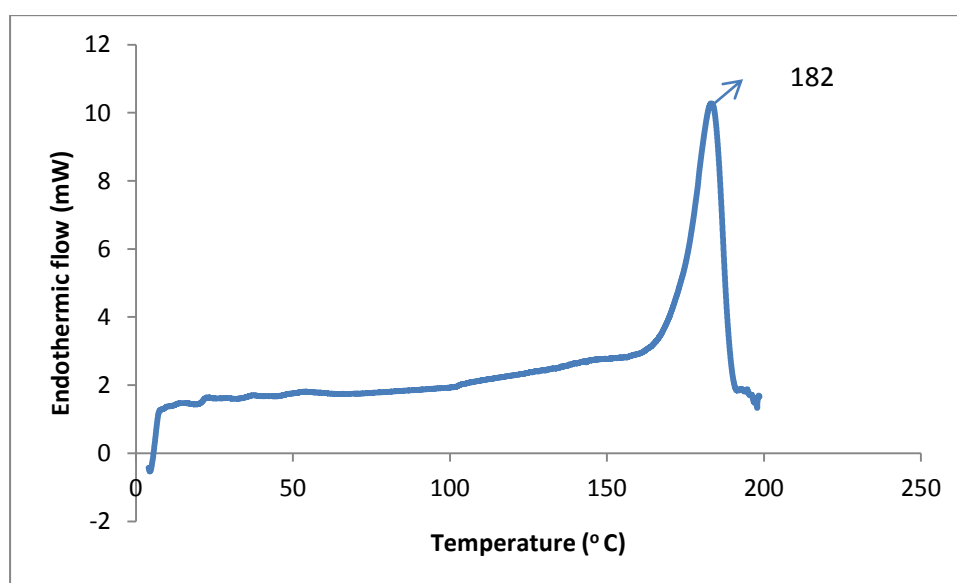
Το υγρό έλαιο που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη στη πραλίνα, παρουσίασε σημείο τήξης $37,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Σχήμα 20), η μορφή αυτή είναι η πιο σταθερή στην οποία μπορεί να βρεθεί το έλαιο, αλλά δεν είναι αποσαφηνισμένο αν είναι η β' ή η β μορφή καθώς κάποια φυτικά έλαια κρυσταλλώνουν μόνο στη β' , οπότε για να αποσαφηνιστεί πρέπει να γίνουν μετρήσεις σε XRD, ώστε να προσδιοριστεί ποια μορφή είναι. Μετά με ψύξη και αναθέρμανση του ίδιου δείγματος με ρυθμό $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, εμφανίζεται μια μορφή με σημείο τήξης $17,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, όπου πιθανόν είναι η α μορφή.



Σχήμα 20. Θερμογράφημα DSC για τα υγρά έλαια χωρίς θέρμανση (μπλε γραμμή) και με αναθέρμανση του ίδιου δείγματος (κόκκινη γραμμή).

5.1.3.4. Ζάχαρη

Για το προσδιορισμό του σημείου τήξεως της ζάχαρης έγινε θερμική σάρωση μέχρι τους 200 °C σε δείγμα πραλίνας (5^η συνταγή βλέπε κεφάλαιο 4.2). Το σημείο τήξης της ζάχαρης όπως φαίνεται στο Σχήμα 21. είναι 182 °C. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες το δείγμα θα αρχίσει να διασπάται καθώς το σημείο τήξης της ζάχαρης είναι κοντά στο σημείο καύσης της. Η ζάχαρη εμφανίζει διαφορετικά σημεία τήξης ανάλογα με τη παρουσία άλλων υλικών στο περιβάλλον της. Αυτό συμβαίνει επειδή τα άλλα υλικά π.χ. έλαια, μπορούν να διευκολύνουν τη μεταφορά θερμότητας.



Σχήμα 21. Θερμογράφημα DSC για τη 5^η συνταγή σε θερμοκρασίες έως 200 °C για τον προσδιορισμό του σημείου τήξεως της ζάχαρης.

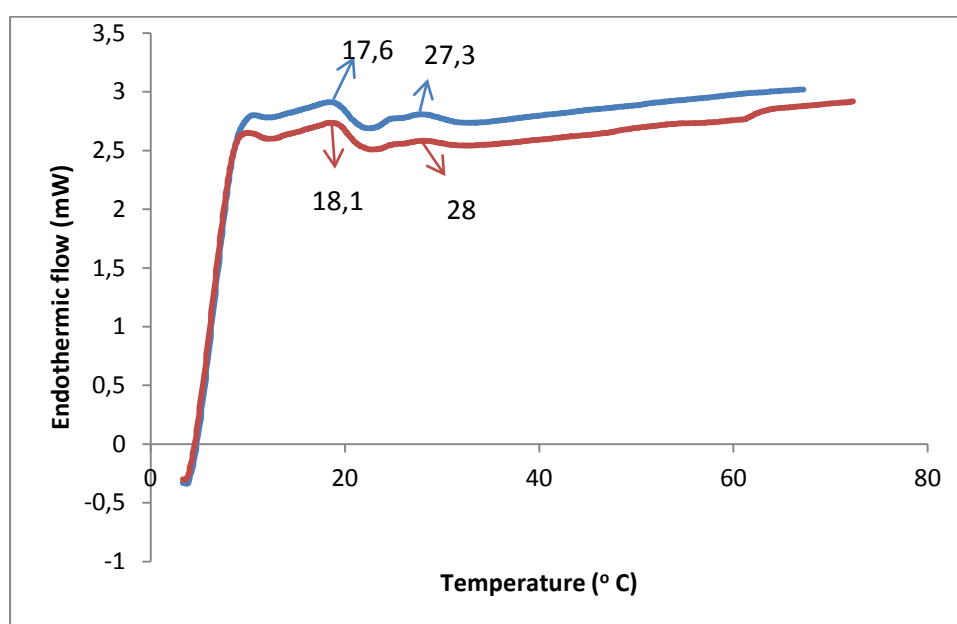
5.2. Αποτελέσματα DSC δειγμάτων πραλίνας

**Η κωδικοποίηση των δειγμάτων επεξηγείται στο κεφάλαιο 4.2.1.*

5.2.1. Αποτελέσματα 1^{ης} συνταγής

Τα αποτελέσματα για το είδος της κρυσταλλικής μορφής του λίπους για τη συνταγή pr0.1a και pr0.1b φαίνονται στο Σχήμα 22. Τα σημεία τήξης και στο δείγμα που υπέστη τη διαδικασία της θέρμανσης των 70 °C και μετά τη ψύξη στους 30 °C (tempering) και αυτό που μετρήθηκε κατευθείαν μετά από το σφαιρόμυλο δεν έχουν διαφορές. Πιθανόν κατά τη διάρκεια της άλεσης στο

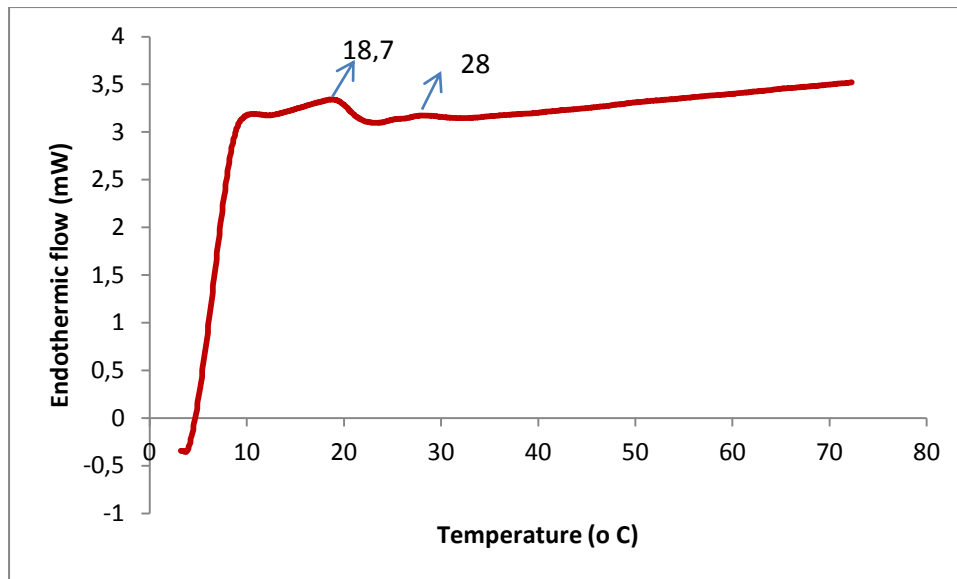
σφαιρόμυλο η θερμοκρασία να αυξήθηκε με αποτέλεσμα η θερμοκρασία της πραλίνας να αυξήθηκε και να έλιωσε η πιο σταθερή μορφή της σοκολάτας, με αποτέλεσμα τα δείγματα να μοιάζουν στα σημεία τήξης. Οι μορφές που δημιουργήθηκαν ήταν η α και η β'_1 . Η α δημιουργήθηκε επειδή η ψύξη ήταν με ρυθμό περίπου $2^\circ\text{C}/\text{min}$, και η β'_1 δημιουργήθηκε επειδή η θερμοκρασία των 30°C που ήταν η ψύξη έλιωσε την α μορφή και δημιουργήθηκε η β'_1 . Τα επιθήματα αποτελέσματα ήταν η δημιουργία της β_2 μορφής, κάτι που δεν έγινε το αποτέλεσμα αυτό ίσως να οφείλεται στο tempering ή στο ότι το σύστημα αποτελούταν από πολλά και διαφορετικά είδη λίπους.



Σχήμα 22. Θερμογράφημα για τα δείγματα pr01a (—) και pr01b (—)

**(οι κωδικοί των δειγμάτων αναλύονται στο κεφάλαιο 4.2.1.)*

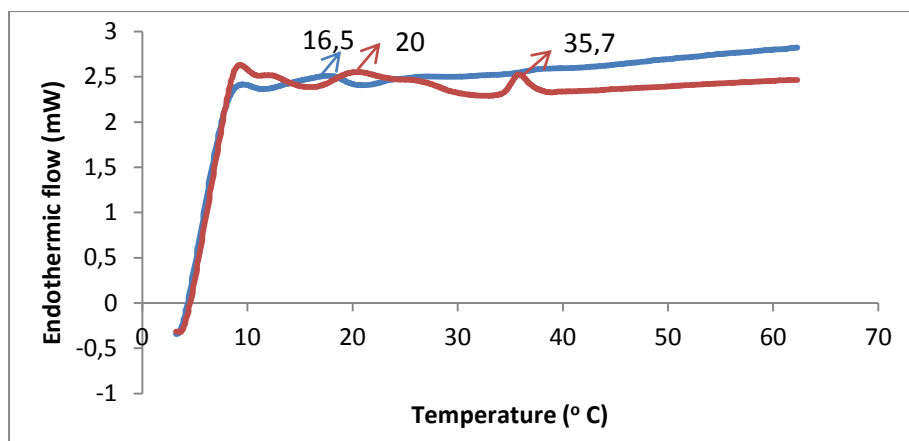
Μετά από μια μέρα αποθήκευσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στο δείγμα που έγινε η διαδικασία του tempering δεν παρουσιάζει καμία αλλαγή (Σχήμα 23).



Σχήμα 23. Θερμογράφημα για το δείγμα pr1.1b

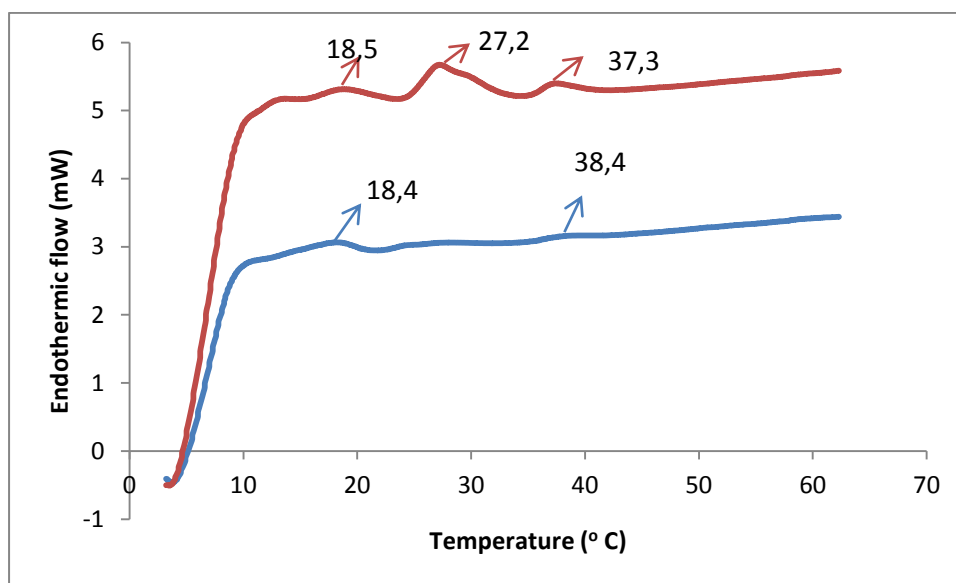
Μετά από 5 ημέρες (Σχήμα 24) αποθήκευσης στο δείγμα που έχει γίνει το tempering (pr5.1b), εμφανίζεται πλέον ξεκάθαρα η μορφή β1 (35,7 °C), το σύντομο αυτό διάστημα της εμφάνισης της πιο σταθερής μορφής μπορεί να οφείλεται στις υψηλές θερμοκρασίες (εξαιτίας της καλοκαιρινής περιόδου), και στην παρουσία του ελαίου από το φουντούκι, καθώς σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η παρουσία έστω και 3% ελαίου φουντουκιού επιταχύνει τη μετατροπή του κακαόλιππου στη β1 μορφή. Όμως το σημείο τήξης αυτό μπορεί να οφείλεται και στο υγρό έλαιο που χρησιμοποιήθηκε καθώς από τα αποτελέσματα των θερμικών ιδιοτήτων της πρώτης ύλης εμφάνισε μια κορυφή με σημείο τήξης 37 °C, και το λίπος της σοκολάτας να παρέμεινε στη β'1 μορφή, αυτό όμως δεν γίνεται να εξακριβωθεί με αυτήν την τεχνική.

Το αποτέλεσμα από το δείγμα pr5.1a που δεν είχε υποστεί ανακρυστάλλωση δεν ήταν αναμενόμενο, καθώς εμφάνισε τη sub-α, την πιο ασταθή μορφή. Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε τήξη της β1 μορφής εξαιτίας υψηλών θερμοκρασιών οπότε κατά τη ψύξη λόγω της μείωσης της θερμοκρασίας περιβάλλοντος να δημιουργήθηκε η sub-α μορφή.



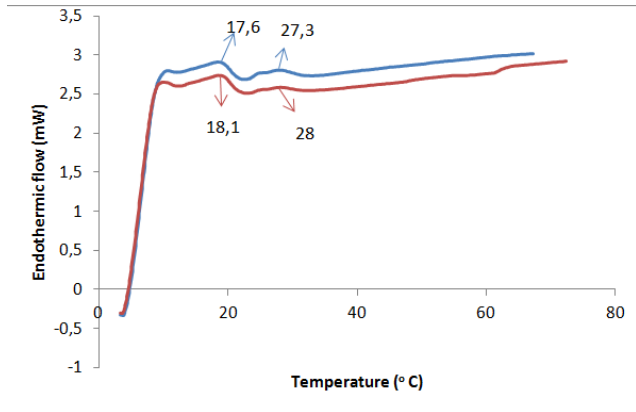
Σχήμα 24. Θερμογράφημα για τα δείγματα pr5.1a (—) και pr5.1b (—)

Τα αποτελέσματα μετά από 13 ημέρες (Σχήμα 25) αποθήκευσης είναι σχεδόν ίδια για το δείγμα pr13.1b. Στο δείγμα pr13.1a η μόνη διαφορά είναι ότι άρχισε να δημιουργείται η πιο σταθερή μορφή μετά από 13 μέρες.

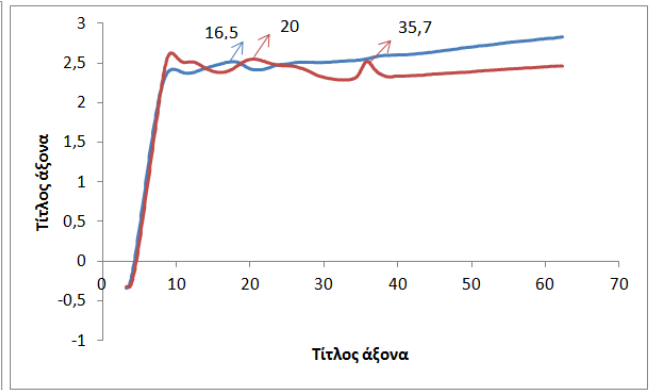


Σχήμα 25. Θερμογράφημα για τα δείγματα pr13.1a (—) και pr13.1b (—)

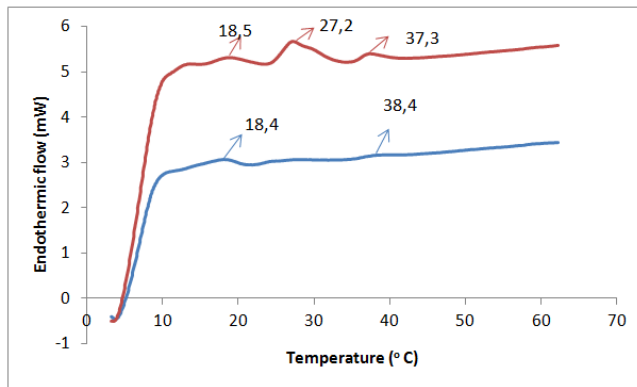
Στο Σχήμα 26 παρουσιάζονται συνολικά οι μετρήσεις του DSC για τη 1^η συνταγή.



δείγματα pr01a (—) και pr01b (—)



δείγματα pr5.1a (—) και pr5.1b (—)

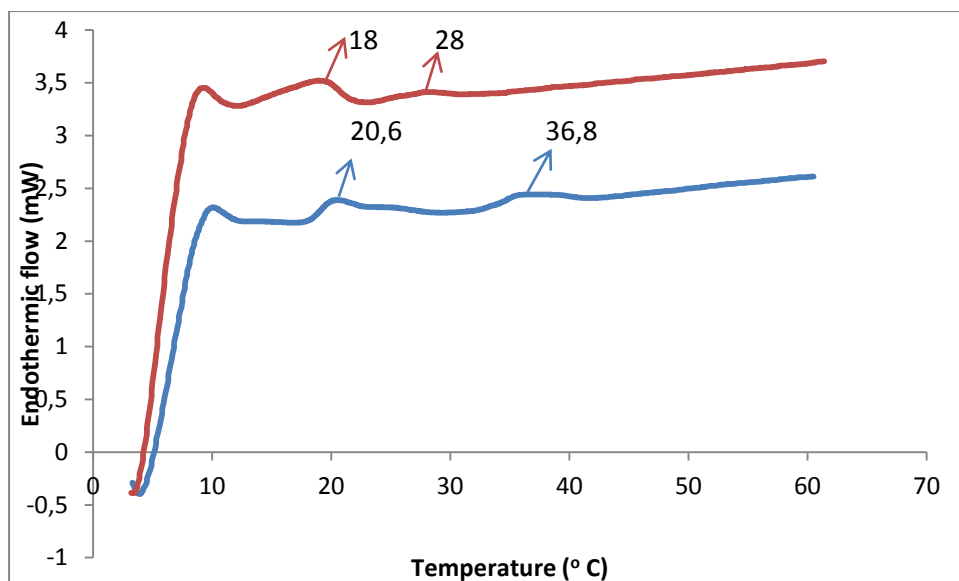


δείγματα pr13.1a (—) και pr13.1b (—)

Σχήμα 26. Μεταβολές στη σύσταση των πολυμόρφων του δείγματος της 1^{ης} συνταγής με το χρόνο (0 μέρες, 5 μέρες και 13 μέρες).

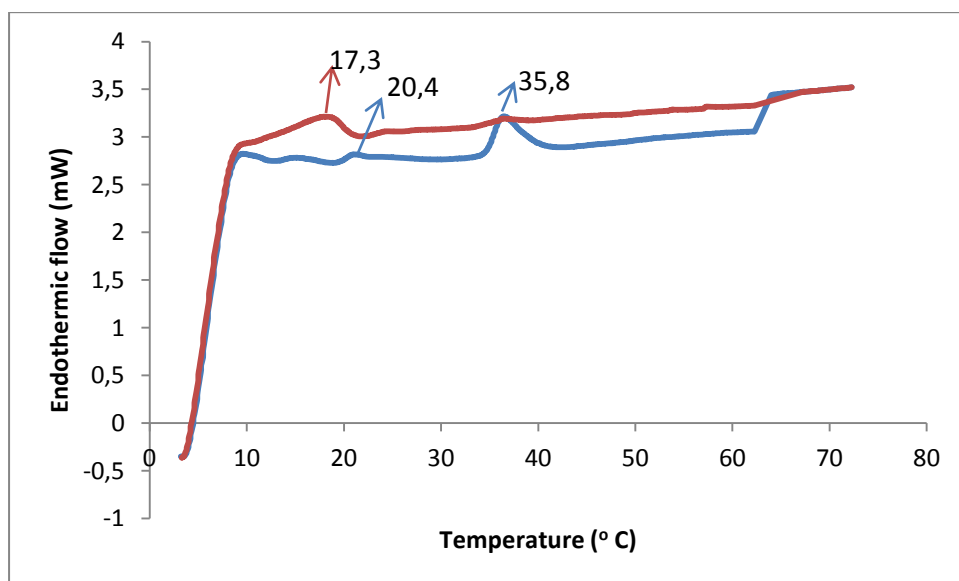
5.2.2. Αποτελέσματα 2^{ης} συνταγής

Για τη συνταγή pr0.2b (Σχήμα 27) οι μορφές που προέκυψαν ήταν οι ίδιες με το δείγμα pr0.1b. Στο δείγμα pr0.2a φαίνεται ξεκάθαρα η πιο σταθερή μορφή της σοκολάτας, αυτό είναι αναμενόμενο αφού δεν έγινε η διαδικασία του tempering.



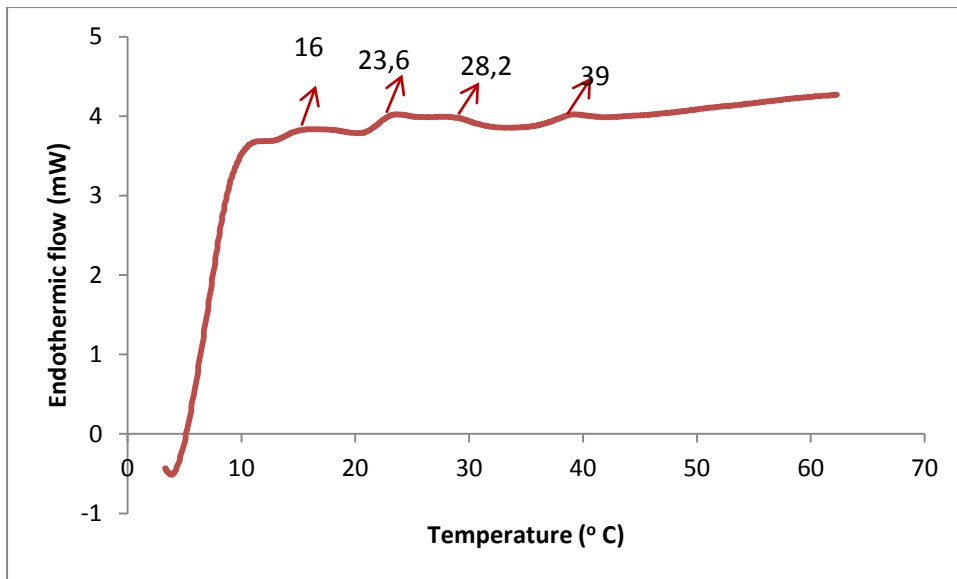
Σχήμα 27. Θερμογράφημα DSC για τα δείγματα pr0.2a (—) και pr0.2b(—)

Μετά από 4 μέρες (Σχήμα 28) τα δείγματα δεν παρουσιάζουν καμία αλλαγή.



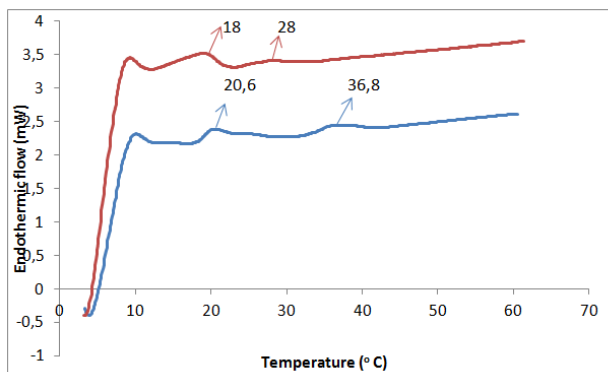
Σχήμα 28 . Θερμογράφημα DSC για τα δείγματα pr4.2a (—) και pr4.2b(—)

Μετά 13 ημέρες για το δείγμα pr13.2b (Σχήμα 29) φαίνεται ξεκάθαρα ότι το σύστημα προχωράει σταδιακά σε θερμοδυναμικά σταθερές μορφές. Η μορφή που εμφανίζεται στη θερμοκρασία 39 ° C ίσως να οφείλεται στο υγρό έλαιο που χρησιμοποιήθηκε.

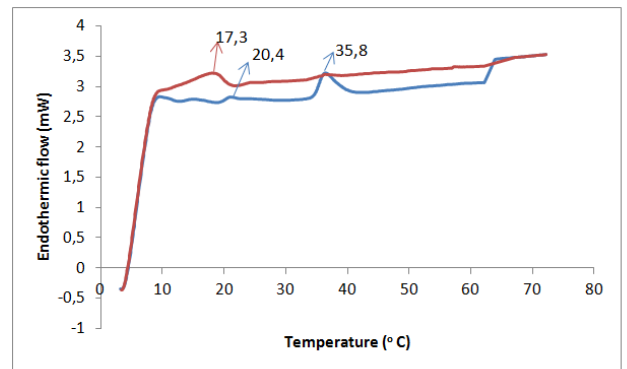


Σχήμα 29 . Θερμογράφημα DSC για το δείγμα pr13.2b (—)

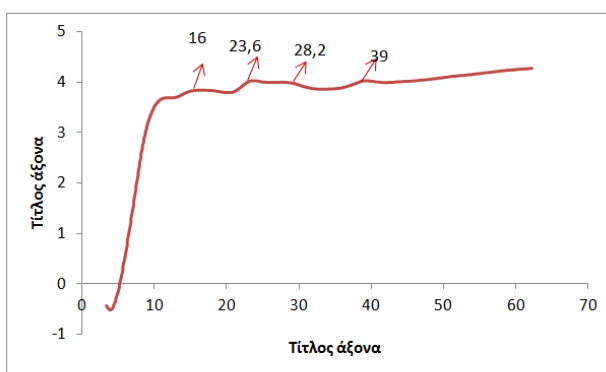
Στο Σχήμα 30 φαίνονται συνολικά οι μεταβολές με το χρόνο για τη 2^η συνταγή.



δείγματα pr0.2a (—) και pr0.2b (—)



δείγματα pr4.2a (—) και pr4.2b (—)

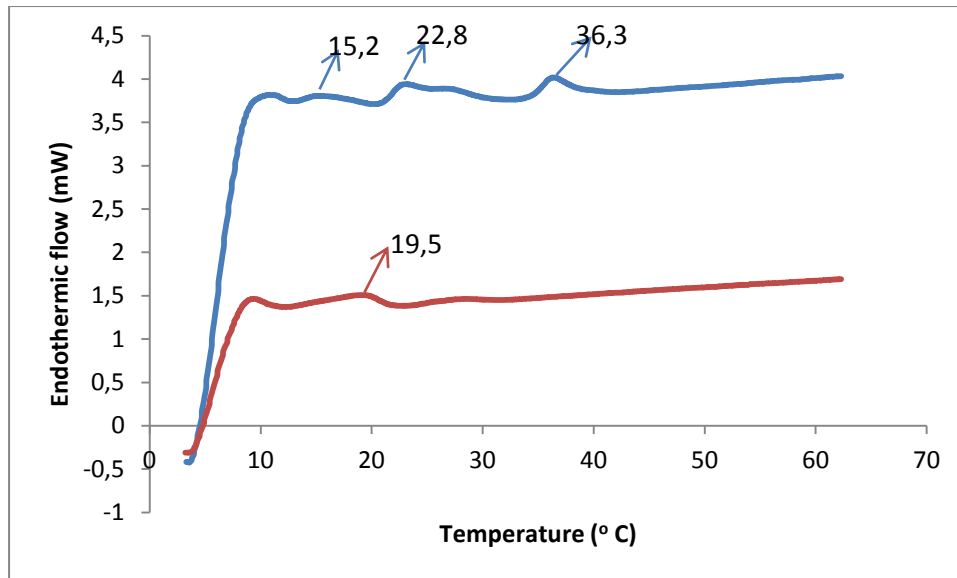


δείγμα pr13.2b (—)

Σχήμα 30. Μεταβολές στη σύσταση των πολυμόρφων του δείγματος της 2^{ης} συνταγής με το χρόνο (0 μέρες, 4 μέρες και 13 μέρες).

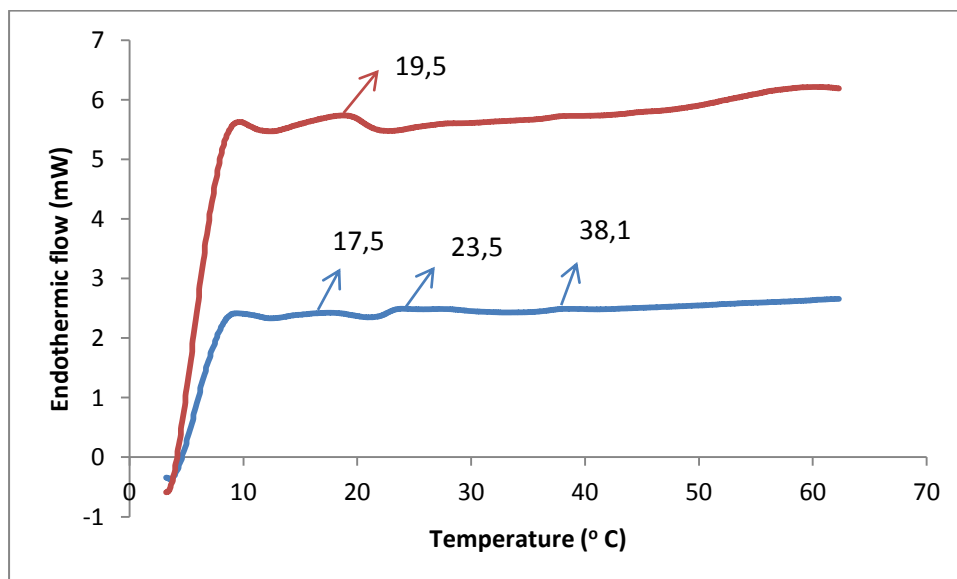
5.2.3. Αποτελέσματα 3^{ης} συνταγής

Για τη συνταγή pr0.3a στην οποία δεν έγινε tempering εμφανίζεται η β1 μορφή. Στο δείγμα όμως pr0.3b δημιουργήθηκε η α με τη διαδικασία του tempering (Σχήμα 31).



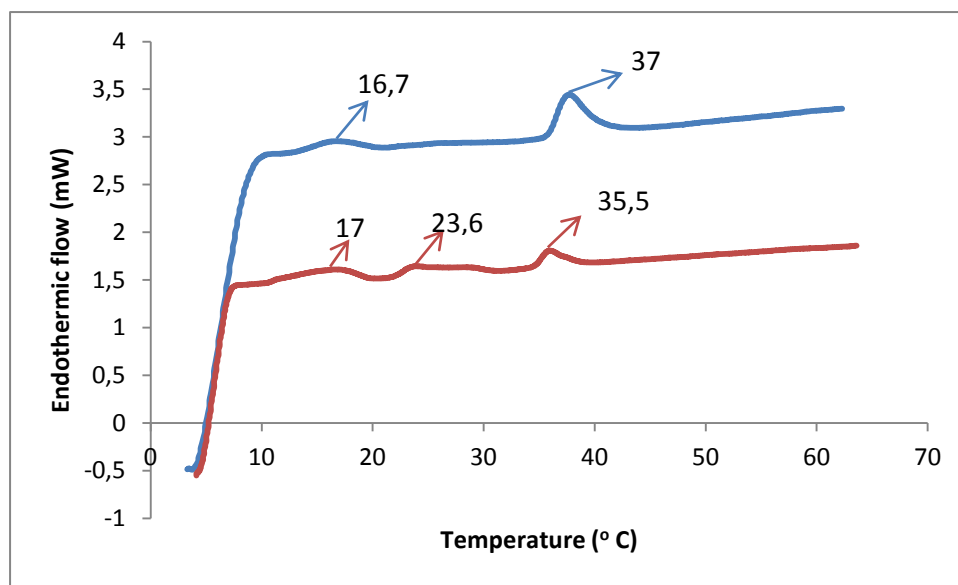
Σχήμα 31 . Θερμογράφημα DSC για τα δείγματα pr0.3a (—) και pr0.3b(—)

Μετά από μια μέρα (Σχήμα 32) τα αποτελέσματα μένουν ίδια. Μόνο στο δείγμα pr1.3a η κορυφές είναι μικρότερες, πιθανόν ποσότητα των κρυστάλλων να ήταν λειωμένη.



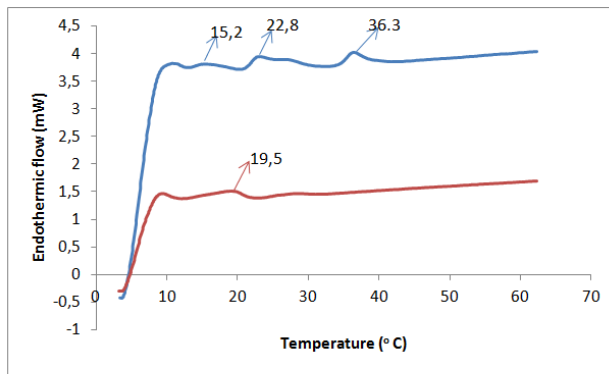
Σχήμα 32 . Θερμογράφημα DSC για τα δείγματα pr1.3a (—) και pr1.3b(—).

Τα αποτελέσματα μετά από 13 ημέρες για την 3 συνταγή φαίνονται στο Σχήμα 33. Πλέον στο αναθερμασμένο δείγμα (pr13.3b) φαίνεται ξεκάθαρα η πορεία προς τη σταθεροποίηση της δομής. Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω έστω και μικρή ποσότητα ελαίου φουντουκιού (συνταγή με 3% φουντούκι) βοηθάει στη μετατροπή του κακαόλιππου στη β1 μορφή. Στο δείγμα pr13.3a η μορφή β1 είναι ξεκάθαρη.

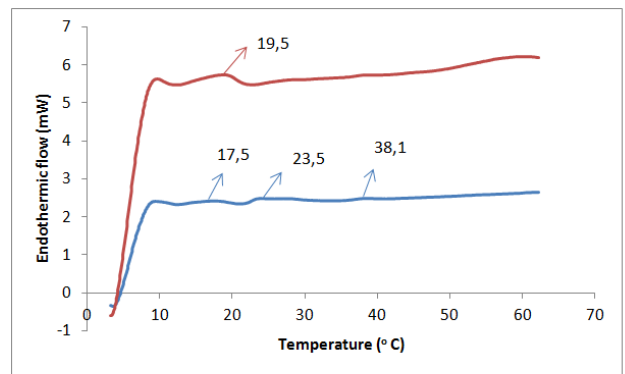


Σχήμα 33. Θερμογράφημα DSC για τα δείγματα pr13.3a (—) και pr13.3b(—)

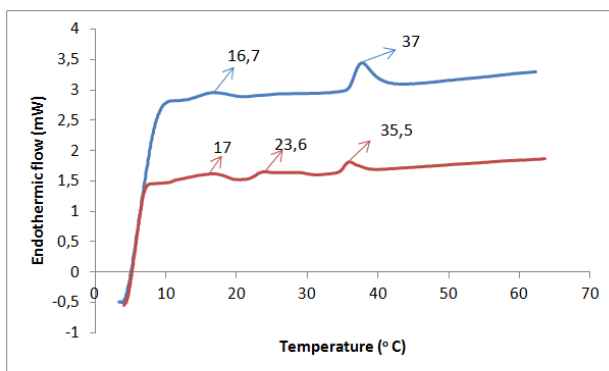
Στο Σχήμα 34 φαίνονται συνολικά οι μεταβολές με το χρόνο για τη 3^η συνταγή.



δείγματα pr0.3a (—) και pr0.3b(—)



δείγματα pr1.3a (—) και pr1.3b(—)

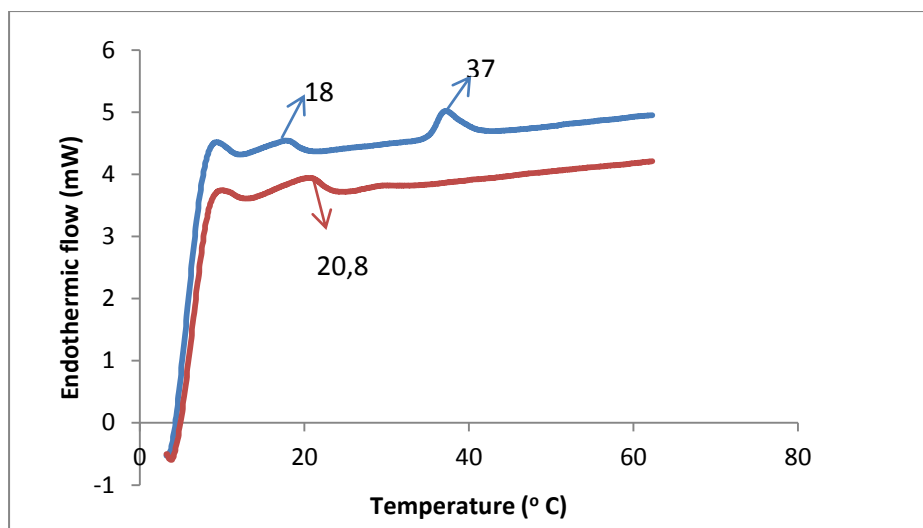


δείγματα pr13.3a (—) και pr13.3b(—)

Σχήμα 34. Μεταβολές στη σύσταση των πολυμόρφων του δείγματος της 3^{ης} συνταγής με το χρόνο (0 μέρες, 1 μέρες και 13 μέρες)

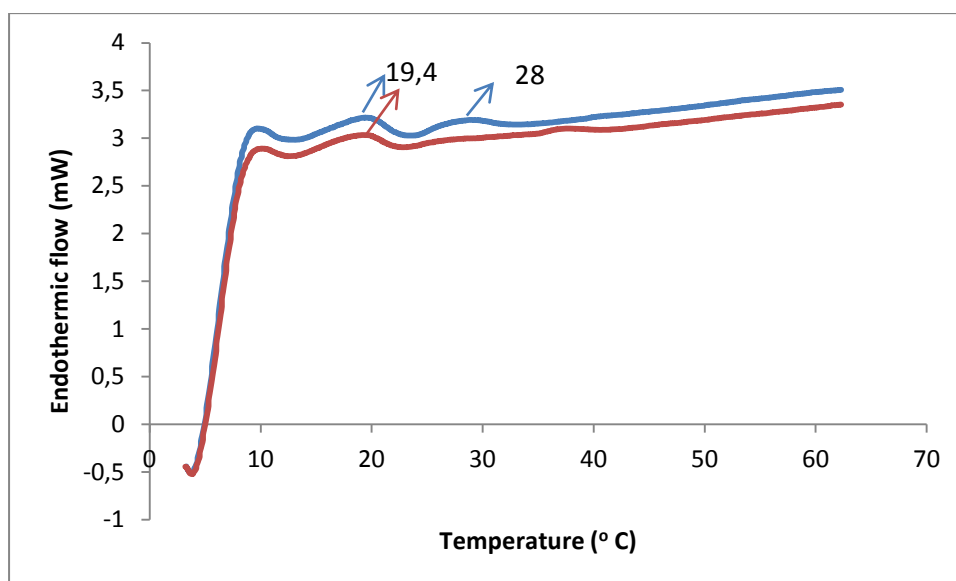
5.2.4. Αποτελέσματα 4^{ης} συνταγής

Τα δείγματα pr0.4a και pr0.4b (Σχήμα 35) εμφανίζουν τα ίδια αποτελέσματα με αυτά των άλλων δειγμάτων που εξετάζονται σε διάστημα αποθήκευσης 0 ημερών. Η συνταγή αυτή δεν περιέχει φουντούκι, άρα δεν πρέπει εμφανιστεί σύντομα η μορφή β1.



Σχήμα 35. Θερμογράφημα DSC για τα δείγματα pr0.4a (—) και pr0.4b(—)

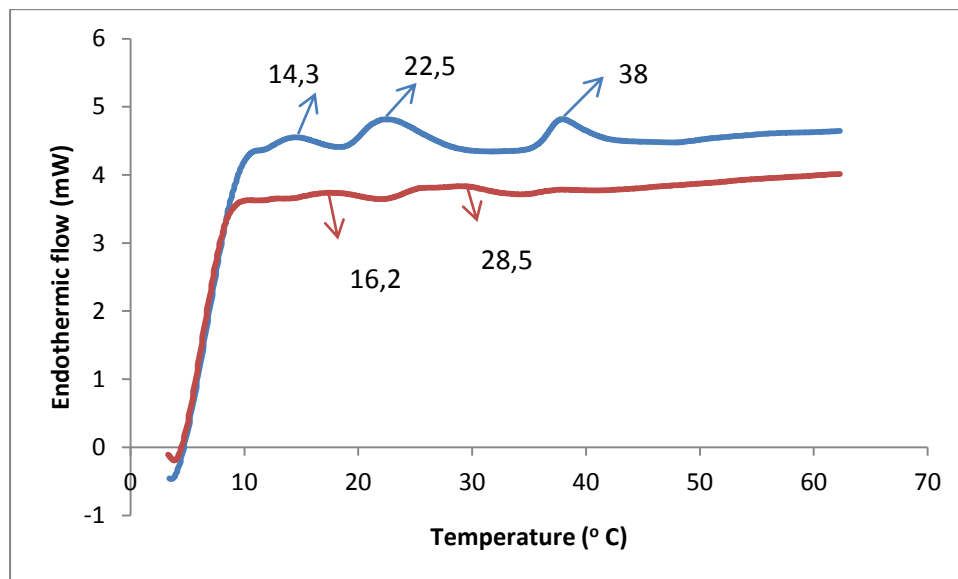
Μετά από 1 μέρα αποθήκευσης (Σχήμα 36) το δείγμα pr1.4b δεν παρουσιάζει διαφορά, όμως στο δείγμα pr1.4a εξαφανίστηκε η μορφή β1 που εμφανιζόταν σε 0 μέρες. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε τήξη της μορφής κατά τη αποθήκευση.



Σχήμα 36. Θερμογράφημα DSC για τα δείγματα pr1.4a (—) και pr1.4b(—)

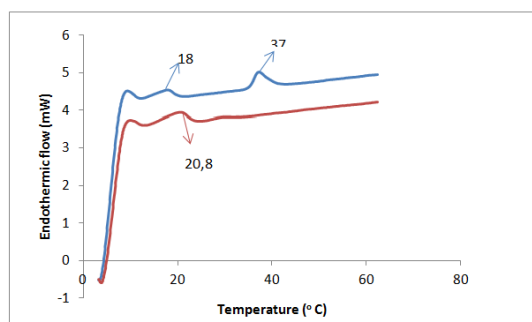
Μετά από 13 ημέρες αποθήκευσης (Σχήμα 37) για το δείγμα pr13.4b που έχει γίνει tempering δεν έχει εμφανιστεί η μορφή β1, άρα αυτό συμφωνεί και με τη βιβλιογραφία που αναφέρει ότι έστω και μικρές ποσότητες από λάδι φουντουκιού διευκολύνουν τη μετατροπή του κακαόλιππου στη β1 μορφή,

καθώς σε αυτή τη συνταγή δεν υπήρχε φουντούκι, άρα σε διάστημα 13 ημερών δεν εμφανίστηκε η β1 μορφή.

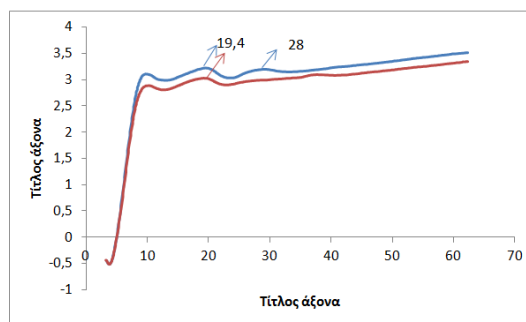


Σχήμα 37. Θερμογράφημα DSC για τα δείγματα pr13.4a (—) και pr13.4b(—)

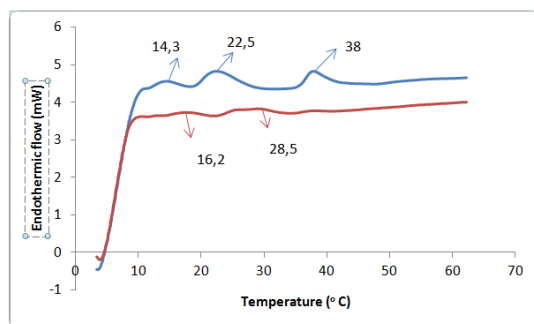
Στο Σχήμα 38 φαίνονται συνολικά οι μεταβολές με το χρόνο για τη 4^η συνταγή.



δείγματα pr0.4a (—) και pr0.4b(—)



δείγματα pr1.4a (—) και pr1.4b(—)

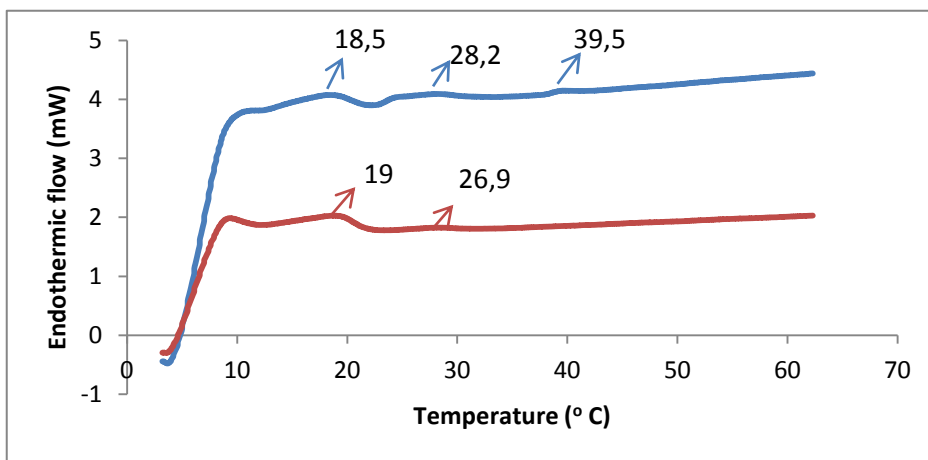


δείγματα pr13.4a (—) και pr13.4b(—)

Σχήμα 38 . Μεταβολές στη σύσταση των πολυμόρφων του δείγματος της 4^{ης} συνταγής με το χρόνο (0 μέρες, 1 μέρες και 13 μέρες)

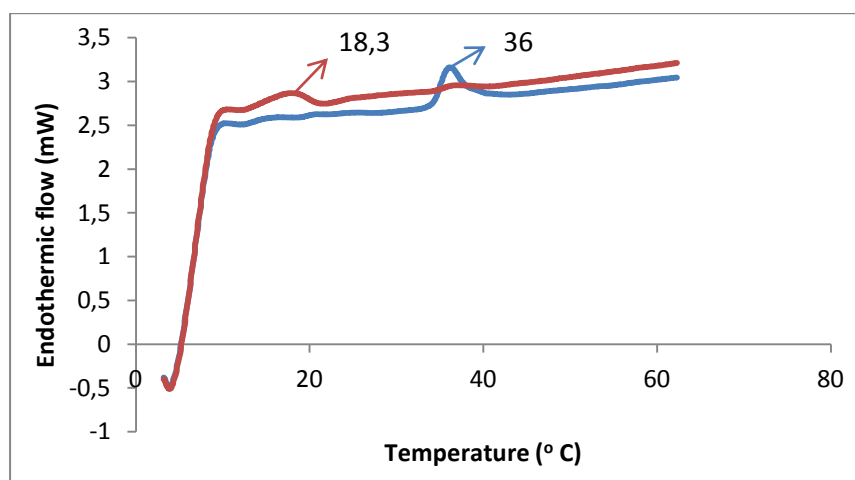
5.2.5. Αποτελέσματα 5^{ης} συνταγής

Στο Σχήμα 39 φαίνονται τα αποτελέσματα για τη 5^η συνταγή όπου σε αυτή τη συνταγή το κακάο είναι μειωμένο (όπως αναφέρεται στο κεφάλαιο υλικά και μέθοδοι 4.2.). Για το δείγμα pr0.5b δημιουργήθηκαν οι μορφές α και β'1. Στο δείγμα pr0.4a υπάρχουν οι μορφές α και β'1, η μορφή που εμφανίζεται με σημείο τήξης 39,5 μπορεί να οφείλεται στο λίπος του κακάο ή μπορεί να οφείλεται στα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν.



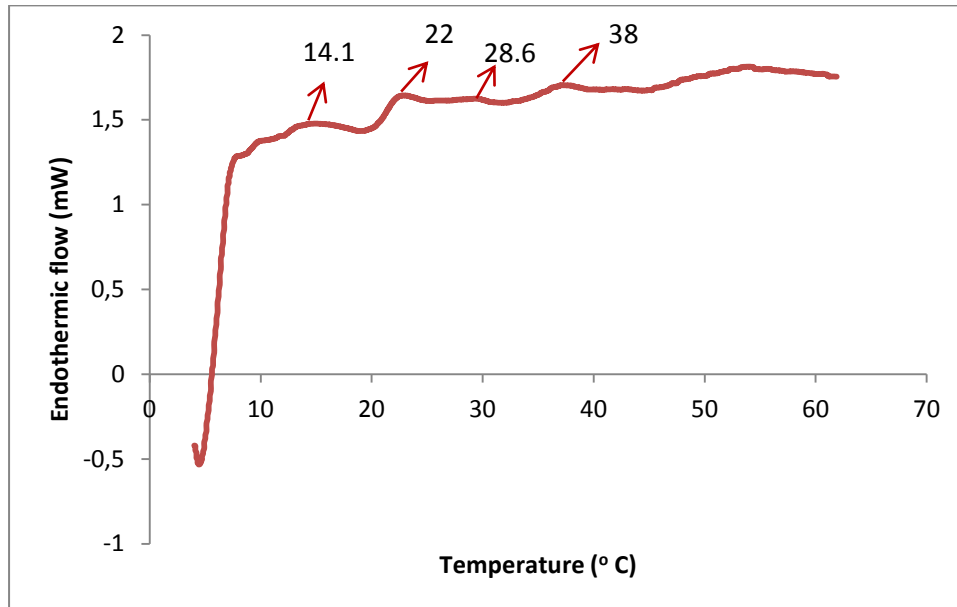
Σχήμα 39. Θερμογράφημα DSC για τα δείγματα pr0.5a (—) και pr0.5b(—)

Μετά από 1 μέρα αποθήκευσης (Σχήμα 40) το δείγμα pr1.5b είναι σταθερό ενώ στο δείγμα pr1.5a όλο το λίπος έχει αποκτήσει τη πιο σταθερή του μορφή.



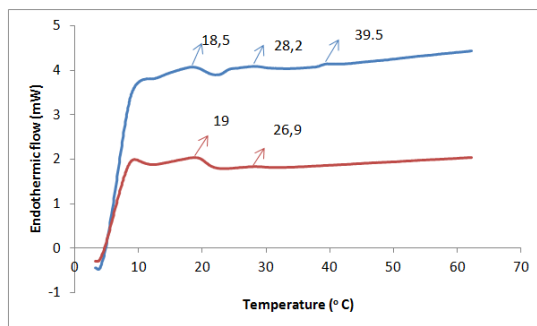
Σχήμα 40 . Θερμογράφημα DSC για τα δείγματα pr1.5a (—) και pr1.5b(—)

Μετά από διάστημα 13 ημερών (Σχήμα 41) το δείγμα pr13.5b προχωράει σταδιακά σε πιο σταθερές μορφές, καθώς οι πρώτες μορφές εμφανίζουν μικρές κορυφές που σημαίνει ότι υπάρχουν σε μικρές ποσότητες.

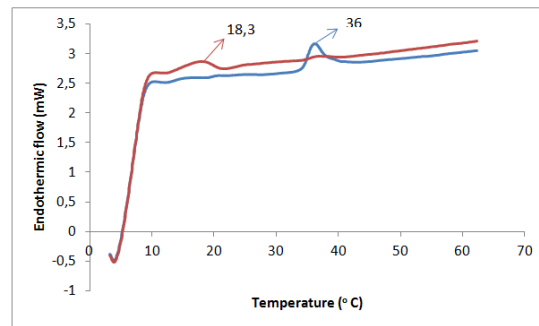


Σχήμα 41. Θερμογράφημα DSC για το δείγμα pr13.5b

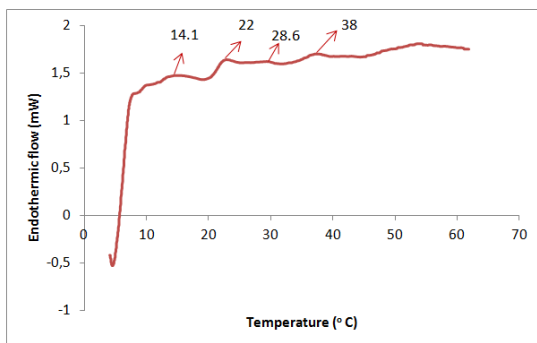
Στο Σχήμα 42 φαίνονται συνολικά οι μεταβολές με το χρόνο για τη 5^η συνταγή.



δείγματα pr0.5a (—) και pr0.5b(—)



δείγματα pr1.5a (—) και pr1.5b(—)

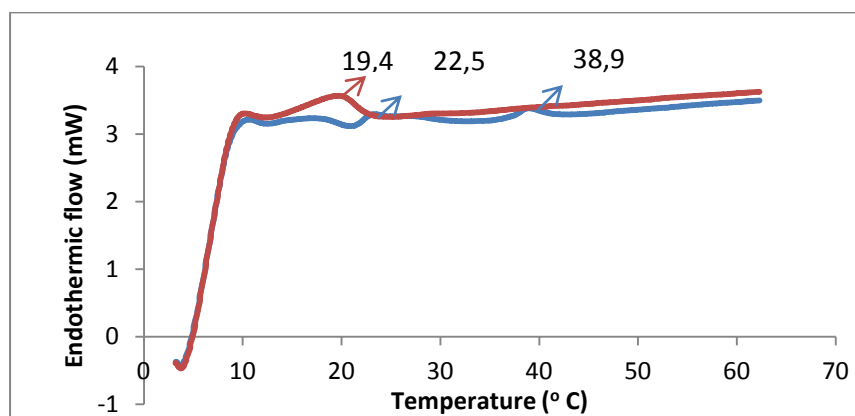


δείγμα pr13.5b

Σχήμα 42. Μεταβολές στη σύσταση των πολυμόρφων του δείγματος της 5^{ης} συνταγής με το χρόνο (0 μέρες, 1 μέρες και 13 μέρες).

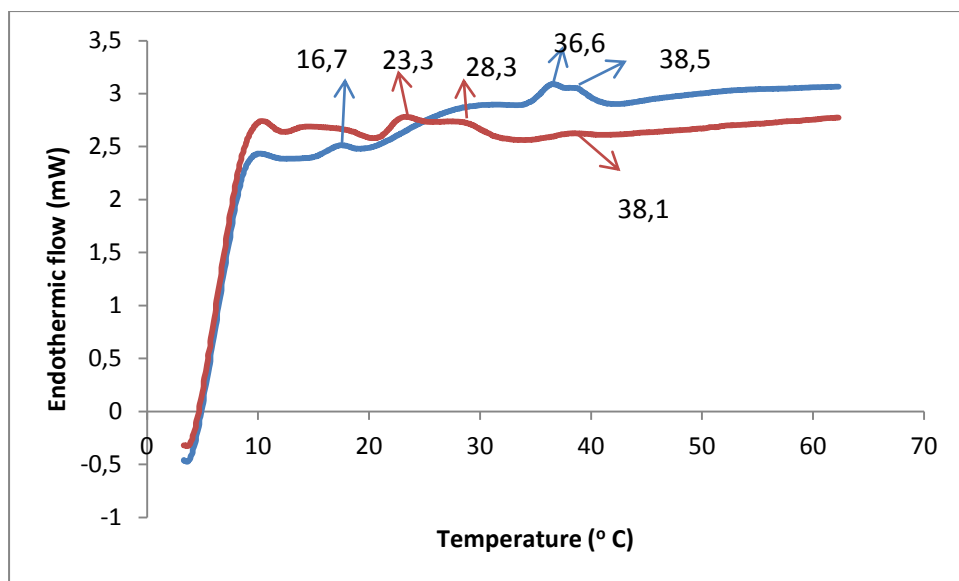
5.2.6. Αποτελέσματα 6^{ης} συνταγής

Τα αποτελέσματα από τα δείγματα pr0.6a και pr0.6b φαίνονται στο παρακάτω θερμογράφημα (Σχήμα 43). Σε αυτά τα δείγματα η σκόνη κακάο βρίσκεται σε ποσότητα 3%. Το δείγμα pr0.6b εμφανίζει τη μορφή α μετά από τη διαδικασία του tempering. Το δείγμα pr0.6a εμφανίζει κορυφές στους 22,5 και 38,9 ° C, αυτό σημαίνει ότι η θερμοκρασία δεν ξεπέρασε τη θερμοκρασία τήξης των πιο σταθερών μορφών. Η θερμοκρασία τήξης 38,9 πιθανότερα να ανήκει στο έλαιο που χρησιμοποιήθηκε στη πραλίνα.



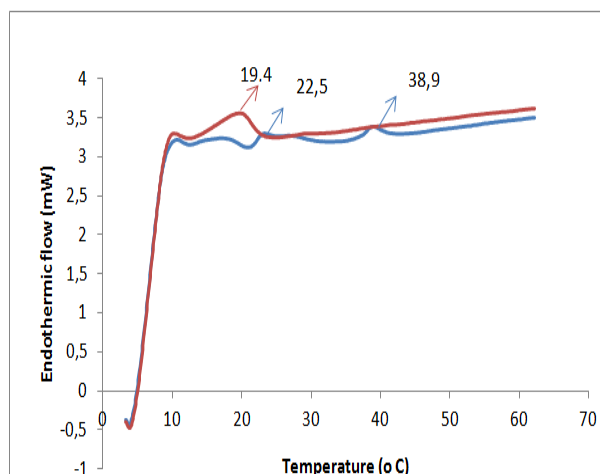
Σχήμα 43. Θερμογράφημα DSC για τα δείγματα pr0.6a (—) και pr0.6b(—)

Σε διάστημα 3 ημερών εμφανίζονται στο δείγμα pr3.6b πιο σταθερές μορφές, αυτό σημαίνει ότι το σύστημα προχωράει προς τη θερμοδυναμική σταθερότητα (Σχήμα 44). Στο δείγμα pr3.6a το σημείο τήξης 36,6 μπορεί να οφείλεται στο κακαόλιπος (β_1), ενώ το σημείο τήξης 38,5 να οφείλεται στο υγρό έλαιο.

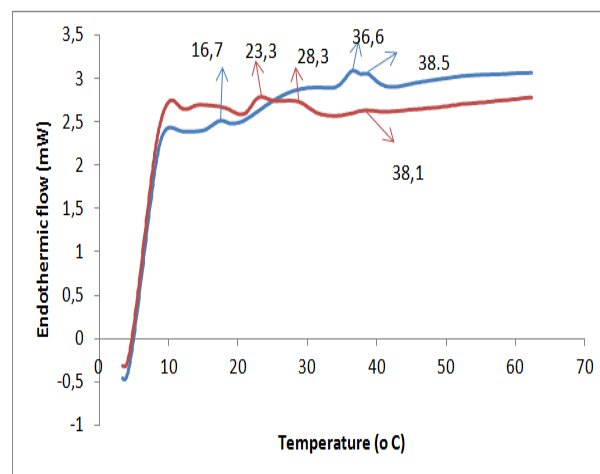


Σχήμα 44. Θερμογράφημα DSC για τα δείγματα pr3.6a (—) και pr3.6b(—)

Στο Σχήμα 45 φαίνονται συνολικά οι μεταβολές με το χρόνο για τη 6^η συνταγή.



δείγματα pr0.6a (—) και pr0.6b(—)



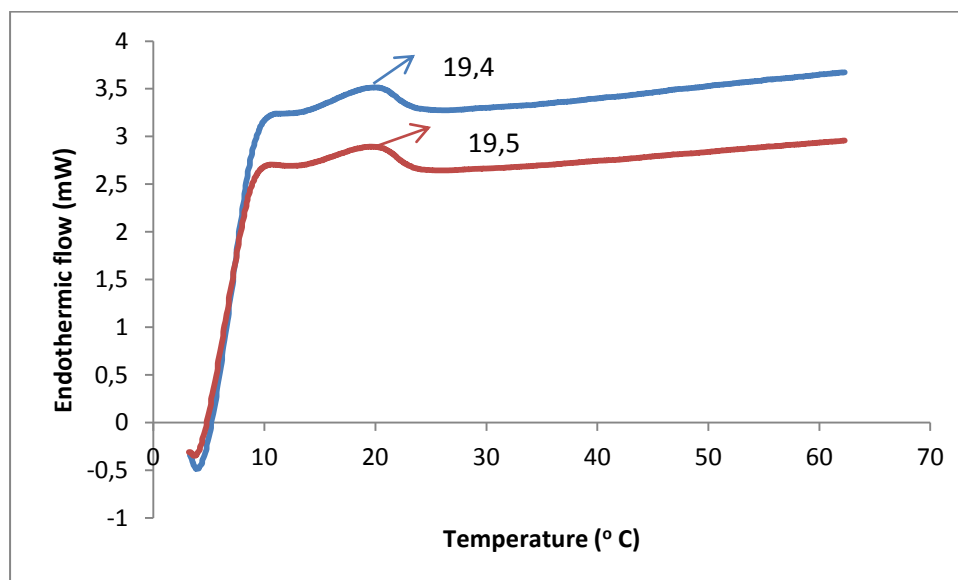
δείγματα pr3.6a (—) και pr3.6b(—)

Σχήμα 45. Μεταβολές στη σύσταση των πολυμόρφων του δείγματος της 6^{ης} συνταγής με το χρόνο (0 μέρες, 3 μέρες)

5.2.7.Αποτελέσματα 7^{ης} συνταγής

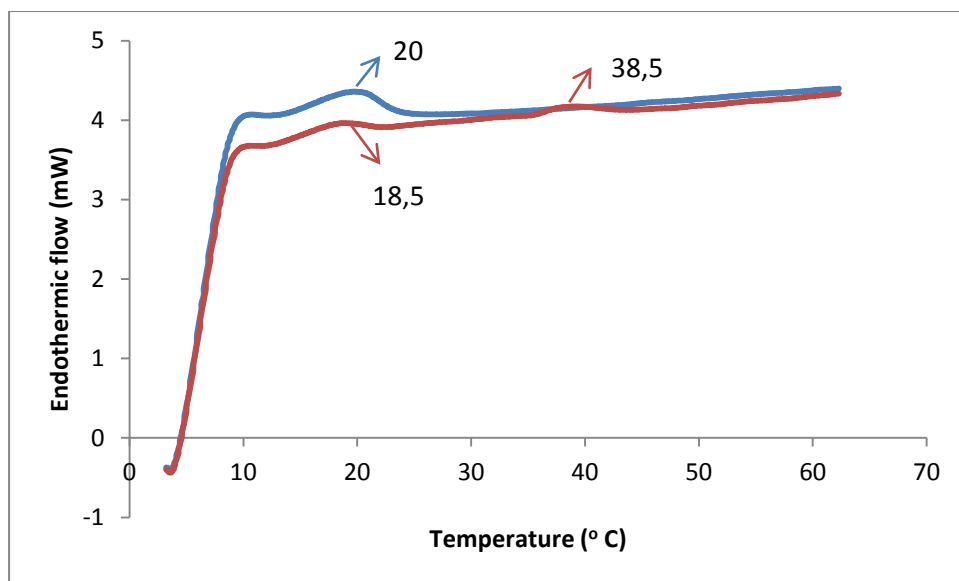
Τα δείγματα pr0.7a και pr0.7b δεν περιέχουν κακάο, άρα όλες οι κρυσταλλικές μορφές που εμφανίζονται οφείλονται στο υγρό λίπος που χρησιμοποιήθηκε. Το έλαιο είχε θερμοκρασίες τήξης 17,5 και 37,6. Στα δείγματα όμως pr0.7a και pr0.7b εμφανίστηκε μία μόνο κορυφή στους 19,4 (Σχήμα 46). Στο δείγμα

pr0.7a έπρεπε να εμφανιστεί η μορφή με σημείο τήξης 37,6 όμως δεν εμφανίστηκε και αυτό μπορεί να οφείλεται όπως αναφέρεται και πιο πάνω στο ότι κατά τη επεξεργασία στο σφαιρόμυλο η θερμοκρασία ξεπέρασε το σημείο τήξης της μορφής αυτής.



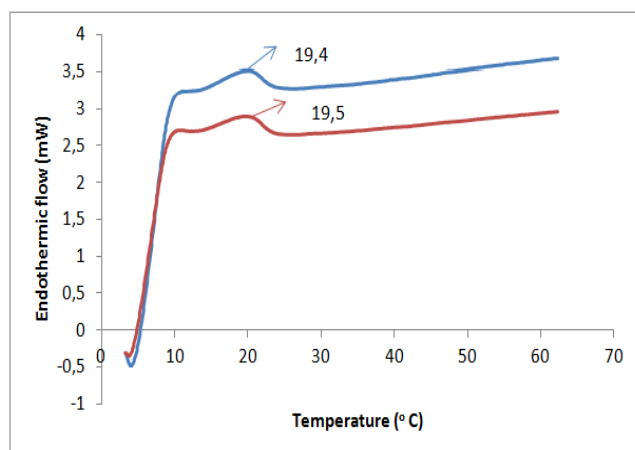
Σχήμα 46. Θερμογράφημα DSC για τα δείγματα pr0.7a (—) και pr0.7b(—)

Μετά από 1 μέρα (Σχήμα 47) το αναθερμασμένο δείγμα εμφάνισε κορυφή στους 38,5 ° C. Αυτή η μορφή ανήκει στο υγρό έλαιο καθώς δεν υπάρχει κακάο. Άρα τα αποτελέσματα από τα προηγούμενα δείγματα, οι κορυφές στους 19,5 και 38,5 ανήκαν όχι μόνο στο κακάολιπος αλλά και στα υγρά έλαια. Το πιθανότερο είναι να γινόταν ευκτικτικό μίγμα και να κρυστάλλωναν μαζί.

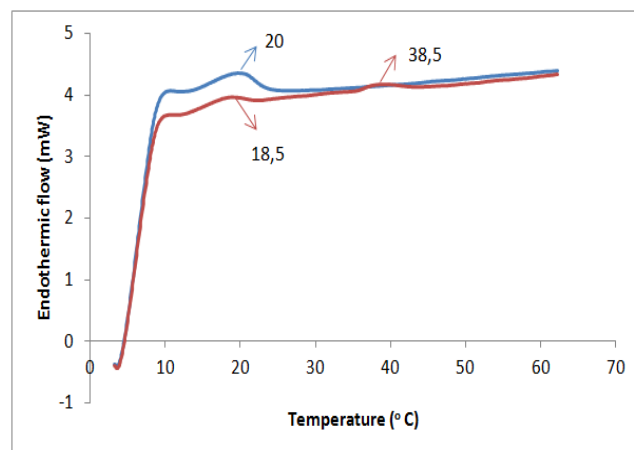


Σχήμα 47. Θερμογράφημα DSC για τα δείγματα pr1.7a (—) και pr1.7b(—)

Στο Σχήμα 48 φαίνονται συνολικά οι μεταβολές με το χρόνο για τη 7^η συνταγή.



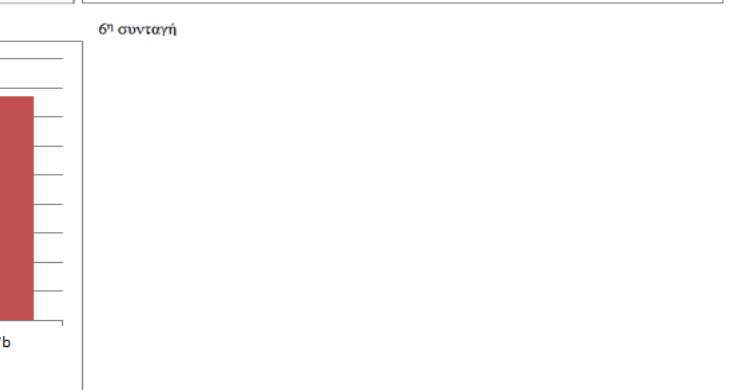
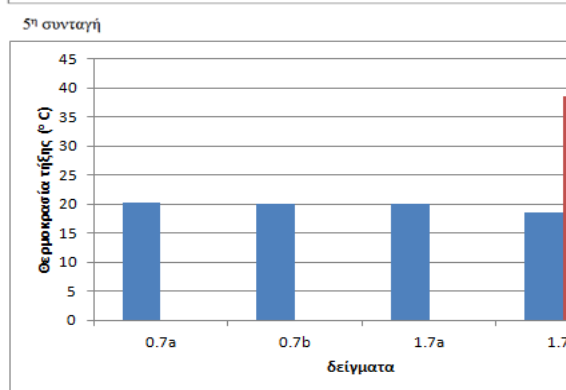
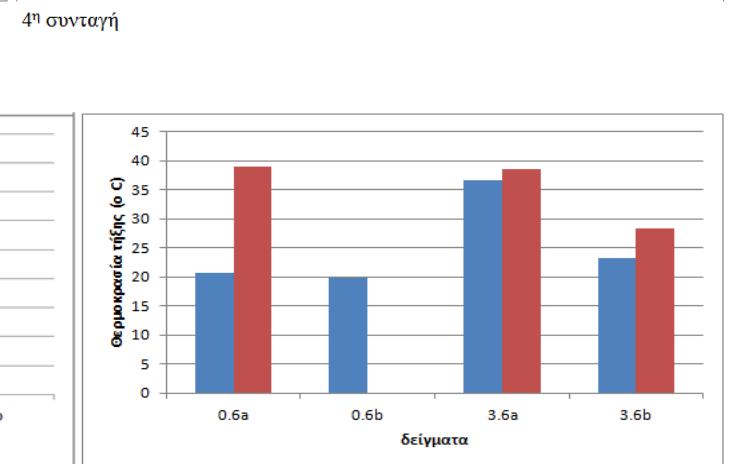
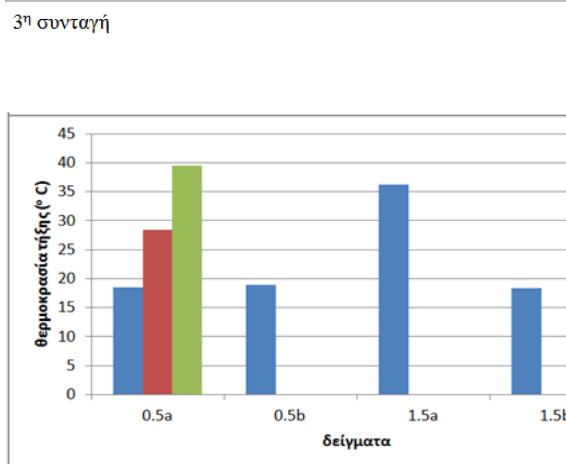
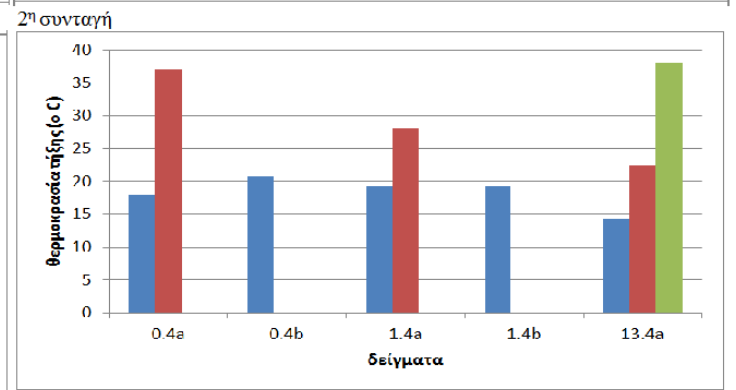
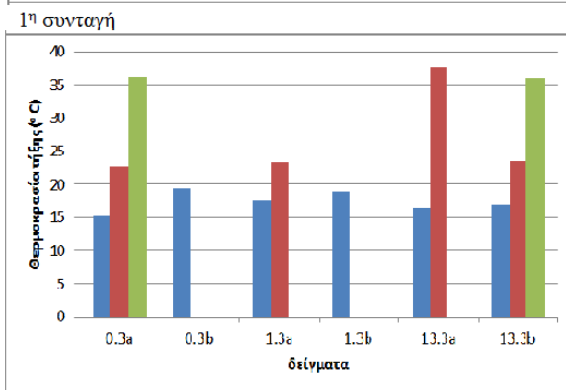
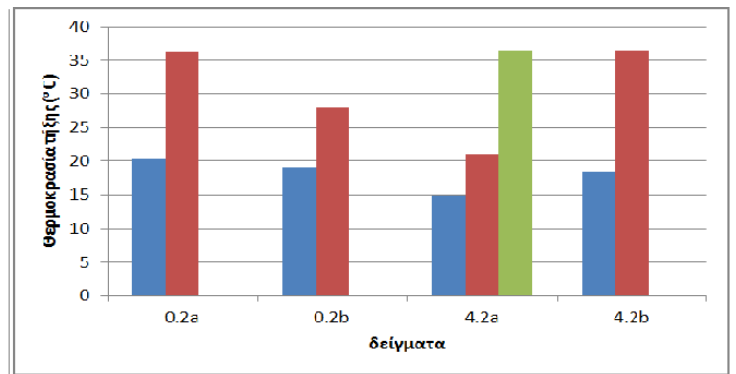
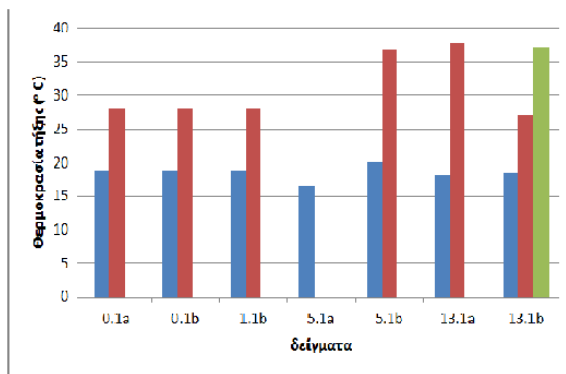
δείγματα pr0.7a (—) και pr0.7b(—)



δείγματα pr1.7a (—) και pr1.7b(—)

Σχήμα 48. Μεταβολές στη σύσταση των πολυμόρφων του δείγματος της 7^{ης} συνταγής με το χρόνο (0 μέρες, 1 μέρα)

Στο Σχήμα 49 εμφανίζονται συνολικά όλες οι μεταβολές των κρυσταλλικών μορφών των συνταγών με το χρόνο. Όσο υψηλότερη είναι μια στήλη τόσο υψηλότερο είναι και το σημείο τήξης της κρυσταλλικής μορφής.



Σχήμα 49. Μεταβολές πολυμόρφων με το χρόνο για όλες τις συνταγές.

* Η κωδικοποίηση των δειγμάτων επεξηγείται στο κεφάλαιο 4.2.1.

5.3. Αποτελέσματα υγρασίας για κάθε συνταγή πραλίνας

Όπως προαναφέρθηκε για το προσδιορισμό της υγρασίας στα δείγματα της πραλίνας, έγιναν ισοζύγια μάζας για κάθε συνταγή, μέσω των υγρασιών των πρώτων υλών. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Πίνακα 13. Όσο περισσότερο φουντούκι, κακάο και σκόνη γάλακτος είχε μια συνταγή τόσο περισσότερη υγρασία είχε και το τελικό προϊόν.

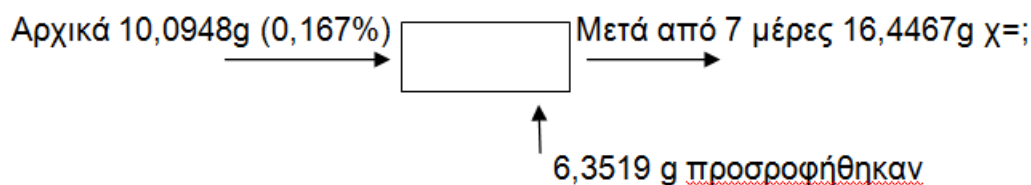
Πίνακας 13. Υγρασία δειγμάτων πραλίνας

Συνταγή*	Υγρασία (%)
1 ^η	0,302
2 ^η	0,242
3 ^η	0,218
4 ^η	0,182
5 ^η	0,167
6 ^η	0,137
7 ^η	0,100

**Η σύσταση κάθε συνταγής φαίνεται στο κεφάλαιο 4.2.*

5.4. Μετανάστευση υγρασίας

Για να υπολογιστεί το ποσοστό της υγρασίας που προσροφήθηκε στη πραλίνα από το διαμορφωμένο περιβάλλον με υγρασία 98%, ζυγίστηκε και έγινε το ισοζύγιο μάζας. Η συνταγή που χρησιμοποιήθηκε ήταν η 5^η, όπου η υγρασία της αρχικής συνταγής ήταν 0,167%. Μετά από διάστημα 7 ημερών το ποσοστό της υγρασίας έφτασε 38%. Ο τρόπος υπολογισμού φαίνεται παρακάτω.



$$10,0948 \cdot 0,167\% + 6,3516 = 16,4467 \cdot \chi \Leftrightarrow \chi = 38\%$$

5.5. Ρεολογικές μετρήσεις

Όπως προαναφέρθηκε στην ενότητα Υλικά και Μέθοδοι παρασκευάστηκαν επτά σειρές δείγματα από τα οποία τρία περιείχαν φουντούκι σε ποσοστά 10% (pr0.1a-pr0.1b), 5%(pr0.2a-pr0.2b), 3%(pr0.3a-pr0.3b), ένα χωρίς φουντούκι (pr0.4a-pr0.4b) και τρία δείγματα με σταθερό το ποσοστό του φουντουκιού(5%) αλλά με διαφορετικό ποσοστό κακάο(5%, pr0.5a-pr0.5b) , (3% pr0.6a-pr0.6b) και χωρίς κακάο (pr0.7a-pr0.7b)*.

Η ρεολογική τους συμπεριφορά μελετήθηκε τόσο σε κατάσταση ροής όσο και σε στατική κατάσταση και τα αποτελέσματα συσχετίστηκαν με εκείνα που προέκυψαν από τη θερμική ανάλυση των ίδιων δειγμάτων με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).

** Η κωδικοποίηση των δειγμάτων επεξηγείται στο κεφάλαιο 4.2.1*

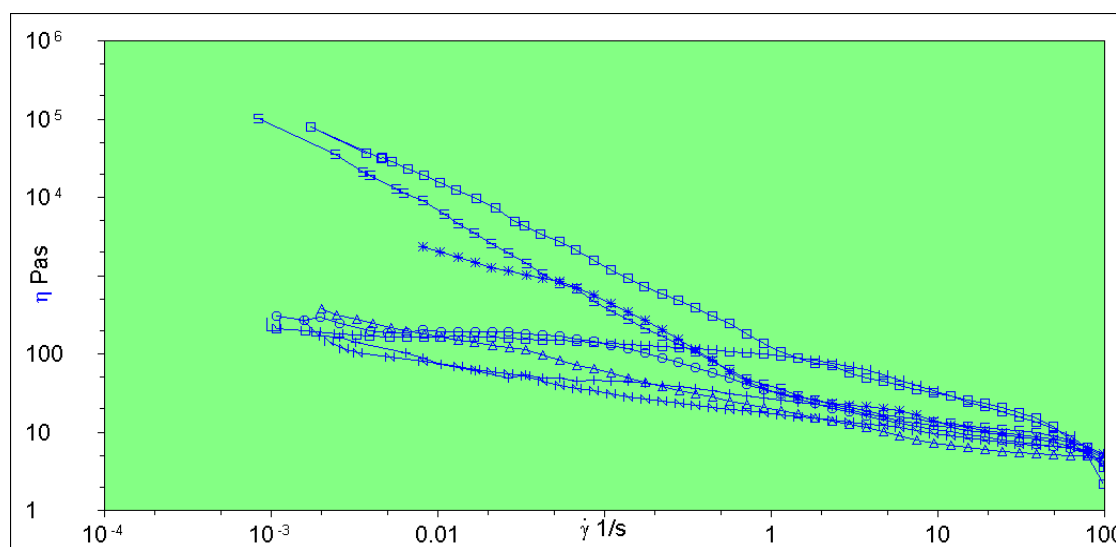
5.5.1. Μετρήσεις ιξώδους

Οι μετρήσεις ιξώδους έγιναν με συγκεκριμένο πρωτόκολλο σύμφωνα με το οποίο το δείγμα πριν από την έναρξη των μετρήσεων στους 25°C διατμήθηκε προκαταρκτικά για 10s με ρυθμό διάτμησης 100 s⁻¹ ώστε να εξαλειφθούν υπολειμματικές τάσεις που πιθανώς να υφίστανται λόγω της τοποθέτησης του δείγματος στο σύστημα μέτρησης του ρεομέτρου και κατόπιν το δείγμα μετρήθηκε σε καθεστώς ελεγχόμενης διάτμησης σε ένα εύρος τιμών ρυθμού διάτμησης από 0,001 μέχρι 100 s⁻¹. Τα δείγματα που μετρήθηκαν σε κάθε σειρά περιλάμβαναν δείγμα που παράχθηκε χωρίς θέρμανση (δείγμα a) και δείγμα που θερμάνθηκε μέχρι τους 70°C και μετά ψύχθηκε μέχρι τους 30°C (δείγμα b).

Στο Σχήμα 50, παρουσιάζονται οι καμπύλες ροής των δειγμάτων pr0.1a-pr0.1b, pr0.2a-pr0.2b, pr0.3a-pr0.3b, pr0.4a-pr0.4b* σε χρόνο 0 από τη στιγμή της παρασκευής τους. Στη περίπτωση αυτή παρατηρείται η επίδραση της περιεκτικότητας σε ζάχαρη των δειγμάτων στη ρεολογική συμπεριφορά των δειγμάτων σε συνδυασμό με την επίδραση της θέρμανσης του προϊόντος. Έτσι, στη περίπτωση του δείγματος της σειράς pr0.1a-pr0.1b παρατηρείται ότι το θερμασμένο δείγμα εμφανίζει ελαφρά χαμηλότερο ιξώδες απ' ότι το μη θερμασμένο ενώ τα δείγματα της σειράς pr0.2a-pr0.2b εμφανίζουν

ταυτόσημες καμπύλες ροής χαμηλότερες από αυτών της συνταγής 1. Η συνταγή 2 περιέχει το μισό της ποσότητας του φουντουκιού που περιέχει η 1 και συγχρόνως η ζάχαρη είναι αυξημένη κατά 5% σε ποσοστιαία αναλογία. Τα δείγματα της σειράς pr0.3a-pr0.3b με αυξημένο το ποσοστό ζάχαρης κατά 2% σε ποσοστιαία αναλογία και με μικρότερο ποσοστό φουντουκιού (3%) εμφανίζουν υψηλότερες τιμές ιξώδους ιδιαίτερα το δείγμα που έχει θερμανθεί. Τέλος τα δείγματα της σειράς pr0.4a-pr0.4b(χωρίς φουντούκι) και με επιπλέον 3% ζάχαρη εμφανίζουν υψηλότερες τιμές ιξώδους από όλα τα άλλα δείγματα και επιπλέον το θερμασμένο δείγμα εμφανίζει χαμηλότερο ιξώδες από το μη θερμασμένο.

Στα δείγματα που το ποσοστό σε ζάχαρη ήταν αυξημένο παρατηρείται αύξηση του ιξώδους. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι οι κρύσταλλοι της ζάχαρης δρουν ως πυρήνες ετερογενούς κρυστάλλωσης. Ακόμα οι κρύσταλλοι της ζάχαρης αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με αποτέλεσμα να αυξάνεται το ιξώδες.

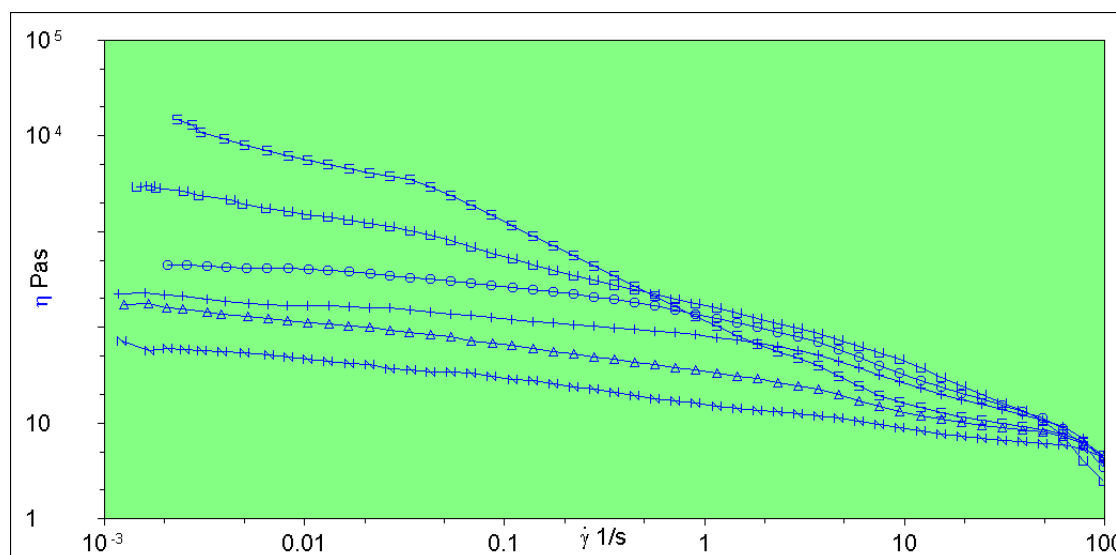


Σχήμα 50. Καμπύλες ροής των δειγμάτων: symbols:O,pr0.1a; Δ,pr0.1b; +,pr.02a; N,pr0.2b; U,pr0.3a; *.pr.0.3b; □,pr0.4a; S,pr.0.4b στους 25° C.

*** Η κωδικοποίηση των δειγμάτων επεξηγείται στο κεφάλαιο 4.2.1**

Στο Σχήμα 51 παρουσιάζονται οι καμπύλες ροής δειγμάτων τα οποία διέφεραν στο ποσοστό του κακάο και αντίστοιχα στο ποσοστό της ζάχαρης που αναπλήρωνε την αφαίρεση του κακάο. Όπως παρατηρήθηκε και στο προηγούμενο Σχήμα 49, το ιξώδες των θερμασμένων δειγμάτων για τα

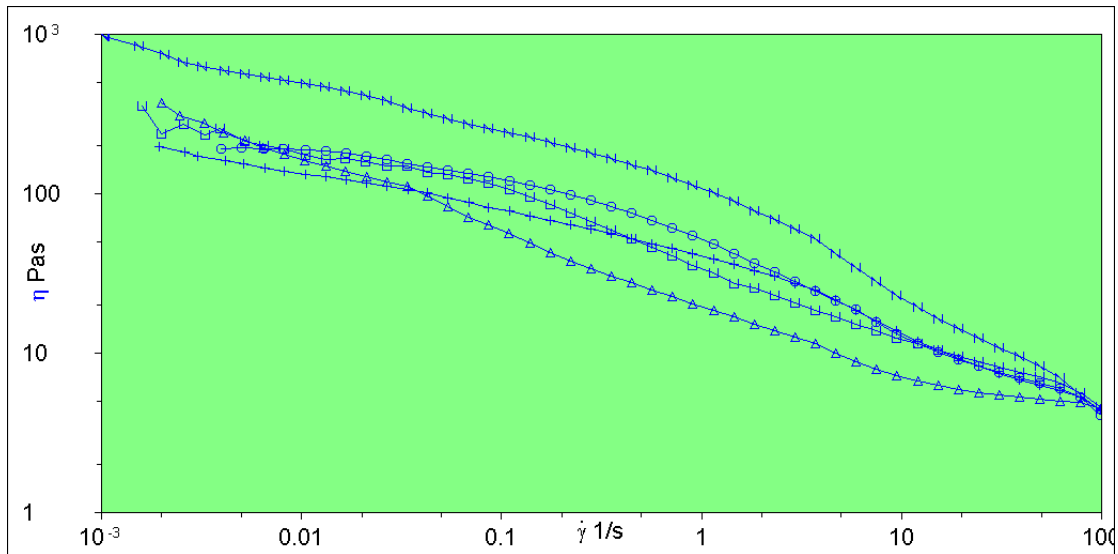
δείγματα που περιείχαν κακάο ήταν χαμηλότερο από εκείνο των αντίστοιχων δειγμάτων που δεν θερμάνθηκαν, ενώ το ιξώδες του δείγματος που δεν περιείχε κακάο αλλά το μεγαλύτερο ποσοστό ζάχαρης ήταν το υψηλότερο όλων συμπεριλαμβανομένου και του αντίστοιχου μη θερμασμένου δείγματος που και αυτό ήταν υψηλότερο όλων των δειγμάτων που περιείχαν κακάο.



Σχήμα 51. Καμπύλες ροής των δειγμάτων: symbols; O,pr0.5a; Δ'pr0.5b; +,pr0.6a; N,pr0.6b; U,pr0.7a; S,pr0.7b στους 25 ° C.

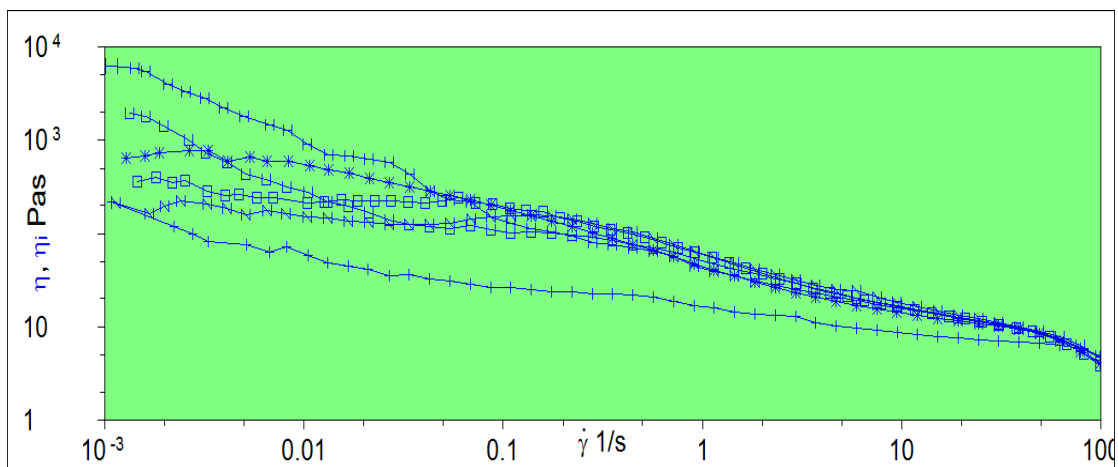
Στο Σχήμα 52 παρουσιάζονται οι καμπύλες ροής των δειγμάτων της 1^{ns} συνταγής που μετρήθηκαν σε χρόνο 0 από τη στιγμή της παρασκευής τους, σε χρόνο 1 ημέρας και σε χρόνο 13 ημερών. Παρατηρείται ότι τα δείγματα εμφανίζουν ψευδοπλαστική συμπεριφορά και αυτά που έχουν θερμανθεί έχουν χαμηλότερες τιμές ιξώδους από αυτά που δεν είχαν θερμανθεί. Επίσης παρατηρείται η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης με τα δείγματα που αποθηκεύτηκαν να εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές ιξώδους σε σχέση με τα αντίστοιχα τους που μετρήθηκαν σε χρόνο 0. Επιπλέον παρατηρείται εντυπωσιακή αύξηση του ιξώδους του μη θερμασμένου δείγματος που αποθηκεύτηκε για 13 ημέρες σε σχέση με όλα τα άλλα δείγματα.

Όσο περνάει ο χρόνος αποθήκευσης τα δείγματα παρουσιάζουν αύξηση του ιξώδους. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία δεσμών μεταξύ των κρυστάλλων ή στην αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων.



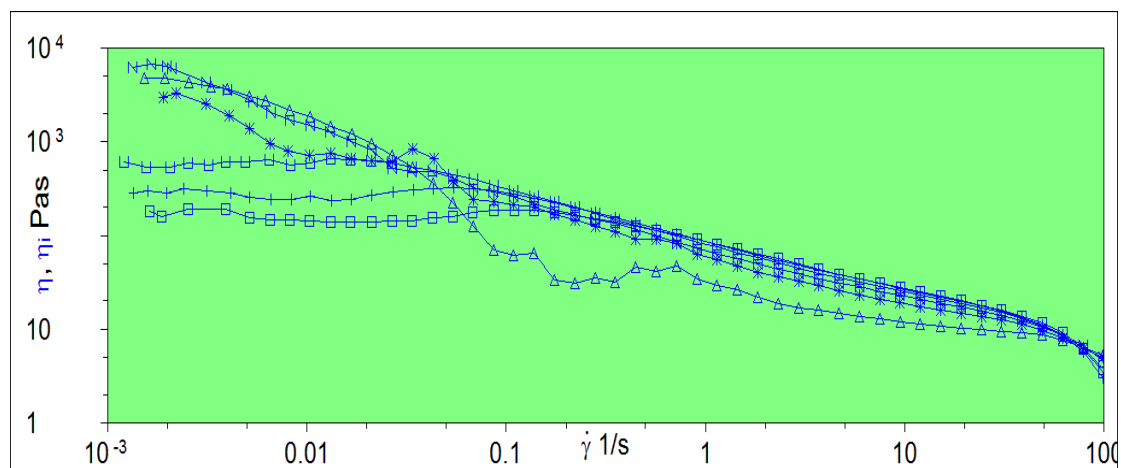
Σχήμα 52. Καμπύλες ροής των δειγμάτων: symbols; O,pr0.1a; Δ,pr0.1b; +,pr1.1a; N,pr3.1a; U,pr13.1b στους 25°C.

Στο Σχήμα 53 παρουσιάζονται οι καμπύλες ροής δειγμάτων της 2^{ης} συνταγής όπου φαίνεται ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν το ίδιο ιξώδες με τις μόνες διαφορές αυτή του θερμασμένου δείγματος σε χρόνο 0 που είναι η χαμηλότερη όλων και αυτή σε του θερμασμένου δείγματος σε χρόνο 14 ημερών. Επίσης παρατηρείται ότι τα δείγματα σε χρόνο 14 ημερών εμφανίζουν υψηλότερες τιμές ιξώδους σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα της 1^{ης} συνταγής (Σχήμα 49). Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο αυξημένο ποσοστό της ζάχαρης. Που συνεπάγεται περισσότεροι κρύσταλλοι ζάχαρης στο σύστημα.



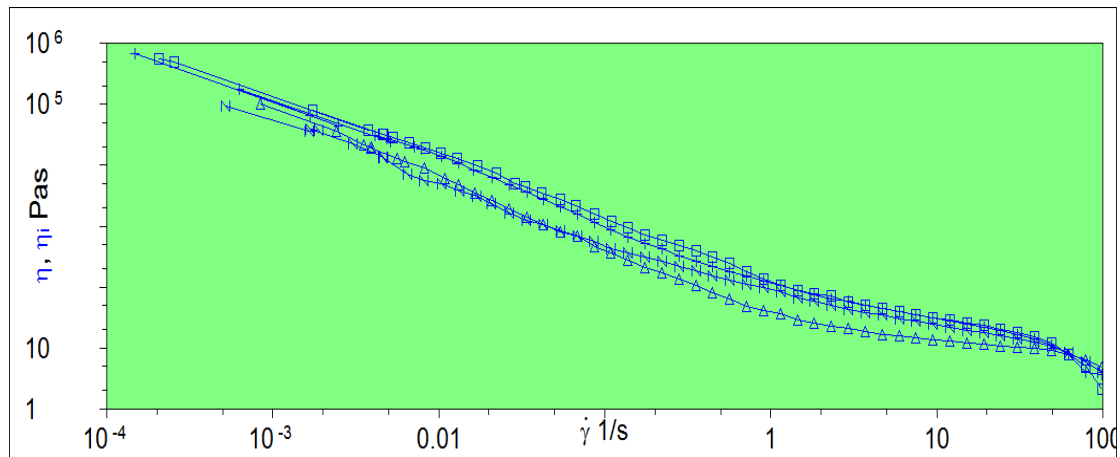
Σχήμα 53. Καμπύλες ροής των δειγμάτων: symbols; □,pr0.2a; +pr0.2b; N,pr4.2a; U,pr4.2b; *,pr14.2a; H, pr14.2b στους 25 ° C

Στο Σχήμα 54 παρουσιάζονται οι καμπύλες ροής των δειγμάτων της 3^{ης} συνταγής. Παρατηρείται ότι όλα τα θερμοασμένα δείγματα εμφανίζουν υψηλότερο ιξώδες από ότι τα αντίστοιχα μη θερμοασμένα στις χαμηλές τιμές του ρυθμού διάτμησης.



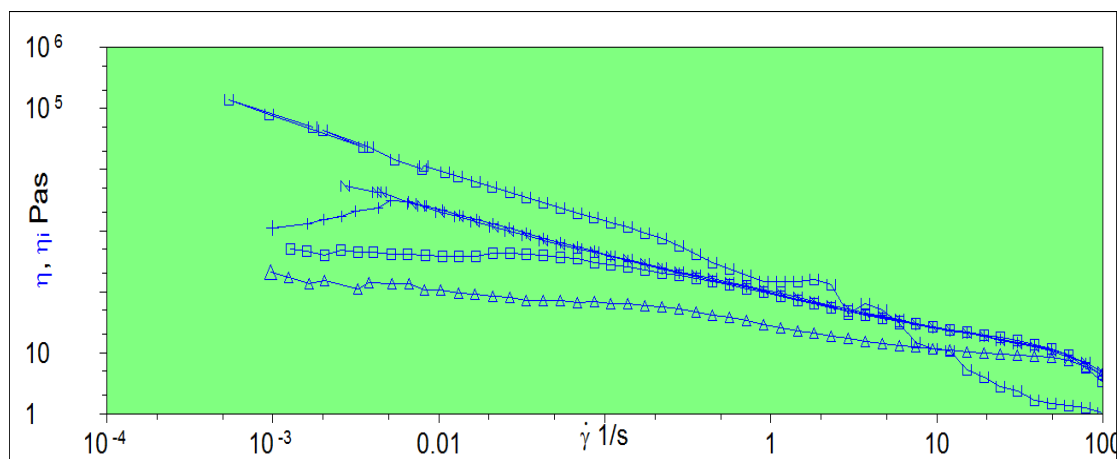
Σχήμα 54. Καμπύλες ροής των δειγμάτων: symbols; □,pr0.3a; Δ,pr0.3b; +,pr1.3a; N,pr1.3b; U,pr13.3a; *, pr13.3b στους 25 ° C

Στο Σχήμα 55 παρουσιάζονται οι καμπύλες ροής των δειγμάτων της 4^{ης} συνταγής. Παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα θερμοασμένα και μη εμφανίζουν το ίδιο ιξώδες. Η συνταγή αυτή δεν περιέχει φουντούκι, οπότε αυτό αποτελεί ένδειξη της επίδρασης των τεμμαχίων του φουντουκιού στη ρεολογική συμπεριφορά του συστήματος. Το φουντούκι βρίσκεται στο σύστημα υπό τη μορφή λεπτομερών σωματιδίων τα οποία μπορούν να δράσουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης.



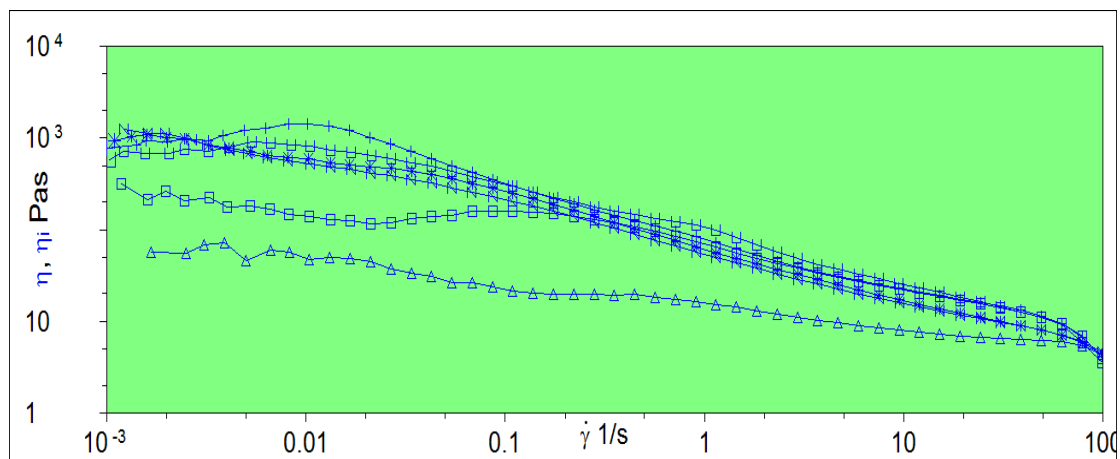
Σχήμα 55. Καμπύλες ροής των δειγμάτων: symbols; □,pr0.4a; Δ,pr0.4b; +,pr13.4a; N,pr13.4b στους 25° C.

Στο Σχήμα 56 παρουσιάζονται οι καμπύλες ροής των δειγμάτων της 5^{ης} συνταγής. Παρατηρείται ότι το θερμασμένο δείγμα σε 0 χρόνο έχει χαμηλότερο ιξώδες από το μη θερμασμένο αντίστοιχο του ενώ αυτά σε χρόνο 13 ημερών εμφανίζουν το ίδιο ιξώδες αλλά υψηλότερο από αυτό του 0 χρόνου. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το θερμασμένο δείγμα που αποθηκεύτηκε σε θάλαμο με σχετική υγρασία 98% του οποίου το ιξώδες είναι υψηλότερο όλων των προηγούμενων, αυτό ίσως να οφείλεται στη ζάχαρη καθώς η ζάχαρη σαν υδρόφιλο συστατικό απορρόφησε υγρασία με αποτέλεσμα να αυξηθούν οι αλληλεπίδρασεις μεταξύ των κρυστάλλων της ζάχαρης και να δημιουργήσουν μεγαλύτερους κρυστάλλους μεταξύ τους..



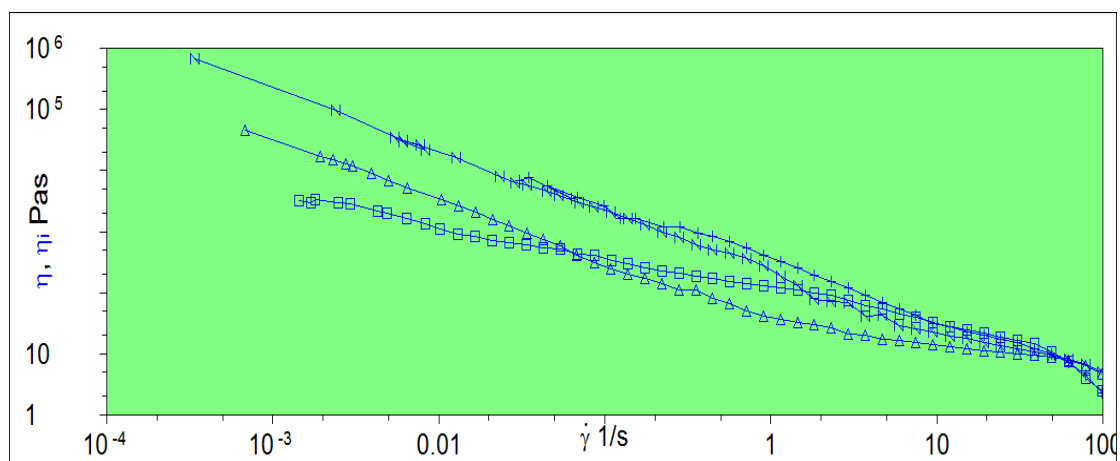
Σχήμα 56. Καμπύλες ροής των δειγμάτων: symbols;□, pr0.5a; Δ,pr0.5b; +,pr13.5a; N,pr13.5b; U, pr13.5b (humidity 98%) στους 25 ° C.

Στο Σχήμα 57 παρουσιάζονται οι καμπύλες ροής των δειγμάτων της 6^{ης} συνταγής. Παρατηρείται ότι το θερμασμένο δείγμα σε 0 χρόνο έχει χαμηλότερο ιξώδες από το μη θερμασμένο αντίστοιχο του ενώ αυτά σε χρόνο 3 και 13 ημερών εμφανίζουν το ίδιο ιξώδες αλλά υψηλότερο από αυτό του 0 χρόνου.



Σχήμα 57. Καμπύλες ροής των δειγμάτων: symbols;□,pr0.6a; Δ,pr0.6b; +,pr3.6a; N,pr3.6b; U, pr13.6a; * pr13.6b στους 25 ° C.

Στο Σχήμα 58 παρουσιάζονται οι καμπύλες ροής των δειγμάτων της 7^{ης} συνταγής. Παρατηρείται ότι τα δείγματα σε 0 χρόνο έχουν χαμηλότερο ιξώδες από τα αντίστοιχα τους σε χρόνο 14 ημερών που εμφανίζουν το ίδιο ιξώδες.



Σχήμα 58. Καμπύλες ροής των δειγμάτων: symbols;□,pr0.7a; Δ,pr0.7b; +,pr.14.7a; N,pr.14.7b στους 25° C.

5.5.2. Δυναμικές μετρήσεις

Οι δυναμικές μετρήσεις με σάρωση θερμοκρασιών επέτρεψαν τον προσδιορισμό των θερμοκρασιών τήξης των λιπαρών συστατικών των δειγμάτων πραλίνας ώστε να γίνει σύγκριση των τιμών τους με αυτές που προέκυψαν από τις θερμιδομετρικές αναλύσεις. Στο Πίνακα 14 παρατίθενται οι τιμές όλων των δειγμάτων που μετρήθηκαν και παρατηρείται ότι οι τιμές των δυναμικών μετρήσεων είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες των θερμιδομετρικών. Αυτό προφανώς οφείλεται στο ότι στις δυναμικές μετρήσεις υπάρχει μια σχετική κίνηση του δείγματος κάτι που δεν συμβαίνει στη περίπτωση των θερμιδομετρικών οι οποίες είναι και πολύ πιο ακριβείς από τις άλλες, έτσι εμφανίζονται, πλασματικά, οι τιμές να είναι υψηλότερες. Επίσης, παρουσιάζει ενδιαφέρον ότι εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν ρεολογικά τιμή θερμοκρασίας που είναι εκτός των ορίων των τιμών που αναμένεται να εμφανίζουν τα πολύμορφα των λιπαρών συστατικών των δειγμάτων. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί ότι οφείλεται σε μετάπτωση θερμοκρασίας υαλώδους κατάστασης των δειγμάτων. Χαρακτηριστικές καμπύλες δειγμάτων παρουσιάζονται στα Σχήματα 58, 59.

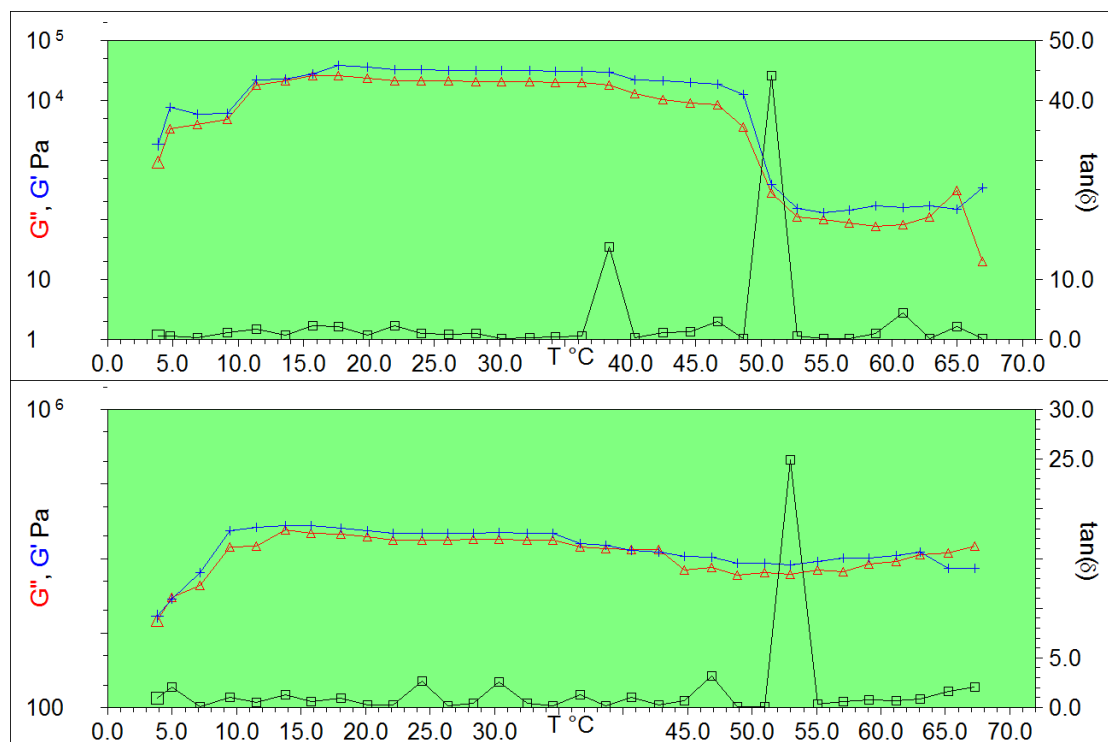
Πίνακας 14. Σύγκριση τιμών θερμοκρασιών τήξης πολυμόρφων λιπαρών συστατικών δειγμάτων πραλίνας που προέκυψαν από θερμικές και ρεολογικές μετρήσεις

Δείγμα*	Θερμικές μετρήσεις				Ρεολογικές μετρήσεις		
	T (°C)	T (°C)	T (°C)		T (°C)	T (°C)	T (°C)
0.1a	18,7	28,0			21,2	40,6	
0.1b	18,7	28,0			7,2	13,8	38,5
1.1b	18,7	28,0			11,3	40,5	52,7
5.1a	16,5				38,3	42,4	55,6
5.1b	20,0	36,7			42,5		
13.1a	18,2	37,7			17,7	28,2	50,8
13.1b	18,5	27,2	37,3		13,7	36,3	48,6
0.2a	20,4	36,4			17,9	42,5	67,0
0.2b	19,0	28,0			20,0	28,2	
4.2a	15,0	21,0	36,5		15,8	32,2	58,7

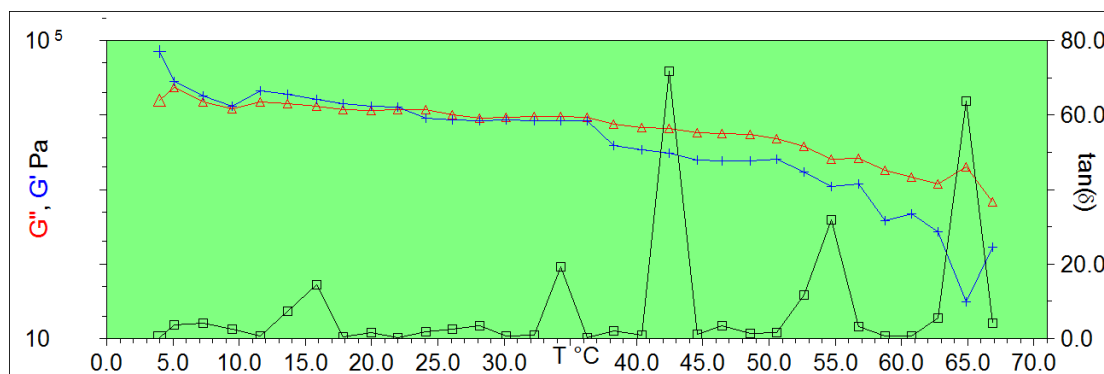
4.2b	18,4	36,5			38,4	50,8	
14.2a					13,6	36,3	56,6
14.2b					13,6	23,9	34,2
0.3a	15,2	22,8	36,3		13,7	22,0	30,3
0.3b	19,5				22,0	28,2	46,6
1.3a	17,5	23,5			11,5	21,9	36,4
1.3b	18,9				34,3T _g		
13.3a	16,5	37,7			32,2	60,5	
13.3b	17,0	23,6	36,0		11,7	10,2	
0.4a	18,0	37,0			5,0	30,1	
0.4b	20,8				38,3	42,5T _g	
1.4a	19,4	28,0			24,4	30,4	53,0T _g
1.4b	19,4				11,6	22,1	26,2
13.4a	14,3	22,5	38,0		44,4		
13.4b					22,0		
0.5a	18,5	28,5	39,5		46,7	61	
0.5b	19,0				13,8	50,8	
1.5a	36,3				18,0	24,2	50,9
1.5b	18,3				15,8	42,6	
13.5a					26,1	50,6	58,7
13.5b					9,4	17,8	28,2
0.6a	20,6	38,9			22,1	40,6	46,7
0.6b	19,8				7,3	32,3	38,4
3.6a	36,6	38,5			13,7	24,1	50,6
3.6b	23,3	28,3			15,8	40,5	
13.6a					20		
13.6b					9,4	32,1	36,3
0.7a	20,3				9,3	30,2	48,6
0.7b	20,0				15,8	28,2	38,3
1.7a	20,0				28,2	42,4	50,5T _g

1.7b	18,5	38,5			24,1	32,2	36,3
14.7a					32,3		
14.7b					15,8	36,3	42,4
14.5bhu					15,9	34,3	42,5T _g
Κακάο αθέρμαστο	17,5	29,5	35,7				
Κακάο θερμασμένο	20,9						

**Η κωδικοποίηση των δειγμάτων επεξηγείται στο κεφάλαιο 4.2.1.*



Σχήμα 59. Ρεογραφήματα δειγμάτων πραλίνας δυναμικών μετρήσεων σε καθεστώς θερμοκρασιακής σάρωσης. Συχνότητα ταλάντωσης 0.1 Hz.



Σχήμα 60. Ρεογράφημα δείγματος πραλίνας που αποθηκεύτηκε σε περιβάλλον με σχετική υγρασία 98%. Συχνότητα ταλάντωσης 0.1 Hz.

Στον Πίνακα 15 φαίνονται τα αποτελέσματα από τις δυναμικές μετρήσεις στις θερμοκρασίες που συμβαίνει η τήξη των πολυμόρφων. Στις θερμοκρασίες όπου γίνεται τήξη των κρυστάλλων ο συντελεστής G'' , οποίος εκφράζει το μέτρο κατά πόσο ένα υλικό είναι ρευστό είναι μεγαλύτερος, αφού ο υγρός χαρακτήρας του υλικού είναι μεγαλύτερος λόγω της τήξης των κρυστάλλων. Σε θερμοκρασίες πάνω από 38°C , όπου το G'' είναι μεγάλο δεν σημαίνει ότι εκεί συμβαίνει τήξη κάποιου πολυμόρφου, καθώς καμιά μορφή του λίπους του κακάο δεν έχει τόσο μεγάλο σημείο τήξης. Σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίας πιθανόν να συμβαίνει υαλώδη μετάπτωση.

Πίνακας 15. Αποτελέσματα δυναμικών μετρήσεων των δειγμάτων πραλίνας στις θερμοκρασίες μετάπτωσης φάσεων

Δείγμα*	G'	G''	$\tan\delta$	T (°C)	G'	G''	$\tan\delta$	T (°C)	G'	G''	$\tan\delta$	T (°C)
0.1a	37,6	770,1	37,6	21,2	59,4	2339,0	40,9	40,6				
0.1b	35,4	309,0	8,8	7,2	54,4	314,5	5,9	13,8	1269	3682	2,8	38,5
1.1b	9921	80000	11,3	11,3	56,4	450,3	8,0	40,5	12,9	350,8	27,3	52,7
5.1a	548,8	2615	4,7	38,3	108,6	703,5	6,5	42,4	28,5	289,7	9,8	55,6
5.1b	26,8	278,9	10,4	42,5								
13.1a	8526	35600	4,2	17,7	23390	60530	2,6	28,2	569,4	1827	3,2	50,8
13.1b	6690	8695	1,29	13,7	967	1044	1,1	36,3	91,4	485,3	5,3	48,6
0.2a	40,8	615,8	15,1	17,9	51,3	4945	9,7	42,5	2089	60400	28,6	67,0
0.2β	73,7	338,7	4,6	20,0	76,0	1614	21,2	28,2				
4.2a	30000	82000	2,7	15,8	5275	50920	9,7	32,2	142,8	402,3	2,8	58,7
4.2b	66,1	1031	15,5	38,4	6,0	262,3	44,1	50,8				
14.2a	1217	2781	2,3	13,6	39,7	275,3	6,9	36,3	3298	9751	2,8	56,6
14.2b	404,6	4590	11,4	13,6	364,2	31520	8,6	23,9	70000	249500	3,5	34,2
0.3a	7700	11100	1,4	13,7	28620	31080	1,1	22,0	84620	92370	1,1	30,3
0.3b	236,0	2892,0	11,9	22,0	507,5	2160	4,3	28,2	26,2	264	10,0	46,6
1.3a	2213	2859	1,3	11,5	20280	31340	1,5	21,9	4445	8390	1,9	36,4

1.3b	81,1	1716	21,2	34,3T _g								
13.3a	484,0	3181	6,5	32,2	93,6	1980	21,2	60,5				
13.3b	1829	20720	11,4	11,7	2713	27440	28,2	10,2				
0.4a	200,0	7744	38,2	5,0	1635	49520	32,2	30,1				
0.4b	6404	79670	12,4	38,3	475	4473	9,4	42,5T _g				
1.4a	50080	132000	2,6	24,4	11840	29640	2,5	30,4	343,6	8533	24,9	53,0T _g
1.4b	23700	4284	1,8	11,6	19440	46880	2,4	22,1	15830	78430	5,0	26,2
13.4a	633,5	11489	17,9	44,4								
13.4b	430,0	15310	35,8	22,0								
0.5a	1200	22300	18,5	46,7	27,2	7069	286,5	61				
0.5b	191,2	988	5,2	13,8	8,4	279,0	33,7	50,8				
1.5a	18,4	8941	4,9	18,0	7184	16560	2,3	24,2	1188	3900	3,3	50,9
1.5b	5482	20990	3,8	15,8	1135	2480	2,2	42,6				
13.5a	6546	43010	6,5	26,1	2205	13270	6,0	50,6	11,2	42170	άπειρο	58,7
13.5b	2548	15060	5,9	9,4	8441	68860	8,1	17,8	11220	45660	4,1	28,2
0.6a	5366	32700	6,1	22,1	1582	22420	14,3	40,6	185,4	13610	71,6	46,7
0.6b	0,09	7,3	81,8	7,3	142,3	334,2	2,3	32,3	305,7	1193	3,9	38,4
3.6a	3657	7788	2,1	13,7	5086	9880	1,9	24,1	5569	12910	2,3	50,6
3.6b	10770	20150	2,6	15,8	26,6	2944	114,6	40,5				
13.6a	65,5	3700	57,3	20								
13.6b	4903	21880	4,5	9,4	508	3153	6,2	32,1	20480	59680	2,9	36,3
0.7a	1180	2796	2,4	9,3	4276	12740	3,0	30,2	7566	21470	2,8	48,6
0.7b	45100	127300	2,8	15,8	5,0	58,9	11,9	28,2	246,4	804,8	3,2	38,3
1.7a	16220	24610	1,5	28,2	62960	154600	2,4	42,4			12	50,5T _g
1.7b	14970	37780	2,5	24,1	61100	128600	2,1	32,2	14020	119900	8,5	36,3
14.7a	3211	45640	14,3	32,3								
14.7b	203,0	6988	33,7	15,8	15510	36220	2,3	36,3	731,6	12910	17,9	42,4
14.5bhu	508,6	7241	14,3	15,9	1104	21310	19,1	34,3	185	13410	71,61	42,5T _g

***Η κωδικοποίηση των δειγμάτων επεξηγείται στο κεφάλαιο 4.2.1.**

6. Συμπεράσματα

- Η ανακρυστάλλωση περιορίζει τα πολύμορφα των λιπαρών συστατικών της πραλίνας σε εκείνα που είναι τα πλέον σταθερά.
- Η αποθήκευση της πραλίνας σε βάθος χρόνου τη καθιστά πιο παχύρρευστη.
- Αν και η πραλίνα περιέχει ελάχιστο ποσοστό υγρασίας και κανονικά θα πρέπει να θεωρείται λόγω της παρουσίας μεγάλου σχετικά ποσοστού λιπαρών ως υδρόφοβη, όταν βρεθεί σε περιβάλλον υψηλής σχετικής υγρασίας απορροφά υγρασία λόγω της παρουσίας της ζάχαρης.

7. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Μελέτη των δομικών μεταβολών των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν κατά την αποθήκευση για όλο το χρονικό διάστημα το οποίο θεωρείται ότι αποτελεί το χρόνο ζωής της πραλίνας.
- Διερεύνηση του ρυθμού απορρόφησης της υγρασίας από όλα τα δείγματα πραλίνας που παρασκευάστηκαν σε περιβάλλοντα με διαφορετική σχετική υγρασία και μελέτη της επίδρασης που έχει η υγρασία στα δομικά χαρακτηριστικά της πραλίνας.

8. Βιβλιογραφία

- Alasalvar C, Amaral J.S., Satir G., Shahidi F. (2009). Lipid characteristics and essential minerals of native Turkish hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.). *Food Chemistry*, **113**, 919–925.
- Benitez-Sanchez P.L., Leon-Camacho M., Aparicio R. (2003). A comprehensive study of hazelnut oil composition with comparisons to other vegetable oils, particularly olive oil. *European Food Research and Technology*, **218**, 13–19.
- Воробьев С.Л., Сулейманов Р.Р., Павлов А.В., Жданов В.К., Овчинникова А.С., Лексина Н.В., Рыжакова А.В. (RU). Описание изобретения к патенту А23G3/00: Способ производства пралиновой массы, Опубликовано: 10.12.2004 (Russian Federation, Federal service for intellectual property, patents and trademarks. Abstract of invention А23G3/00: The process for the production of praline mass, Date of publication 10.12.2004).
- Bonvehí J.S. (1995). A chemical study of the protein fractions of Tarragona hazelnuts (*Corylus avellana*). *Z Lebensm Unters Forsch*, **201**, 371-374.
- Boodhoo M., Laziz B., Suresh S. (2009). The binary phase behavior of 1,3-dicaproyl-2-stearoyl-*sn*-glycerol and 1,2-dicaproyl-3-stearoyl-*sn*-glycerol. *Chemistry and Physics of Lipids*, **157**, 21–39
- Cucu T., Céline P., Isabel T., Bart D., Marc De L., Bruno D. (2013). Effect of partial hydrolysis on the hazelnut and soybean protein detectability by ELISA. *Food Control*, **30**, 497-503
- Depypere F., Nathalie D., Martien S., Benny L., Koen D. (2009). Triacylglycerol migration and bloom in filled chocolates: Effects of low-temperature storage. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2009, **111**, 280–289
- Ehliers D., William H., Erich J. (2012). Online Temper curve analysis of praline products with the objective of cooling process optimization. *Journal of Food Process Engineering*, **7**, 1745-4530

- Erdogan V. & Aygun A. (2005) Fatty acid composition and physical properties of turkish tree hazel nuts. *Chemistry of Natural Compounds*, **41(4)**, 378-381.
- Fasina O.O., Hallman H., Craig-Schmidt M., and Clementsa C. (2006). Predicting Temperature-Dependence Viscosity of Vegetable Oils from Fatty Acid Composition. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **83**, 899–903
- Mexis S.F., Badeka A.V., Riganakos K.A., Kontominas M.G. (2010). Effect of active and modified atmosphere packaging on quality retention of dark chocolate with hazelnuts. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **11**, 177–186.
- Nobel S., Birgit B., Yvonne S., Harald R. (2009). Technofunctional barrier layers for preventing fat bloom in triple-shot pralines. *Food Research International* , **42**, 69–75.
- Padar S. Optimization of a Co-Injection Process for Confectionery Systems aided by Flow Simulation and Experiment, Zurich 2009, Dissertation ETH number 18381 for the degree of Doctor of Sciences (Dr. sc. ETH Zürich). Laboratory of Food Process Engineering, Institute of Food Science and Nutrition, Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zurich, ETH Zentrum, LFO, 8092 Zurich, Switzerland.
- Pajin B., Derd k., Radovan O., Verica S., Danka A. (2007). Influence of filling fat type on praline products with nougat filling. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, **109**, 1203–1207.
- Peggy W. & Paul C. (2002). Lipid migration in two-phase chocolate systems investigated by NMR and DSC. *Food Research International*, **35**, 761–767
- Sato K. (2001). Crystallization behaviour of fats and lipids a review. *Chemical Engineering Science*, **56**, 2255-2265.
- Servais C., Richard J., Ian R. (2002). The influence of particle size distribution on the processing of food. *Journal of Food Engineering*, **51**, 201-208.
- Schenk H & Peschar R. (2004). Understanding the structure of chocolate. *Radiation Physics and Chemistry*, **71**, 829–835

- Xu Y. & Hanna M. (2009). Synthesis and characterization of hazelnut oil-based biodiesel. *Industrial Crops and Products*, **29**, 473–479
- Segall S., Artz W., Raslan D., Ferraz D., Takahashi J. (2005). Analysis of triacylglycerol isomers in Malaysian cocoa butter using HPLC–mass spectrometry. *Food Research International*, **38**, 167–174
- Smith K., Imro Z., Geoff T. (2008). Effect of Antibloom Fat Migration from a Nut Oil Filling on the Polymorphic Transformation of Cocoa Butter. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **56**, 1602–1605
- Svanberg L., Ahrné L., Lorén N., Windhab E. (2011). Effect of pre-crystallization process and solid particle addition on microstructure in chocolate model systems. *Food Research International*, **44**, 1339–1350
- Svanberg L., Ahrné L., N. Lorén., Windhab E. (2011). Effect of sugar, cocoa particles and lecithin on cocoa butter crystallisation in seeded and non-seeded chocolate model systems. *Journal of Food Engineering*, **104**, 70-80.
- Afoakwa E.O. (2010). *Chocolate Science and Technology*. A John Wiley & Sons, Ltd., Publication.
- McClements J. Understanding and controlling the microstructure of complex foods. In: *The microstructure of chocolate* (D. Rousseau), pp (648-687), Woodhead, England
- Belitz H.-D., Grosch W., Schieberle P. (2011). *Χημεία τροφίμων*. 4^η Ελληνική έκδοση, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.
- Κεχαγιας Χ. (2011). *Γάλα*. Επιστήμη, τεχνολογία και έλεγχοι για τη διασφάλιση της ποιότητας. Εκδοτικός όμιλος ΙΩΝ, 427 σελ.
- Истомина М.М., Соколовская Т.А., Талейсник М.А., Эйнгор М.Б., Зобова Р.Г. Конфеты, Пищевая промышленность, Москва (Candies, Food industry, Moscow) 1979, 290.
- AOAC, *Official Methods of Analysis*, (1988). Determination of Moisture, *AOAC Official Method 977.04*.
- AOAC, *Official Methods of Analysis*, (1997). Gas chromatography of methyl esters, *AOAC Official Method Ce 2-66 (97) and Ce 1e-91 (01)*.

