



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

**ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ
ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΥ
ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**“ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΤΑ
ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΜΑΥΡΗΣ ΣΟΚΟΛΑΤΑΣ”**



ΣΟΝΙΑ ΦΩΤΙΟΥ

-ΒΟΛΟΣ 2018-

**“Μελέτη της επίδρασης των υδατανθράκων στα ποιοτικά
χαρακτηριστικά της μαύρης σοκολάτας”**

ΣΟΝΙΑ ΦΩΤΙΟΥ

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

ΠΕΡΣΕΦΟΝΗ ΓΙΑΝΝΟΥΛΗ (Επιβλέπουσα)

Επίκουρος Καθηγήτρια Τεχνολογίας και Ποιοτικού Ελέγχου
Τροφίμων Φυτικής Προέλευσης, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής
Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΤΣΙΡΟΠΟΥΛΟΣ

Καθηγητής Χημείας, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και
Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

ΙΩΑΝΝΗΣ Γ. ΓΟΥΝΑΡΗΣ

Καθηγητής Μοριακής Βιολογίας, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής
Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά:

- Την επιβλέπουσα Καθηγήτριά μου κ. Περσεφόνη Γιαννούλη, Επίκουρο και Διευθύντρια Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Ελέγχου Ποιότητας και Ασφάλειας Τροφίμων του τμήματος Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση της στο ερευνητικό κομμάτι, καθώς και στην συγγραφή και διόρθωση της πτυχιακής εργασίας.
- Τον κ. Νικόλαο Τσιρόπουλο, Καθηγητή Χημείας του τμήματος Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και τον κ. Ιωάννη Γ. Γούναρη, Καθηγητή της Μοριακής Βιολογίας του τμήματος Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσαν στην διόρθωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας, καθώς και για την συμμετοχή τους στην τριμελή επιτροπή.
- Την Αναστασία Μπάρη για τη βοήθεια της στο πειραματικό μέρος.
- Τους φίλους μου που μου συμπαραστάθηκαν κατά την διάρκεια της πτυχιακής μου εργασίας.
- Τους γονείς μου Γιάννη και Γκέσα και τον αδερφό μου Ζώη για την αγάπη τους, την εμπιστοσύνη τους, την συνεχή ηθική και οικονομική συμπαράσταση τους καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

Περίληψη	v
Abstract.....	vi
1. Εισαγωγή	1
1.1. Ιστορική αναδρομή της σοκολάτας	1
1.2. Πρώτες ύλες σοκολάτας.....	1
1.2.1. Κακαόμαζα	1
1.2.2. Βούτυρο κακάο	2
1.2.3. Γαλακτωματοποιητής (Λεκιθίνη)	3
1.2.4. Γλυκαντικές ύλες	3
1.2.5. Βανιλίνη	6
1.2.6. Γάλα και άλλα γαλακτοκομικά προϊόντα	6
1.3. Είδη σοκολάτας	6
1.4. Κρυστάλλωση	7
1.4.1. Κρυσταλλικές δομές και πολυμορφισμός του βουτύρου κακάο.....	8
1.4.2. Προ-Κρυστάλλωση (Στρώσιμο).....	10
1.4.3. Ο ρόλος των υδατανθράκων	11
1.5. Σκοπός	12
2. Υλικά και μέθοδοι.....	13
2.1. Υλικά	13
2.2 Διαδικασία προ-κρυστάλλωσης (στρώσιμο).....	14
2.3 Μέτρηση δομής	15
2.4 Μέτρηση χρώματος.....	15
3. Αποτελέσματα - Συζήτηση	17
3.1. Μετρήσεις δομής	17
3.2. Μετρήσεις χρώματος	19
4. Συμπεράσματα.....	24
5. Βιβλιογραφία	25
5.1. Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία.....	25
5.2. Ελληνική Βιβλιογραφία	30

Περίληψη

Στην παρούσα διατριβή μελετάται η επίδραση διαφορετικών ειδών υδατανθράκων σε διαφορετική ποσότητα στα ποιοτικά χαρακτηριστικά της μαύρης σοκολάτας. Για το σκοπό αυτής της μελέτης χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις εμπορικές σοκολάτες. Οι δυο από αυτές είχαν ως γλυκαντικές ύλες μαλτιτόλη και μείγμα μαλτιτόλης με γλυκοζίτες στεβιόλης, ενώ οι άλλες δυο περιείχαν σουκρόζη και διέφεραν ως προς την περιεκτικότητα λιπαρών και στερεών κακάο. Τα διαφορετικά δείγματα σοκολάτας υποβλήθηκαν στη διαδικασία της προ-κρυστάλλωσης, τοποθετήθηκαν στους 5°C και στους -20°C και πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ως προς το χρώμα και τη δομή, την πρώτη ημέρα μετά τη διαδικασία στρωσίματος, την έβδομη, τη δέκατη πέμπτη και την τριακοστή ημέρα για το κάθε δείγμα σοκολάτας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το διαφορετικό ποσοστό και είδος υδατανθράκων επηρεάζουν τη σκληρότητα της σοκολάτας και τη φωτεινότητα της σε διαφορετικό βαθμό με βάση την αποθήκευση σε διαφορετικές θερμοκρασίες (+5°C, -20°C).

Abstract

In this study, we examined the effect of different types of carbohydrates and in a different quantity on the quality characteristics of dark chocolate. For the purpose of this study, four different commercial chocolate were used, two sucrose free with sweeteners maltitol, maltitol and steviol glycosides, and the other two with sucrose which had differences in fat comprehensiveness and cocoa particles. The different chocolates were subjected to tempering process, samples were placed at 5°C and at -20°C and measurements were taken for the color and the hardness, on the first day after the tempering process, the seventh, the fifteenth and the thirtieth day for each type of chocolate. The results showed that the different percentage and type of carbohydrates affect chocolate hardness and its brightness to varying degrees for storage at different temperatures (+5°C, -20°C).

1. Εισαγωγή

1.1. Ιστορική αναδρομή της σοκολάτας

Η σοκολάτα προέρχεται από τους κόκκους κακάο, οι οποίοι εμπεριέχονται στον καρπό του κακαόδεντρου (*Theobroma cacao*), ιθαγενές της Κεντρικής – Νότιας Αμερικής και του μεξικού. Το *Theobroma* που σημαίνει τροφή των θεών, ανήκει στην οικογένεια *Sterculiaceae* και διαθέτει τέσσερις κύριους τύπους: το *Criollo* συμμετέχει στο 5% της συνολικής παραγωγής, το *Forastero* που αποτελεί τον πιο κοινό τύπο, το *Nacional* το οποίο διαθέτει ιδιαίτερη γεύση και τέλος το υβρίδιο *Trinitario* που εμφανίζει ανθεκτικότητα στις ασθένειες (Afoakwa, 2010).

Κακάο για πρώτη φορά καταναλώνεται σε υγρή μορφή και με μπαχαρικά κατά την κλασική περίοδο των Μάγια (250-900 μ.Χ.) και τους Αζτέκους (1400 μ.Χ.), ωστόσο σύμφωνα με πιο συντηρητικές εκτιμήσεις εμφανίστηκε πρώτη φορά ως ένα πικρό φάρμακο και δευτερευόντως ως τροφή περίπου το 1000 π.Χ. (Coe and Coe, 1996, Grivetti and Shampiro, 2009, Trognitz *et al.*, 2013). Οι λαοί αυτοί όπως και οι Ίνκας χρησιμοποίησαν τους κόκκους κακάο ως νομίσματα για τις συναλλαγές τους αλλά και για να παράγουν το λεγόμενο ρόφημα *chocolatl*, ένα ποτό που φτιάχνεται με το ψήσιμο και την άλεση των κόκκων και την πολτοποίηση με νερό, προσθέτοντας και άλλα συστατικά όπως βανίλια, μπαχαρικά και μέλι (Coe και Coe, 1996, Afoakwa, 2010).

Ο Χριστόφορος Κολόμβος έφερε ορισμένους κόκκους στην Ευρώπη. Ωστόσο η ισπανική κατάκτηση εισήγαγε τη σοκολάτα και συγκεκριμένα ο *Don Cortez* το 1520 μ.Χ. εισήγαγε το ρόφημα στην Ισπανία (Minifie, 1989, Verna, 2013). Αποτέλεσε ποτό των Βασιλέων και των Αριστοκρατών έως το 19-20 αιώνα, ύστερα με την εκβιομηχάνιση έγινε διαθέσιμο για όλους (Coe και Coe, 2013).

1.2. Πρώτες ύλες σοκολάτας

1.2.1. Κακαόμαζα

Η κακαόμαζα είναι μια σκούρα καφέ μάζα που λαμβάνεται με την άλεση των κόκκων κακάο, αποτελεί ένα συνδυασμό του βουτύρου κακάο και στερεά κακάο (Scapagnini *et al.*, 2014).

Το κακάο είναι μια άφθονη πηγή πολυφαινολών, ειδικά φλαβονοειδών, που υπάρχουν κυρίως με τη μορφή των μονομερών (επικατεχίνες και κατεχίνες) ή των ολιγομερών (προκυανιδίνες), τα οποία συμβάλλουν θετικά στην υγεία του ανθρώπου

λόγω της αντιοξειδωτικής δράσης τους (Rios *et al.*, 2002, Pimentel *et al.*, 2009). Επίσης εμπεριέχονται αλκαλοειδή όπως θεοβρωμίνη, καφεΐνη και θεοφυλλίνη, τα οποία είναι υπεύθυνα για την πικρή χαρακτηριστική γεύση του κακάου (Franco *et al.*, 2013). Τα κύρια σάκχαρα που εμπεριέχονται είναι πολυσακχαρίτες και αποτελούν το 12% της σκόνης κακάο (ξηρό βάρος), η σακχαρόζη αποτελεί το 90% των συνολικών σακχάρων, η φρουκτόζη, η γλυκόζη, η γαλακτόζη, η σορβόζη, η ξυλόζη, η αραβινόζη, η μαννιτόλη και η ινοσιτόλη αποτελούν το μικρότερο ποσοστό (Aprotosoaie *et al.*, 2015). Περίπου 600 πτητικές ουσίες έχουν ταυτοποιηθεί ότι συμβάλλουν στη γεύση κακάο (Ziegleder, 2009). Οι κύριοι συντελεστές της γεύσης κακάο περιλαμβάνουν διάφορες χημικές κλάσεις όπως αλδεΐδες, κετόνες, εστέρες, αλκοόλες, πυραζίνες, κινοξαλίνες, φουράνια, πυρόνες, λακτόνες, πυρρόλια, και δικετοπιπεραζίνες. Τέλος το κακάο αποτελεί μια βασική πηγή πρωτεϊνών περίπου 18%, βιταμινών, μετάλλων ενώ περιέχει λίπος και νερό (Khan and Abourashed, 2010, National Nutrient Database, 2016, Petit *et al.*, 2016).

1.2.2. Βούτυρο κακάο

Το βούτυρο κακάο είναι το κύριο συστατικό που είναι υπεύθυνο για τη ρεολογική συμπεριφορά της σοκολάτας (Rios *et al.*, 2014). Το βούτυρο κακάο είναι στερεό σε θερμοκρασίες κάτω από 25°C, ενώ λιώνει σε θερμοκρασίες πάνω από 34-35°C (Khan and Abourashed, 2010). Τα τριγλυκερίδια του βουτύρου κακάο περιέχουν λιπαρά οξέα όπως το ελαϊκό σε ποσοστό 35% , το στεατικό (34%), το παλμιτικό (26%) αλλά και μικρά ποσοστά λινελαϊκού, λαουρικού, μυριστικού και αραχιδικού οξέος (Ergönül *et al.*, 2009, Afoakwa, 2010, El-Kalyoubi *et al.*, 2011). Ορισμένα φυτικά λίπη είναι παρόμοια σε τριγλυκεριδιακή σύνθεση με το βούτυρο κακάο και έτσι μπορούν να το αντικαταστήσουν σε οποιαδήποτε αναλογία χωρίς να προκαλέσουν σημαντική επίδραση στην υφή της σοκολάτας (Afoakwa *et al.*, 2007a). Έτσι η χρήση εναλλακτικών προϊόντων εξαρτάται από την ομοιότητά τους ως προς τις φυσικές, χημικές, και λειτουργικές ιδιότητες με εκείνες του βουτύρου κακάο (Suzuki *et al.*, 2011).

1.2.3. Γαλακτωματοποιητής (Λεκιθίνη)

Το μεγαλύτερο μέρος της λεκιθίνης που παράγεται χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων, κυρίως ως γαλακτοματοποιητής, και προέρχεται από τη σόγια, ωστόσο υπάρχουν και άλλες πηγές λεκιθίνης όπως αυτή του κρόκου του αυγού. Η λεκιθίνη είναι ένα μείγμα φυσικών φωσφογλυκεριδίων (φωσφολιπίδια) και εμφανίζει λιπόφιλες και υδρόφιλες ιδιότητες, μάλιστα χρησιμοποιείται στη σοκολάτα ως επιφανειοδραστική ουσία από το 1930 (Minifie, 1989, Beckett, 1994, Afoakwa, 2010). Η υγρασία στην επιφάνεια των σωματιδίων της ζάχαρης αυξάνει την τριβή μεταξύ τους, δημιουργώντας μεγαλύτερη αντίσταση κατά την κίνηση των σωματιδίων με αποτέλεσμα να αυξάνεται το ιξώδες. Με την προσθήκη της λεκιθίνης, οι υδρόφιλες ομάδες των μορίων προσκολλούνται με τα μόρια του νερού στην επιφάνεια των σωματιδίων της ζάχαρης, αυτό μειώνει τη τριβή, αυξάνει την κινητικότητα των σωματιδίων και μειώνει το ιξώδες (Harris, 1968). Ωστόσο η μεγάλη ποσότητα λεκιθίνης μπορεί να είναι επιζήμια για τις ιδιότητες ροής. Μικρή ποσότητα λεκιθίνης έχει παρατηρηθεί στο κακάο και στα συστατικά του γάλακτος (Beckett, 1994).

1.2.4. Γλυκαντικές ύλες

1.2.4.1. Κρυσταλλική Ζάχαρη

Η λεπτή κρυσταλλική ζάχαρη (σουκρόζη) χρησιμοποιείται σε ποσοστό μέχρι και 50% σε είδη σοκολάτας (Krüger, 2009). Είναι ένας δισακχαρίτης (προϊόν φωτοσύνθεσης των φυτών) που αποτελεί χημική ένωση ενός μορίου φρουκτόζης και ενός μορίου γλυκόζης. Η γλυκόζη και η φρουκτόζη παρουσιάζονται σε ίση αναλογία και μπορούν να διαχωριστούν με όξινη κατεργασία ή χρησιμοποιώντας ένα ένζυμο (ιμπερτάση) που προκαλεί υδρόλυση της σουκρόζης προς το σχηματισμό ενός μείγματος των δυο σακχάρων (ιμπερτοσάκχαρο). Χημικός τύπος σουκρόζης: $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Beckett, 1994). Η σουκρόζη συμβάλλει στη γλυκύτητα, σταθερότητα, στην κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων, στην υφή (αίσθηση στο στόμα) και στις ρεολογικές ιδιότητες της σοκολάτας (Jeffery, 1993). Στη σοκολάτα, η ζάχαρη δεν προστίθεται μόνο για τη γλυκύτητα, χρησιμοποιείται και ως παράγοντας διόγκωσης, τροποποιητής υφής, ενισχυτικό γεύσης και συντηρητικού (Aidoo *et al.*, 2013).

Η κρυσταλλική ζάχαρη είναι εξαιρετικά καθαρή, περισσότερο από 99,9% και σπάνια λιγότερο από 99,7%. Ανάλογα το μέγεθος των κρυστάλλων της ζάχαρης υπάρχουν και οι εξής κατηγορίες:

Χοντρή ζάχαρη: 1,0-2,5 χιλιοστά μέγεθος κόκκου

Μεσαία ζάχαρη άχνη: 0,6-1,0 χιλιοστά μέγεθος κόκκου

Ζάχαρη άχνη: 0,1-0,6 χιλιοστά μέγεθος κόκκου

Ζάχαρη άχνη: 0,005-0,1 χιλιοστά μέγεθος κόκκου

Ωστόσο η ζάχαρη μπορεί να υφίσταται και σε μη κρυσταλλική μορφή ή σε εξαιρετικά μικρά μεγέθη κρυστάλλων ως άμορφη ζάχαρη (Beckett, 1994). Η άμορφη ζάχαρη προκύπτει με το ψεκασμό του διαλύματος σουκρόζης σε μια καυτή και πολύ ξηρή ατμόσφαιρα ή με τη ξήρανση μιας λεπτής στρώσης διαλύματος σουκρόζης σε μια εξαιρετικά χαμηλή σχετική υγρασία, με αποτέλεσμα να παράγεται ένα υλικό εξαιρετικά υγροσκοπικό (Krüger, 2009).

1.2.4.2. Στέβια

Τα γλυκαντικά με βάση τη στέβια εξάγονται από το φυτό *Stevia rebaudiana* (Bertonii) (Aidoo *et al.*, 2014). Οι ενώσεις που εμπεριέχονται στα φύλλα της στέβια είναι γνωστές ως γλυκοζίτες στεβιόλης, οι οποίοι μπορούν να απομονωθούν και να ταυτοποιηθούν ως στεβιοσίδη, στεβιολοβιοσίδη, ρεμπαουδιοσίδη Α, Β, C, D, E, F και δουλκοσίδη. Οι γλυκοζίτες αυτοί και τα παράγωγά τους αντιπροσωπεύουν το 4-20% του ξηρού βάρους των φύλλων της στέβια (Genus, 2003), είναι διτερπένια και περιέχουν ένα μόριο υδατάνθρακα (σάκχαρο) δεσμευμένο σε ένα τμήμα μη-υδατάνθρακα τη στεβιόλη η οποία αποτελεί το άγλυκο τμήμα των γλυκοζιτών (Mondaca *et al.*, 2011). Η ζήτηση για χρήση φυσικών γλυκαντικών ουσιών και με χαμηλή περιεκτικότητα σε θερμίδες οδήγησε στη δημιουργία σοκολάτας με γλυκαντικά στέβια (Rad *et al.*, 2012). Μάλιστα η στεβιοσίδη είναι ένα άφθονο συστατικό του φυτού, έχει γίνει γνωστή για την έντονη γλυκύτητά της (250-300 φορές πιο γλυκιά από τη σουκρόζη) και χρησιμοποιείται ως μη θερμιδικό γλυκαντικό σε αρκετές χώρες (Chatsudthipong and Muanprasat, 2008). Αντίθετα με τις τεχνητές γλυκαντικές ουσίες, η στέβια όχι μόνο δε δημιουργεί προβλήματα υγείας αλλά έχει αρκετές φαρμακευτικές ιδιότητες στον οργανισμό (Rad *et al.*, 2012).

1.2.4.3. Σακχαρούχες αλκοόλες (πολυόλες)

Οι σακχαρούχες αλκοόλες, που ονομάζονται και ως υδρογονωμένοι υδατάνθρακες ή πολυόλες, ανήκουν στην οικογένεια των υδατανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους.

Περισσότερες από 900 πολυόλες είναι εισηγμένες στο λεξικό των υδατανθράκων που εκδόθηκε από τον Collins (Collins, 2005), αλλά μόνο λίγες από αυτές χρησιμοποιούνται και παράγονται σε μεγάλη κλίμακα (Palomo del Barrio *et al.*, 2017). Οι πολυόλες αντικαταστούν τη σουκρόζη στη σοκολάτα, ώστε να δημιουργηθούν προϊόντα με χαμηλότερες θερμίδες ή χωρίς ζάχαρη (Beckett, 1994), προκύπτουν από την εμφάνιση μιας ομάδας αλκόολης στη θέση μιας καρβονυλομάδας στα τμήματα της αλδόζης και της κετόνης των μόνο-, δι-, ολιγό- και πολυσακχαριτών (Livesey, 2003).

Υπάρχουν επτά σακχαρούχες αλκόολες, που ορίζονται ως θρεπτικές γλυκαντικές ύλες σύμφωνα με τη νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η σορβιτόλη (E420), η μαννιτόλη (E421), η ισομαλτιτόλη (E953), η μαλτιτόλη (E965), η λακτιτόλη (E966), η ξυλιτόλη (E967) και η ερυθριτόλη (E968) (Grembecka, 2015). Αυτές οι ενώσεις έχουν μικρότερη θρεπτική αξία από τα σάκχαρα και χαμηλότερη θερμιδική αξία από τη ζάχαρη, λόγω της ελλιπής και βραδύτερης απορρόφησης από τον οργανισμό. Ακόμα ποικίλουν σε γλυκύτητα καθώς μπορούν να παρέχουν τη μισή ή και παραπάνω γλυκύτητα που μπορεί να προσφέρει η σουκρόζη (Aidoo *et al.*, 2013), ενώ η κατανάλωση προϊόντων που περιέχουν πολυόλες συνίσταται σε άτομα με διαβήτη καθώς δεν αυξάνουν σε μεγάλο βαθμό τη γλυκόζη του αίματος ή την έκκριση ινσουλίνης (Grembecka, 2015).

Υδατάνθρακες	Γλυκύτητα
Ερυθριτόλη	0,53-0,70
Ισομαλτιτόλη	0,45-0,60
Λακτιτόλη	0,30-0,40
Μαλτιτόλη	0,85-0,95
Μαννιτόλη	0,50
Σορβιτόλη	0,50-0,60
Ξυλιτόλη	0,87-1,00
Σουκρόζη	1,00

Πίνακας 1.1. Η γλυκύτητα πολυολών σε σχέση με τη σουκρόζη (Embuscado, 2006).

Ωστόσο πέρα από τις θρεπτικές γλυκαντικές ύλες υπάρχουν και οι τεχνητές μη θρεπτικές που επιτρέπονται στη χρήση τροφίμων όπως το ακεσουλφαμικό κάλιο (E950), η ασπαρτάμη (E951), το κυκλαμικό οξύ και τα άλατα νατρίου, ασβεστίου (E952), η ζαχαρίνη και τα άλατα νατρίου, καλίου, ασβεστίου (E954), η σουκραλόζη (E955), η θαυματίνη (E957), η νεοεσπεριδίνη DC (E959) και το άλας ασπαρτάμης-ακετοσουλφάμης K (E962) (Οδηγία 94/35/EC, 1994). Οι τεχνητές γλυκαντικές

ουσίες είναι 30 έως και 13.000 φορές γλυκύτερες από τη σουκρόζη (Shankar *et al.*, 2013).

1.2.5. Βανιλίνη

Η βανιλίνη είναι ένα φυσικό προϊόν, μπορεί να βρεθεί ως γλυκοζίτης (γλυκοβανιλίνη) στους καρπούς Βανίλιας σε συγκεντρώσεις περίπου 2% . Η πιο γνωστή πηγή βανιλίνης είναι το φυτό Βανίλια *Vanillia planifolia* A., ωστόσο η μεγάλη ζήτηση αλλά και η δαπανηρή διαδικασία εκχύλισής της, οδήγησε στην παραγωγή συνθετικής βανιλίνης (Van Nostrand's, 2006). Χρησιμοποιείται ως πρόσθετο αρωματισμού στις σοκολάτες (Sivakumar *et al.*, 2016).

1.2.6. Γάλα και άλλα γαλακτοκομικά προϊόντα

Η σοκολάτα γάλακτος είναι ιδιαίτερα δημοφιλής, τα συστατικά του γάλακτος προσδίδουν τη χαρακτηριστική της γεύση και υφή. Το γάλα αποτελείται από 87% νερό, 5% λακτόζη, 5% λίπος γάλακτος, 3,5% πρωτεΐνη και 0,7% ανόργανα άλατα (Afoakwa, 2010). Ωστόσο στην παραγωγή σοκολάτας δε χρησιμοποιείται το ρευστό γάλα, καθώς καταστρέφει τις ιδιότητες ροής της υγρής σοκολάτας, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται μόνο τα άνυδρα συστατικά που αποτελούν το 13,5% του υγρού γάλακτος (Beckett, 1994). Το γάλα μπορεί να ξηραθεί και να παράγει ένα ευρύ φάσμα διαφορετικών σκονών, όπως το πλήρες γάλα σε σκόνη (ελάχιστο λίπος γάλακτος 26% και μέγιστη περιεκτικότητα σε νερό 5%) και το αποβουτυρωμένο ή άπαχο γάλα σε σκόνη (ελάχιστη πρωτεΐνη γάλακτος 34%) όπου χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα στην παραγωγή σοκολάτας (Haylook and Dodds, 2009).

1.3. Είδη σοκολάτας

Ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε στερεά κακάο, βούτυρο κακάο και λίπος γάλακτος διακρίνουμε τρεις κύριες κατηγορίες σοκολάτας (Afoakwa, 2010). Η «μαύρη σοκολάτα» είναι το προϊόν που λαμβάνεται από προϊόντα κακάο και σάκχαρο, περιέχει όχι λιγότερο από 35% κακαόμαζα, συμπεριλαμβάνοντας βούτυρο κακάο όχι λιγότερο από 18% και όχι λιγότερο από 14% μη λιπαρά στερεά κακάο. Η «σοκολάτα γάλακτος» λαμβάνεται από προϊόντα κακάο, ζάχαρη και γάλα ή γαλακτοκομικά προϊόντα. Περιέχει συνολική κακαόμαζα 25%, στερεά κακάο τουλάχιστον 2,5%, ζάχαρη όχι

περισσότερο από 55%, ξηρά στερεά γάλακτος (προερχόμενα από τη μερική ή ολική αφυδάτωση πλήρους γάλακτος, μερικώς ή πλήρως αποβουτυρωμένου γάλακτος, ανθόγαλου, ή από μερικώς ή πλήρως αφυδατωμένο ανθόγαλα, βούτυρο ή λιπαρές ουσίες του γάλακτος) όχι λιγότερο από 14%, λίπος γάλακτος τουλάχιστον 3,5% ενώ συνολικό λίπος (βουτύρου κακάο και λίπος γάλακτος) σε ποσοστό τουλάχιστον 25%. Η «λευκή σοκολάτα» διαφέρει από τη μαύρη και τη σοκολάτα γάλακτος, καθώς δεν εμπεριέχει καθόλου στερεά κακάο. Ωστόσο διαθέτει τουλάχιστον 20% βούτυρο κακάο, ξηρά στερεά γάλακτος πάνω από 14% εκ των οποίων το 3,5% είναι λίπος γάλακτος, ενώ η ζάχαρη βρίσκεται σε ποσοστό όχι μεγαλύτερο από 55% (κώδικας τροφίμων, 1987, Glicerina *et al.*, 2015).

Έτσι προκύπτουν διαφορετικές αναλογίες ως προς τους υδατάνθρακες, το λίπος και την περιεκτικότητα τους σε πρωτεΐνη (Afoakwa, 2010).

Προϊόν	Υδατάνθρακες (%)	Λίπος (%)	Πρωτεΐνες (%)
Μαύρη	63,5	28,0	5,0
Γάλακτος	56,9	30,7	7,7
Λευκή	58,3	30,9	8,0

Πίνακας 1.2. Κύρια συστατικά της μαύρης σοκολάτας, της σοκολάτας γάλακτος και της λευκής σοκολάτας (Chan *et al.*, 1994)

Μια ακόμη κατηγορία σοκολάτας θα μπορούσε να θεωρηθεί η «κουβερτούρα», με περιεκτικότητα σε κακαόμαζα 35%, από την οποία τουλάχιστον 31% πρέπει να είναι βούτυρο κακάο και στερεά κακάο πάνω από 2,5%. Αν η κουβερτούρα αναφέρεται ως σκούρα τα στερεά κακάο αυξάνονται πάνω από 16% (κώδικας τροφίμων, 1987).

Σήμερα υπάρχουν νέα είδη σοκολάτας που προέκυψαν από την αντικατάσταση της ζάχαρης από άλλα καινοτόμα υλικά.

1.4. Κρυστάλλωση

Οι κρύσταλλοι είναι στερεά, στα οποία τα άτομα διατάσσονται σε ένα περιοδικό επαναλαμβανόμενο μοτίβο που εκτείνεται σε τρεις διαστάσεις. Παρόλο που όλοι οι κρύσταλλοι είναι στερεά, υπάρχουν στερεά που δεν είναι κρύσταλλοι και αναφέρονται ως άμορφα (Myerson, 2002).

Η κρυστάλλωση είναι ένας όρος που περιγράφει διαφορετικά φαινόμενα που σχετίζονται με τη διαμόρφωση μιας δομής κρυσταλλικού πλέγματος. Η κρυστάλλωση είναι μια διαδικασία τεσσάρων σταδίων και περιλαμβάνει: τη δημιουργία υπερκορεσμού, την πυρήνωση δηλαδή το σχηματισμό κρυσταλλικού πλέγματος, την ανάπτυξη των κρυστάλλων και την ανακρυστάλλωση – η αναδιοργάνωση της κρυσταλλικής δομής σε μια χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Ο έλεγχος της κρυσταλλικής δομής είναι απαραίτητος για την επίτευξη των επιθυμητών χαρακτηριστικών στα τρόφιμα, όπως η υφή και η σταθερότητα αποθήκευσης (Hartel, 2001).

Η ρεολογία της σοκολάτας έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό και είναι γνωστό ότι η υφή και η σταθερότητα της σοκολάτας, επηρεάζονται από την παρουσία των κρυστάλλων (Goncalves and Lannes, 2010). Οι φυσικές ιδιότητες, η ρεολογική συμπεριφορά (ιξώδες) και η αισθητική της σοκολάτας επηρεάζονται από τις τεχνικές επεξεργασίας, την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων και από τη σύνθεση των συστατικών (Afoakwa *et al.*, 2007a).

1.4.1. Κρυσταλλικές δομές και πολυμορφισμός του βουτύρου κακάο

Σημαντικά φυσικά χαρακτηριστικά (όπως, η υφή, η θραύση και η γυαλάδα) των προϊόντων σοκολάτας, εξαρτώνται από το δίκτυο κρυστάλλων που σχηματίζονται από τα συστατικά των λιπιδίων κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης (Afoakwa *et al.*, 2008b). Το μεγαλύτερο μέρος του λίπους στο εσωτερικό μιας σοκολάτας είναι το βούτυρο κακάο (Beckett, 1994), το οποίο αποτελείται από διαφορετικά τριγλυκερίδια (Afoakwa, 2010). Οι συνθέσεις τριγλυκεριδίων του βουτύρου κακάο είναι υπεύθυνες για διάφορες πολυμορφικές μορφές κρυστάλλωσής του, ενώ το υγρό λίπος μετατρέπεται σε ένα στερεό, ως αποτέλεσμα της σύνθεσης λιπαρών οξέων (Rodriguez Furlán *et al.*, 2016).

Πολυμορφισμός είναι η ύπαρξη δύο ή περισσότερων διακριτών κρυσταλλικών μορφών που μπορεί να σχηματίσει μια ουσία. Το βούτυρο κακάο κρυσταλλώνει σε έξι διαφορετικά πολύμορφα (μορφές I-VI), τα οποία έχουν συγκεκριμένα σημεία τήξεως (Tisoncik, 2013).

Πολύμορφο		Σημείο Τήξεως (°C)
I	Γ	16-18
II	A	22-24
III	β'2	24-26
IV	β'1	26-28
V	β ₂	32-34
VI	β ₁	34-36

Πίνακας 1.3. Μορφές κρυστάλλων του βουτύρου κακάο, ανάλογα με το σημείο τήξεως (Beckett, 1994).

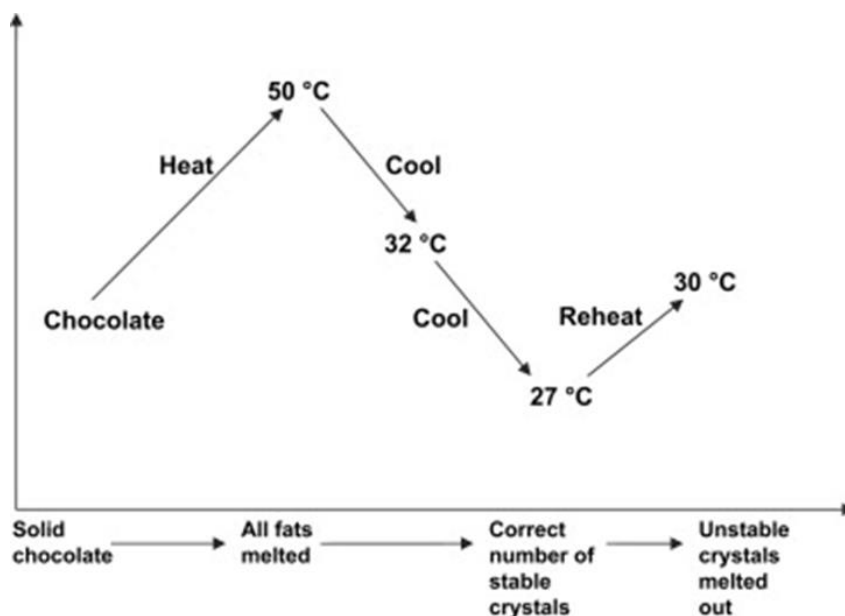
Μορφή I παράγεται από ταχεία ψύξη σε χαμηλές θερμοκρασίες. Είναι πολύ ασταθής και μετασχηματίζεται γρήγορα σε μορφή II, που μετατρέπεται πιο αργά σε μορφές III και IV, με επίσης λιγότερο σταθερά πολύμορφα. Οι μορφές V και VI είναι οι πιο σταθερές μορφές του βουτύρου κακάο (Afoakwa *et al.*, 2007b). Η μορφή κρυστάλλων V που προκύπτει από τη διαδικασία προ-κρυστάλλωσης είναι η πιο επιθυμητή στη σοκολάτα, καθώς παρέχει τη γυαλιστερή εμφάνιση, την επιθυμητή υφή και αντοχή στην εμφάνιση του λίπους (Beckett, 1994, Afoakwa *et al.*, 2008c).

Σε μακροχρόνια αποθήκευση η μορφή V μπορεί να μετατραπεί με πολύ αργό ρυθμό σε VI, η αλλαγή αυτή συνήθως προκαλεί και την εμφάνιση λίπους στην επιφάνεια της σοκολάτας (Afoakwa, 2010). Ακόμα η ακατάλληλη προ-κρυστάλλωση, ο σχηματισμός πολύμορφων με χαμηλότερη σταθερότητα (π.χ. μορφή IV), οδηγούν στην εμφάνιση του λίπους στην επιφάνεια της σοκολάτας (Hartel, 1999). Οι διακυμάνσεις στη θερμοκρασία κατά την αποθήκευση, όπως το λιώσιμο της σοκολάτας ύστερα από έκθεσή της σε υψηλές θερμοκρασίες, οδηγεί στην επανακρυστάλλωση της χωρίς τη διαδικασία της προ-κρυστάλλωσης και άρα την εμφάνιση του λίπους στην επιφάνεια. Άλλοι παράγοντες αποτελούν, η πολύ γρήγορη ψύξη που μπορεί να προκαλέσει κρυστάλλωση ασταθών κρυσταλλικών πολύμορφων, όπως και η χρήση «ασυμβίβαστων» λιπών, όταν λίπη που έχουν διαφορετικό σημείο τήξης αναμειγνύονται μαζί, τείνουν να διαχωριστούν το ένα από το άλλο (Lonchamp and Hartel, 2004, Tisoncik, 2013). Παρόλο που η κατανάλωση μιας σοκολάτας που έχει εμφανίσει αυτό το φαινόμενο δεν είναι επιβλαβής για την υγεία, ωστόσο επηρεάζει τη γεύση και τις ιδιότητες υφής, παράγοντες καθοριστικοί για την προτίμηση των καταναλωτών (Tisoncik, 2013).

1.4.2. Προ-Κρυστάλλωση (Στρώσιμο)

Στη σοκολάτα η επεξεργασία προς σχηματισμό πυρήνων ονομάζεται προ-κρυστάλλωση και είναι ένα σημαντικό βήμα στην κατασκευή της. Η διαδικασία προ-κρυστάλλωσης έχει ως στόχο να προκληθεί κρυστάλλωση μικρών κρυστάλλων υπό μορφή βν, καθώς οι μεγάλοι κρύσταλλοι προκαλούν μια κοκκώδη αίσθηση στο στόμα (Hartel, 2001, Yuantong *et al.*, 2002).

Η μέθοδος προ-κρυστάλλωσης που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία σοκολάτας ονομάζεται *tempering*. Η διαδικασία *tempering* περιλαμβάνει την προ-κρυστάλλωση ενός μικρού ποσοστού τριγλυκεριδίων, με κρυστάλλους που σχηματίζουν πυρήνες (1-3% συνολικά), έτσι ώστε τα υπόλοιπα λιπίδια να τεθούν στη σωστή μορφή (Afoakwa *et al.*, 2008a). Η σοκολάτα στρώνεται σύμφωνα με ένα πρωτόκολλο θερμοκρασίας και χρόνου, το οποίο καθορίζει και τη τελική μορφή των κρυστάλλων (Hartel, 2001). Το *tempering* περιλαμβάνει τέσσερα βασικά βήματα: πλήρης τήξη της σοκολάτας (στους 50°C), ψύξη μέχρι το σημείο κρυστάλλωσης (στους 32°C), η κρυστάλλωση (στους 27°C), αναθέρμανση για το λιώσιμο ασταθών κρυστάλλων (στους 29-31°C) (Afoakwa *et al.*, 2007a).



Εικόνα 1.1. Τα βήματα *tempering*, προς σχηματισμό σταθερών κρυστάλλων (Afoakwa *et al.*, 2007a).

Ο έλεγχος αυτής της διαδικασίας είναι σημαντικός για την ποιότητα του προϊόντος, καθώς μια σοκολάτα που έχει υποστεί καλό *tempering* έχει καλό σχήμα, χρώμα, γυαλάδα, καλή θραύση κατά το δάγκωμα, ομαλή γεύση, είναι σκληρότερη και πιο

ανθεκτική στη θερμότητα (λιγότερα δακτυλικά αποτυπώματα κατά τη συσκευασία) και έχει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής ενώ η σοκολάτα που δεν έχει υποστεί καλό *tempering* είναι «λαστιχωτή», έχει αλευρώδη και κοκκώδη υφή, μη ελκυστική λόγω της εμφάνισης του λίπους (Afoakwa *et al.*, 2007a, Debaste *et al.*, 2008).

Μια εναλλακτική τεχνική προ-κρυστάλλωσης για την παραγωγή μιας *well-temperd* σοκολάτας είναι το *βνι-seeding* κατά την οποία γίνεται ομοιογενής ανάμειξη 0,2-2% (w/w) των κρυστάλλων βούτυρο κακάο που βρίσκονται στην πιο σταθερή μορφή βνι, με λιωμένη, προψυγμένη σοκολάτα (32-34°C). Αυτή η διαδικασία οδηγεί σε ένα μεγάλο αριθμό, μικρών πυρήνων. Αν και οι κρύσταλλοι είναι σε πολυμορφική μορφή βνι, η περιβάλλουσα σοκολάτα στερεοποιείται στην προτιμώμενη μορφή βν (Svanberg *et al.*, 2012).

1.4.3. Ο ρόλος των υδατανθράκων

Τα υπόλοιπα συστατικά της σοκολάτας, όπως τα σάκχαρα, τα σωματίδια κακάο και ο γαλακτωματοποιητής μπορούν επίσης να επηρεάσουν τη μικροδομή της σοκολάτας. Μάλιστα σύμφωνα με έρευνα όπου μελετήθηκε η επίδραση των σακχάρων στην κρυστάλλωση του λίπους, τα σωματίδια σακχάρων έδειξαν μια τάση για την ενίσχυση της ανάπτυξης κρυστάλλων, ενώ εμφανίστηκαν μεγάλοι σφαιρικοί κρύσταλλοι ή μικροί συμπαγείς με ετερογενής μικροδομή (Svanberg *et al.*, 2010). Το σάκχαρο φαίνεται να δρα ως ετερογενής παράγοντας πυρήνωσης, η οποία κατά προτίμηση προάγει τον σχηματισμό κατώτερων πολύμορφων (Dhonsi and Stapley, 2005). Ετερογενής πυρήνωση υποδηλώνει το φαινόμενο όπου οι ξένες επιφάνειες ενεργούν ως θέσεις πυρήνωσης για κρυστάλλωση (Garside, 1987). Ακόμα σύμφωνα με άλλη μελέτη, κατά τη στερεοποίηση τα δείγματα που περιείχαν στερεά σωματίδια (σάκχαρα και κακάο), έδειξαν ότι σε ορισμένες περιοχές αναπτύχθηκαν μεγάλα σφαιρικά κρύσταλλα, ενώ σε άλλα τμήματα αποκτήθηκε μια περισσότερο ετερογενής μικροδομή με μεγάλα εγκλείσματα του υγρού λίπους και μικροί συμπαγείς κρύσταλλοι. Κατά την αποθήκευση τα δείγματα παρουσίασαν εκτεταμένη μετά-κρυστάλλωση και εξελίχθηκαν σε μια πιο συμπαγής δομή (Svanberg *et al.*, 2011).

1.5. Σκοπός

Με βάση τις παραπάνω μελέτες αποδεικνύεται η αναγκαιότητα για περαιτέρω έρευνα πάνω στην επίδραση που μπορεί να ασκήσει η χρήση διαφορετικών υδατανθράκων στα ποιοτικά χαρακτηριστικά της σοκολάτας. Σκοπός της εργασίας είναι να μελετηθεί η επίδραση διαφορετικών τύπων και ποσότητας υδατανθράκων στη δομή αλλά και στο χρώμα της μαύρης σοκολάτας, η προσέγγιση αυτή πραγματοποιήθηκε με την εξέταση σοκολατών του εμπορίου που περιείχαν κοινή ζάχαρη ή άλλους υδατάνθρακες.

2. Υλικά και μέθοδοι

2.1. Υλικά

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Τεχνολογίας και Ελέγχου Ποιότητας και Ασφάλειας Τροφίμων, χρησιμοποιώντας τέσσερις μαύρες σοκολάτες εμπορίου, που περιείχαν ως γλυκαντικές ύλες την κοινή ζάχαρη, τους γλυκοζίτες στεβιόλης και τη μαλτιτόλη.

- A. Συστατικά σοκολάτας με Μαλτιτόλη: Κακαόμαζα, Βούτυρο κακάο, Στερεά κακάο 58%, Γαλ/της: Λεκιθίνη Σόγιας, Βανίλια και Βανιλίνη (αρωματική ύλη).

	Ανά 100g	Ανά 15g
Ενέργεια	502Kcal/2100KJ	75kcal/314KJ
Πρωτεΐνες	5,0g	0,7g
Υδατάνθρακες	48,0g	7,2g
Εκ των οποίων σάκχαρα	0,00g	0,00g
Λιπαρά	40,0g	6,0g
Εκ των οποίων κορεσμένα λιπαρά	25,0g	3,7g
Φυτικές ίνες	7,0g	1,0g
Νάτριο	0,00g	0,00g

Πίνακας 2.1. Διαθρεπτική επισήμανση σοκολάτας με Μαλτιτόλη

- B. Συστατικά σοκολάτας με Γλυκοζίτες στεβιόλης και Μαλτιτόλη: Κακαόμαζα, Βούτυρο κακάο, Στερεά κακάο 50% τουλάχιστον, Γαλ/της: Λεκιθίνη σόγιας και φυσικό εκχύλισμα Βανίλλης.

	Ανά 100g	Ανά 15g
Ενέργεια	463Kcal/1938KJ	70Kcal/293KJ
Πρωτεΐνες	5,0g	0,8g
Υδατάνθρακες	63,0g	9,4g
Εκ των οποίων σάκχαρα	4,0g	0,6g
Πολυόλες	48,0g	7,2g
Λιπαρά	30,5g	4,6g
Εκ των οποίων κορεσμένα λιπαρά	19,7g	3,0g
Αλάτι	0,102g	0,002g

Πίνακας 2.2. Διαθρεπτική επισήμανση σοκολάτας με Γλυκοζίτες στεβιόλης και Μαλτιτόλη.

C. Συστατικά σοκολάτας κουβερτούρα με Ζάχαρη: Κακαόμαζα, Βούτυρο κακάο, Στερεά κακάο 43% τουλάχιστον, Γαλ/της: Λεκιθίνη σόγιας, Βανιλίνη (αρωματική ύλη).

	Ανά 100g	Ανά 15g
Ενέργεια	535Kcal/2230KJ	80,4Kcal/334,2 KJ
Πρωτεΐνες	4,3g	0,66g
Υδατάνθρακες	53,5g	8,1g
Εκ των οποίων σάκχαρα	50,0g	7,5g
Λιπαρά	32,0g	4,8g
Εκ των οποίων κορεσμένα λιπαρά	19,0g	2,88g
Φυτικές ίνες	6,8g	1,02g
Αλάτι	<0,01g	<0,01g

Πίνακας 2.3. Διαθρεπτική επισήμανση σοκολάτας κουβερτούρα με Ζάχαρη .

D. Συστατικά σοκολάτας κουβερτούρα με Ζάχαρη: Κακαόμαζα, Βούτυρο κακάο, Στερεά κακάο 50% τουλάχιστον, Γαλ/της: Λεκιθίνη σόγιας, Βανιλίνη (αρωματική ύλη).

	Ανά 100g	Ανά 15g
Ενέργεια	540Kcal/2258KJ	81Kcal/339 KJ
Πρωτεΐνες	4,5g	0,66g
Υδατάνθρακες	55,0g	8,28g
Εκ των οποίων σάκχαρα	50,0g	7,5g
Λιπαρά	33,0g	4,92g
Εκ των οποίων κορεσμένα λιπαρά	21,5g	3,24g
Αλάτι	0,10g	0,015g

Πίνακας 2.4. Διαθρεπτική επισήμανση σοκολάτας κουβερτούρα με Ζάχαρη.

2.2 Διαδικασία προ-κρυστάλλωσης (στρώσιμο)

Αρχικά η κάθε σοκολάτα θερμάνθηκε ξεχωριστά σε ατομικό υδατόλουτρο με τη χρήση θερμαινόμενης ηλεκτρικής πλάκας και ακολούθησε όλη η απαραίτητη διαδικασία στρώσιματος της. Το κάθε τήγμα σοκολάτας τοποθετήθηκε σε θήκες-καλούπια που θα συντηρούνταν στο ψυγείο (5°C) και σε θήκες-καλούπια που θα συντηρούνταν στην κατάψυξη (-20°C) για 30 ημέρες, για τις μετρήσεις δομής.

2.3 Μέτρηση δομής

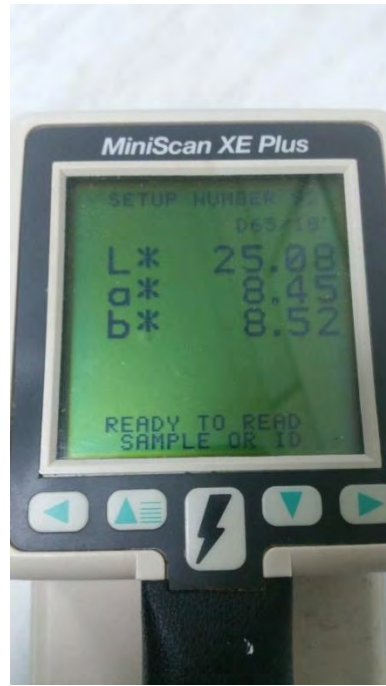
Οι μετρήσεις σκληρότητας πραγματοποιήθηκαν με τη συσκευή αναλυτή δομής *Computer Controlled Electronic Tensile Tester* (TC1000). Για το κάθε είδος σοκολάτας πραγματοποιήθηκαν τέσσερις μετρήσεις, την πρώτη ημέρα μετά τη διαδικασία στρωσίματος, την έβδομη, τη δέκατη πέμπτη και την τριακοστή ημέρα για δείγματα που υπήρχαν στη συντήρηση (5°C) αλλά και στην κατάψυξη (-20°C). Για τη διαδικασία συμπίεσης της κάθε ημέρας χρειάστηκαν τρεις επαναλήψεις για τα δείγματα συντήρησης και κατάψυξης (τα οποία είχαν αποψυχθεί για τουλάχιστον 9 ώρες σε θερμοκρασία 5°C).

Η διάμετρος, το ύψος και το πλάτος των δειγμάτων ήταν 3,1 cm, 1,65 cm και 22,5 cm αντίστοιχα. Η ταχύτητα καθόδου του εμβόλου της συσκευής ήταν 100mm/s. Η διάμετρος του εμβόλου ήταν 3,0 cm και η μέγιστη παραμόρφωση 72%. Η σκληρότητα εκφράστηκε σε Newton.

2.4 Μέτρηση χρώματος

Για τη μέτρηση του χρώματος των σοκολατών χρησιμοποιήθηκε το χρωματόμετρο *Miniscan XE Plus*, ώστε να προσδιοριστούν οι τιμές L*, a* και b*. Η τιμή L* δείχνει τη φωτεινότητα ή τη λαμπερότητα που κυμαίνεται από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό), η τιμή a* δείχνει τη διαβάθμιση του χρώματος από πράσινο (-a*) έως κόκκινο (+a*) και η τιμή b* τη διαβάθμιση από μπλε (-b*) σε κίτρινο (+b*). Αυτές οι δυο χρωματικές συνιστώσες κυμαίνονται από -120 έως +120.

Για το κάθε είδος σοκολάτας πραγματοποιήθηκαν τέσσερις μετρήσεις, την πρώτη ημέρα μετά τη διαδικασία στρωσίματος, την έβδομη, τη δέκατη πέμπτη και την τριακοστή ημέρα για δείγματα που υπήρχαν στη συντήρηση (5°C) αλλά και στη κατάψυξη (-20°C). Συγκεκριμένα, για τη διαδικασία μέτρησης του χρώματος της κάθε ημέρας χρειάστηκαν τρεις επαναλήψεις για τα δείγματα συντήρησης και κατάψυξης (τα οποία είχαν αποψυχθεί μέχρι να αποκτήσουν τη θερμοκρασία των 5°C).

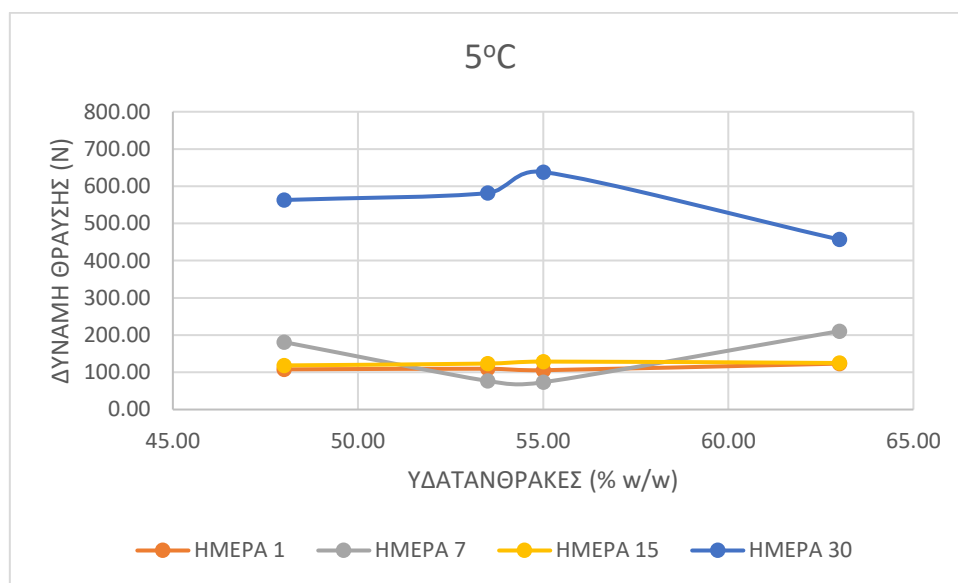


Εικόνα 2.1. Χρωματόμετρο *MiniScan XE Plus*.

3. Αποτελέσματα - Συζήτηση

3.1. Μετρήσεις δομής

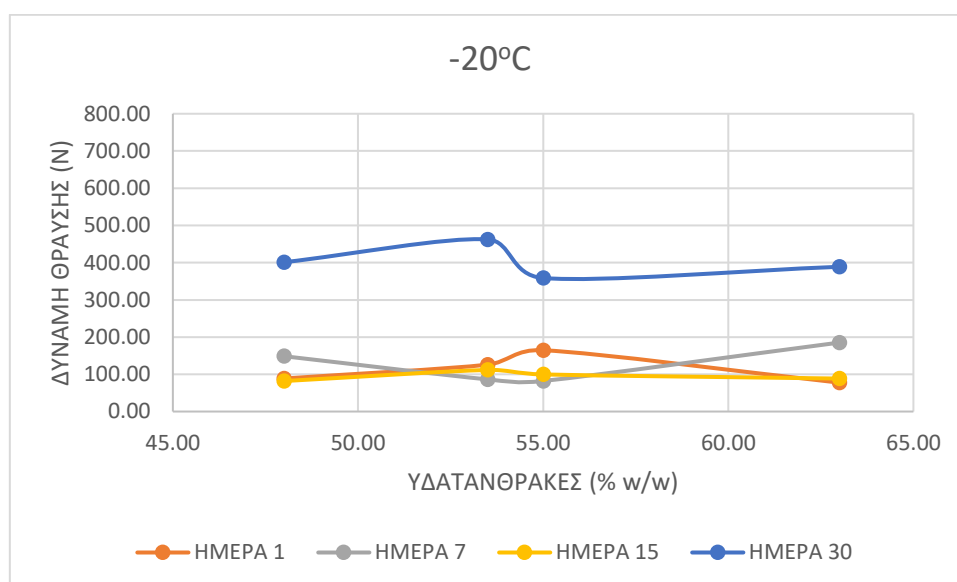
Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ως προς τη σκληρότητα σε μαύρες σοκολάτες εμπορίου με διαφορές ως προς τις γλυκαντικές ύλες και το ποσοστό υδατανθράκων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αφορά δείγματα που συντηρήθηκαν στους 5°C και στους -20°C.



Σχεδιάγραμμα 3.1. Μετρήσεις σκληρότητας σε δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους 5°C.

Σύμφωνα με το σχεδιαγράμμα 3.1., στους 5°C για το δείγμα σοκολάτας με 48% υδατάνθρακες με γλυκαντική ύλη μαλτιτόλη, παρατηρούμε αύξηση της δύναμης θραύσης την έβδομη ημέρα, πτώση αυτής τη δέκατη πέμπτη και απότομη αύξηση την τριακοστή ημέρα. Το ίδιο παρατηρείται και στο δείγμα με 63% υδατάνθρακες και γλυκαντική ύλη γλυκοζίτες στεβιόλης και μαλτιτόλη. Ωστόσο στα δείγματα με σουκρόζη, με ποσοστό υδατανθράκων 53,5% και 55% αντίστοιχα, παρατηρείται πτώση της δύναμης θραύσης την έβδομη ημέρα χαμηλότερα και από τη δύναμη θραύσης της πρώτης ημέρας, αύξηση τη δέκατη πέμπτη και απότομη αύξηση αυτής την τριακοστή. Την τριακοστή ημέρα μέτρησης η μεγαλύτερη δύναμη θραύσης παρατηρήθηκε για το δείγμα με 55% υδατάνθρακες. Το δείγμα με 48% υδατάνθρακες και γλυκαντική ύλη μαλτιτόλη εμφάνισε μικρή απόκλιση από τη δύναμη θραύσης που απαιτήθηκε για τα δείγματα που περιείχαν σουκρόζη την τριακοστή ημέρα. Σύμφωνα με έρευνα η υποκατάσταση της σουκρόζης με μαλτιτόλη ως διογκωτικό μέσο σε

σοκολάτα γάλακτος, έδειξε ότι τα δείγματα με μαλτιτόλη εμφάνισαν παρόμοια σκληρότητα με αυτά που περιείχαν σουκρόζη (Pirouzian *et al.*, 2016). Επίσης, ο Konar αναφέρει πως η αντικατάσταση της σουκρόζης με μαλτιτόλη ως διογκωτικός παράγοντας σε σοκολάτες γάλακτος που περιέχουν ινουλίνη, δεν είχε καμία ουσιαστική επίδραση στη σκληρότητα της σοκολάτας (Konar, 2012). Η μικρότερη δύναμη θραύσης που απαιτήθηκε την τριακοστή ημέρα, για το δείγμα με 63% υδατάνθρακες και γλυκαντική ύλη μαλτιτόλη και γλυκοζίτες στεβιόλης, συμπίπτει και με τα αποτελέσματα της έρευνας των *Vahedi and Mousazadeh* όπου η χρήση στέβιας ως μόνη γλυκαντική ύλη στη μαύρη σοκολάτα μείωσε τη σκληρότητα της σοκολάτας, σε σχέση με τα δείγματα που περιείχαν σουκρόζη (Vahedi and Mousazadeh, 2016).



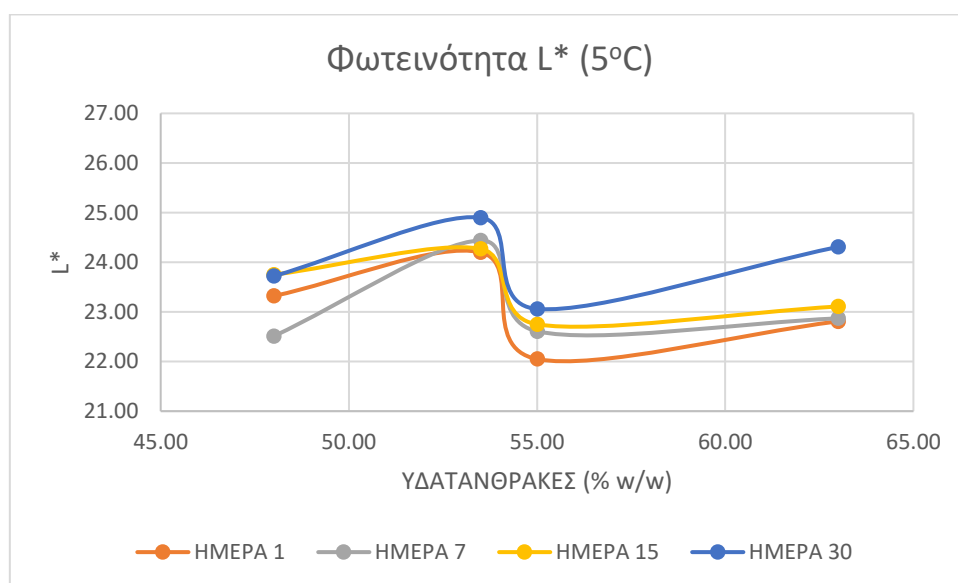
Σχεδιάγραμμα 3.2. Μετρήσεις σκληρότητας σε δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους -20°C.

Στο διάγραμμα 3.2. στους -20°C προκύπτει ότι στα δείγματα με 48% και 63% υδατάνθρακες, η δύναμη που απαιτήθηκε για την θραύση των δειγμάτων είναι παρόμοια με εκείνη των δειγμάτων που αποθηκεύτηκαν στους 5°C έως τη δέκατη πέμπτη ημέρα, καθώς την τριακοστή ημέρα παρατηρείται μείωση της δύναμης θραύσης στο ίδιο επίπεδο. Στα ποσοστά 53,5% και 55% υδατανθράκων, διακρίνεται μείωση της δύναμης θραύσης την έβδομη και δέκατη πέμπτη ημέρα μέτρησης κάτω από τα επίπεδα δύναμης που απαιτήθηκαν για την θραύση των δειγμάτων την πρώτη ημέρα μέτρησης. Επίσης, σε αντίθεση με την αποθήκευση των δειγμάτων στους 5°C την τριακοστή ημέρα υπάρχει εμφανής μείωση της δύναμης θραύσης για όλα τα είδη σοκολάτας,

ιδιαίτερα για το δείγμα με 55% ποσοστό υδατανθράκων. Πριν τη μέτρηση των δειγμάτων σοκολάτας στους -20°C γίνεται απόψυξη αυτών στους 5°C , αυτή η διακύμανση θερμοκρασίας αποθήκευσης προκαλεί τήξη των κρυστάλλων πάγου από την κρυσταλλική μορφή στην υγρή οι οποίοι σχηματίζονται κατά την κατάψυξη με αποτέλεσμα να δημιουργούνται κενά στα δείγματα της σοκολάτας και να προκύπτουν πιο μαλακές δομές. Αυτό έχει ως συνέπεια και την ενυδάτωση των υδατανθράκων, κυρίως για τη σουκρόζη η οποία είναι ιδιαίτερα υγροσκοπική – αφυδατική, καθώς τα μόρια μαλτιτόλης εύκολα ξεφορτώνουν το νερό ενυδάτωσης. Γενικά υπάρχει διαφορά στους μηχανισμούς κρυστάλλωσης ανάμεσα στη σουκρόζη και τη μαλτιτόλη η οποία οφείλεται και στις αλληλεπιδράσεις τους με το νερό (Schouten *et al.*, 1999).

3.2. Μετρήσεις χρώματος

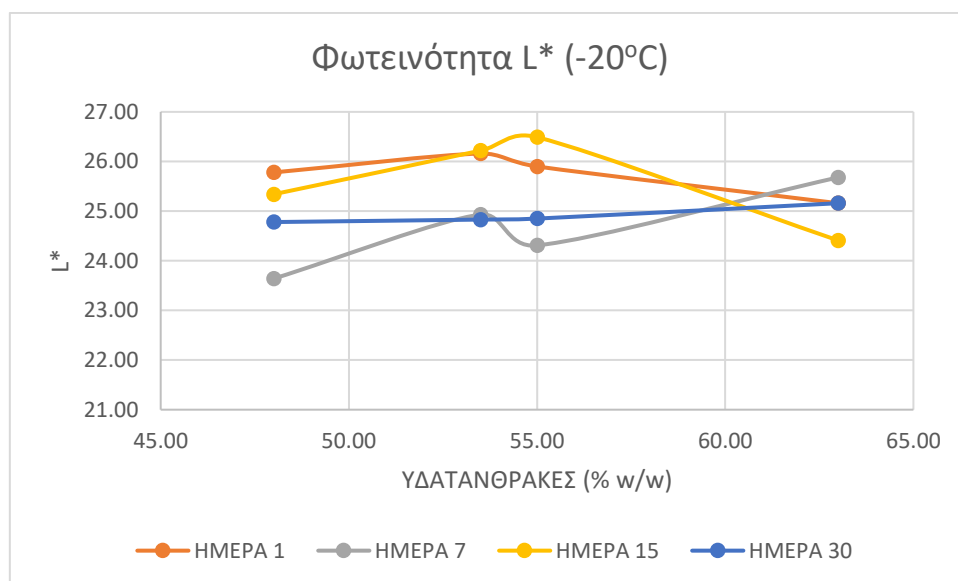
Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ως προς το χρώμα σε μαύρες σοκολάτες εμπορίου με διαφορές ως προς τις γλυκαντικές ύλες και το ποσοστό υδατανθράκων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αφορά δείγματα που συντηρήθηκαν στους 5°C και στους -20°C .



Σχεδιάγραμμα 3.3. Μετρήσεις φωτεινότητας σε δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους 5°C .

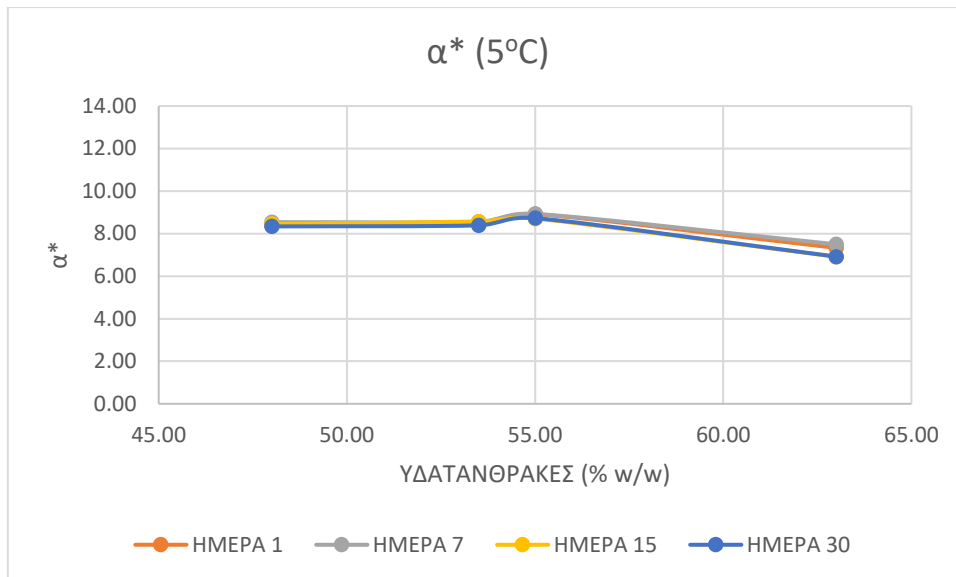
Στο σχεδιάγραμμα 3.3. στους 5°C παρατηρούμε ότι οι καμπύλες όλων των ημερών έχουν την ίδια γεωμετρία. Οι μεταβολές της φωτεινότητας οφείλονται στις μεταστάσεις των κρυστάλλων μέχρι να αποκτήσουν σταθερή μορφή και επηρεάζουν τον τρόπο με τον οποίο αντανακλάται το φως στην επιφάνεια των κρυστάλλων. Την τριακοστή

ημέρα εμφανίστηκε μεγαλύτερη φωτεινότητα για όλα τα δείγματα. Η σοκολάτα με τις φωτεινότερες ενδείξεις ανά ημέρα είναι η κουβερτούρα με 53,5% υδατάνθρακες, γλυκαντική ύλη ζάχαρη και το μικρότερο ποσοστό στερεών κακάο. Το δείγμα με 55% υδατάνθρακες και γλυκαντική ύλη ζάχαρη παρουσιάζει μικρότερη φωτεινότητα από το δείγμα με 63% υδατάνθρακες και γλυκαντική ύλη στέβια και μαλιτιόλη με παρόμοια συγκέντρωση στερεών κακάο και λίπους.



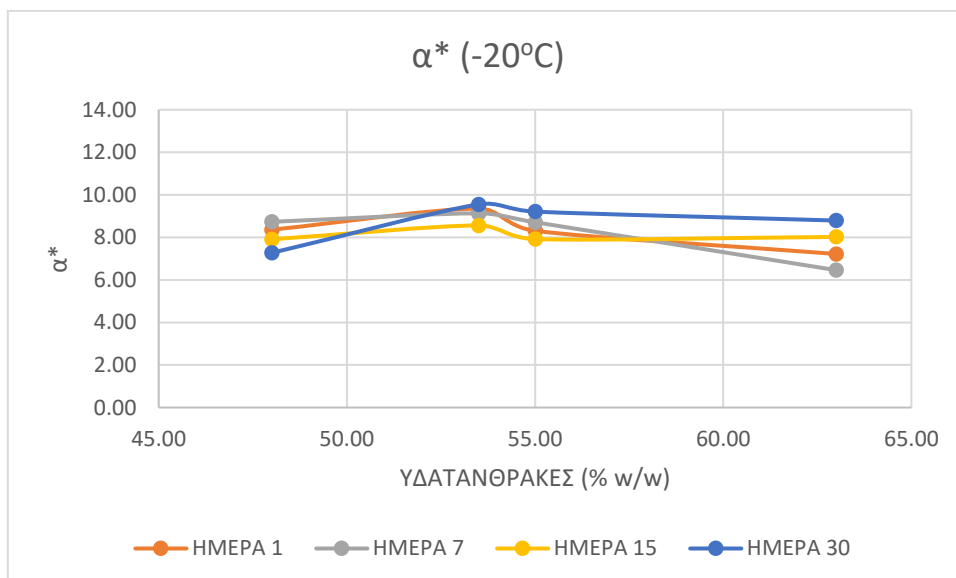
Σχεδιάγραμμα 3.4. Μετρήσεις φωτεινότητας σε δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους -20°C.

Στο σχεδιάγραμμα 3.4. οι καμπύλες ημερών στους -20°C δεν έχουν την ίδια γεωμετρία, οι τιμές φωτεινότητας για όλες τις ημέρες μέτρησης αυξήθηκαν για τα διάφορα ποσοστά υδατανθράκων σε σχέση με τα δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους 5°C. Οι μεγαλύτερες τιμές φωτεινότητας δεν παρουσιάστηκαν την τριακοστή ημέρα όπως συνέβη στους 5°C για όλα τα δείγματα σοκολάτας. Την τριακοστή ημέρα όλα τα δείγματα ανεξάρτητα από το ποσοστό και το είδος υδατανθράκων παρουσίασαν περίπου την ίδια ένδειξη φωτεινότητας που παρουσίασε το δείγμα με ποσοστό υδατανθράκων 53,5% στους 5°C.



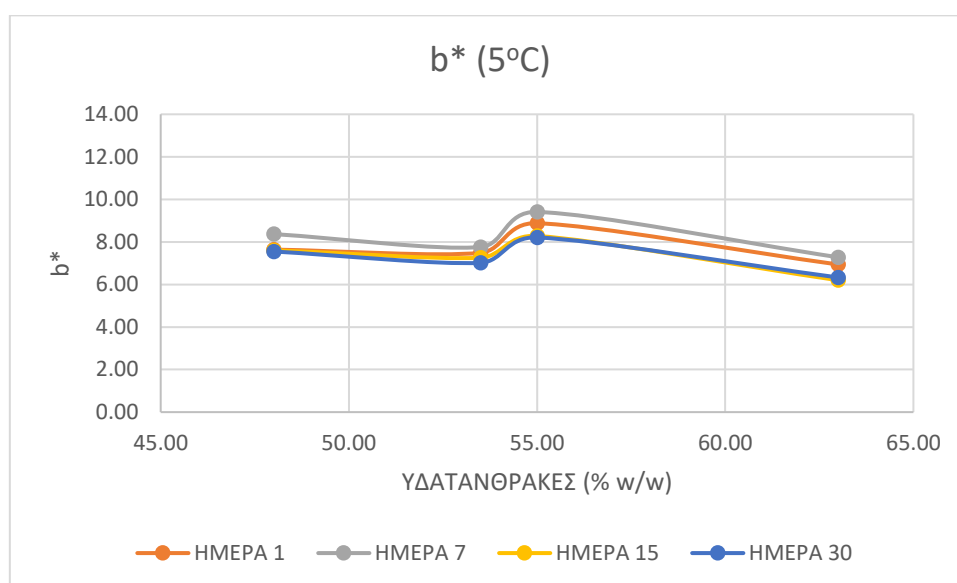
Σχεδιάγραμμα 3.5. Μετρήσεις διαβάθμισης χρώματος από πράσινο (-a*) έως κόκκινο (+a*) σε δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους 5°C.

Στο σχεδιάγραμμα 3.5. στους 5°C παρατηρείται ταύτιση στις καμπύλες ημερών. Η μικρότερη τιμή α* για όλες τις ημέρες μέτρησης παρατηρήθηκε για το δείγμα με ποσοστό υδατανθράκων 63%, με γλυκαντική ύλη μαλτιτόλη και στέβια, ενώ τα υπόλοιπα ποσοστά υδατανθράκων παρουσίασαν μεγαλύτερη α* για όλες τις ημέρες μέτρησης.



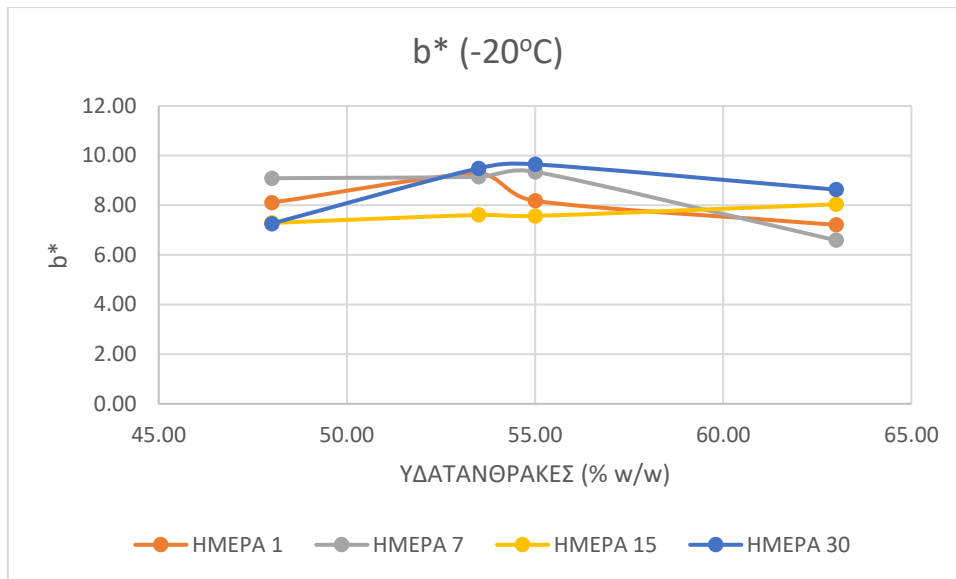
Σχεδιάγραμμα 3.6. Μετρήσεις διαβάθμισης χρώματος από πράσινο (-a*) έως κόκκινο (+a*) σε δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους -20°C.

Στους -20°C οι καμπύλες ημερών δεν ταυτίζονται μεταξύ τους. Σύμφωνα με το σχεδιάγραμμα 3.6. στους -20°C την τριακοστή ημέρα εμφανίστηκαν οι μεγαλύτερες τιμές από όλες τις καμπύλες ημερών για τα δείγματα με 53,5%, 55% και 63% ποσοστό υδατανθράκων, ενώ για το δείγμα με ποσοστό 48% με γλυκαντική ύλη μαλτιτόλη την τριακοστή ημέρα εμφανίστηκε η μικρότερη τιμή από τις υπόλοιπες ημέρες μέτρησης. Συγκριτικά με τη συντήρηση την τριακοστή ημέρα τα δείγματα που συντηρούνταν στους -20°C , εμφάνισαν μεγαλύτερη a^* εκτός για το δείγμα με 48% υδατάνθρακες όπου εμφανίστηκε πτώση.



Σχεδιάγραμμα 3.7. Μετρήσεις διαβάθμισης χρώματος από μπλέ ($-b^*$) σε κίτρινο ($+b^*$) σε δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους 5°C .

Στο σχεδιάγραμμα 3.7. στους 5°C παρατηρείται γεωμετρία στις καμπύλες ημερών για όλες τις ημέρες μέτρησης. Οι υψηλότερες τιμές εμφανίζονται την έβδομη ημέρα για όλα τα δείγματα σοκολάτας, ενώ οι χαμηλότερες τιμές την τριακοστή ημέρα. Την τριακοστή ημέρα τη μικρότερη τιμή κατέχει το δείγμα με ποσοστό υδατανθράκων 63% ενώ τη μεγαλύτερη με 55% ποσοστό υδατανθράκων και γλυκαντική ύλη ζάχαρη.



Σχεδιάγραμμα 3.8. Μετρήσεις διαβάθμισης χρώματος από μπλέ (-b*) σε κίτρινο (+b*) σε δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους -20°C.

Στο διάγραμμα 3.8. στους -20°C οι καμπύλες ημερών δεν ταυτίζονται μεταξύ τους. Την τριακοστή ημέρα εμφανίστηκαν οι μεγαλύτερες τιμές από όλες τις καμπύλες ημερών για τα δείγματα με 53,5%, 55% και 63% ποσοστό υδατανθράκων, ενώ για το δείγμα με ποσοστό 48% με γλυκαντική ύλη μαλτιτόλη την τριακοστή ημέρα εμφανίστηκε η μικρότερη τιμή από τις υπόλοιπες ημέρες μέτρησης. Συγκριτικά με τη συντήρηση την τριακοστή ημέρα τα δείγματα που συντηρούνταν στους -20°C, εμφάνισαν μεγαλύτερη b* εκτός για το δείγμα με 48% υδατάνθρακες που εμφανίστηκε πτώση. Το φαινόμενο αυτό συμπίπτει και με τις μετρήσεις της a* στους -20°C.

4. Συμπεράσματα

- Τα αποτελέσματα έδειξαν πως όλα τα είδη σοκολάτας που αποθηκεύτηκαν στους 5°C και -20°C, την τριακοστή ημέρα μέτρησης είχαν πιο σκληρές δομές ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα και το είδος των υδατανθράκων, ωστόσο όλα τα δείγματα σοκολάτας που αποθηκεύτηκαν στους -20°C την τριακοστή ημέρα εμφάνισαν πιο μαλακές δομές, σε σχέση με τα δείγματα που συντηρήθηκαν στους 5°C.
- Σοκολάτες που περιείχαν κρυσταλλική ζάχαρη στους 5°C εμφάνισαν πιο σκληρές δομές σε σχέση με το δείγμα σοκολάτας που περιείχε 63% υδατάνθρακες και γλυκαντική ύλη μαλτιτόλη και γλυκοζίτες στεβιόλης, ενώ η δύναμη που απαιτήθηκε για τη θραύση των δειγμάτων με μαλτιτόλη δεν είχε μεγάλη απόκλιση από τη δύναμη θραύσης των δειγμάτων με σουκρόζη.
- Σοκολάτες που περιέχουν κρυσταλλική ζάχαρη με ποσοστό υδατανθράκων 53,5% και 55% παρουσίασαν διαφορές στις μετρήσεις δομής και χρώματος, οι οποίες οφείλονται και στα υπόλοιπα συστατικά των δειγμάτων.
- Σοκολάτες που περιείχαν μαλτιτόλη παρουσίασαν παρόμοια σκληρότητα ανά ημέρα στους -20°C.
- Σοκολάτα με μαλτιτόλη και γλυκοζίτες στεβιόλης και μεγαλύτερο ποσοστό υδατανθράκων, αλλά παρόμοια περιεκτικότητα λιπαρών και στερεών κακάο με αυτή που περιείχε κρυσταλλική ζάχαρη εμφάνισε μεγαλύτερη φωτεινότητα στους 5°C.
- Οι μετρήσεις φωτεινότητας στους -20°C την τριακοστή ημέρα για όλες τις σοκολάτες ήταν παρόμοιες, καθώς όλες εμφάνισαν φωτεινότητα κοντά στο 25.
- Επομένως, από τα παραπάνω προκύπτει ότι το είδος και το ποσοστό των υδατανθράκων επηρεάζουν τη δομή και τη φωτεινότητα της σοκολάτας κατά την αποθήκευση στους 5°C και -20°C.
- Η φωτεινότητα και η δομή επηρεάζονται από το συνδυασμό των συστατικών της σοκολάτας (είδος και ποσοστό υδατάνθρακων, στερεά κακάο, λιπαρά).

5. Βιβλιογραφία

5.1. Ξενόγλωση Βιβλιογραφία

- Afoakwa E.O., Paterson A., Fowler M., 2007a. Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate- a review. *Trends in Foods Science & Technology*, 18(60):290-298.
- Afoakwa E.O., Paterson A., Fowler M., Vieira J., 2007b. Particle size distribution and compositional effects on textural properties and appearance of dark chocolates. *Journal of Food Engineering*, 87(2):181-190.
- Afoakwa E.O., Paterson A., Fowler M., Vieira J., 2008a. Modelling tempering behavior of dark chocolates from varying particle size distribution and fat content using response surface methodology. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 9(4):527-533.
- Afoakwa E.O., Paterson A., Fowler M., Vieira J., 2008b. Characterization of melting in dark chocolates from varying particle size and composition using differential scanning calorimetry. *Food Research International*, 41(7):751-757.
- Afoakwa E.O., Paterson A., Fowler M., Vieira J., 2008c. Influence of tempering and fat crystallization behaviours on microstructural and melting properties in dark chocolate systems. *Food Research International*, 42(1):200-209.
- Afoakwa E.O., 2010. *Chocolate Science and Technology*. Wiley- Blackwell Publisher, United Kingdom.
- Aidoo R.P., Depypere F., Afoakwa E.O., Dewettinck K., 2013. Industrial manufacture of sugar-free chocolates- Applicability of alternative sweeteners and carbohydrate polymers as raw materials in product development. *Trends in Food Science & Technology*, 32(2):84-96.
- Aidoo R.P., Afoakwa E.O., Dewettinck K., 2014. Rheological properties melting behaviours and physical quality characteristics of sugar-free chocolates processed using inulin/polydextrose bulking mixtures sweetened with stevia and thaumatin extracts. *LWT – Food Science and Technology*, 62(1):592-597.
- Aprotosoiaie A.C., Luca S.V., Miron A., 2015. Flavor Chemistry of Cocoa and Cocoa Products – An Overview. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(1):73-91.

- Beckett S.T., 1994. *The Science of Chocolate*, 2nd edition. Chapman and Hall Publisher, United Kingdom.
- Chan W., Brown J.M., Buss D., 1994. *Miscellaneous Foods: Supplement to The Composition of Foods*. RSC/MAFF Publisher, London.
- Chatsudthipong V., Muanprasat C., 2008. Stevioside and related compounds: therapeutic benefits beyond sweetness. *Pharmacol Ther.* 121(1):41-54.
- Coe S.D., Coe M.D., 1996. *The True History of Chocolate*. Thames and Hudson Publisher, New York.
- Coe S.D., Coe M.D., 2013. *The True History of Chocolate* 3rd edition. Thames and Hudson Publisher, New York.
- Collins P.M., 2005. *Dictionary of Carbohydrates*, 2nd Edition. Chapman and Hall/CRC Publisher.
- Debaste F., Kegelaers Y., Liégeois S., Amor H.B., Halloin V., 2008. Contribution to the modelling of chocolate tempering process. *Journal of Food Engineering*, 88(4):568-575.
- Dhonsi D., Stapley A.G.F., 2005. The effect of shear rate, temperature, sugar and emulsifier on the tempering of cocoa butter. *Journal of Food Engineering*, 77:936-942.
- El-Kalyoubi M., Khallaf M.F., Abdelrashid A., Mostafa E.M., 2011. Quality characteristics of chocolate – Containing some fat replacer. *Annals of Agricultural Sciences*, 56(2):89-96.
- Embuscado M.E., 2006. Polyols. In: Spillane W.J., editor, *Optimising sweet taste in foods*. Woodhead publishing Limited and CRC Press LLC.
- Ergönül P.G., Ergönül B., Seçkin A.K., 2009. Cholesterol content and fatty acid profile of chocolates mostly consumed in Turkey Contenido de colesterol y perfil de ácidos grasos de los chocolates más consumidos en Turquía. *Journal of Food*, 8(1):73-78.
- EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL DIRECTIVE 94/35/EC on sweeteners for use in foodstuffs, 1994.
- Franco R., Oñatibia-Astibia A., Martínez-Pinilla E., 2013. Health Benefits of Methylxanthines in Cacao and Chocolate. *Nutrients*, 5(10):4159–73.
- Garside J., 1987. General principles of crystallization, in *Food Structure and Behaviour*. Academic Press, London, pp. 35-49.
- Genus J.M.C., 2003. Molecules of Interest. Stevioside. *Phytochemistry*, 64:913-921.

- Glicerina V., Balestra F., Rosa M.D., Romani S., 2015. Microstructural and rheological characteristics of dark, milk and white chocolate: A comparative study. *Journal of Food Engineering*, 169:165-171.
- Goncalves E.V., Lannes S.C., 2010. Chocolate rheology. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 30(4):845-851.
- Grembecka M., 2015. Sugar alcohols-their role in the modern world of sweeteners: a review. *European Food Research and Technology*, 241(1):1-14.
- Grivetti L., Shampiro H., 2009. *Chocolate History, Culture and Heritage*. John Wiley & Sons Publishers, Hoboken, New Jersey.
- Harris M., 1968. *The Rise of Anthropological Theory: A History of Theoriew of Culture*. Thomas Y. Crowell Company Publisher, New York.
- Hartel R.W., 1999. *Chocolate: Fat Bloom During Storage. The Infuence of Structural Elements*. The Manufacturing Confectioner.
- Hartel R.W., 2001. *Crystallization in Foods*. Aspen Publisher, Gaithersburg, Maryland.
- Haylook S.J., Dodds T.M., 2009. Ingredients from Milk. In: Beckett S.T., editor, *Industrial chocolate manufacture and use*, 4th edition. Wiley - Blackwell Publisher, United Kingdom.
- Jeffery M.S., 1993. Key functional properties of sucrose in chocolate and sugar confectionery. *Food Technology*, 47(1):141-144.
- Khan I.A., Abourashed E.A., 2010. *Leung's Encyclopedia of Common Natural Ingredients - Used in Food, Drugs, And Cosmetics*. John Wiley & Sons Publisher, Hoboken, New Jersey.
- Konar N., 2012. Influence of conching temperature and some bulk sweeteners on physical and rheological properties of prebiotic milk chocolate containing inulin. *European Food Research and Technology*, 236(1):135-143.
- Krüger C., 2009. Sugar and Bulk Sweeteners. In: Beckett S.T., editor, *Industrial chocolate manufacture and use*, 4th edition. Wiley - Blackwell Publishers, United Kingdom.
- Livesey G., 2003. Health potential of polyols as sugar replacers, with emphasis on low glycaemic properties. *Nutrition Research Reviews*, 16:163-191.
- Lonchamp P., Hartel R.W., 2004. Fat bloom in chocolate and compound coatings. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 106:241–274.

- Minifie B.W., 1989. *Chocolate, Cocoa, and Confectionery. Science and Technology.* Chapman and Hall Publisher, New York.
- Mondaca R.L., Gálvez A.V., Bravo L.Z., Hen K.A., 2011. Stevia rebaudiana Bertoni, source of a high-potency natural sweetener: A comprehensive review on the biochemical, nutritional and functional aspects. *Food Chemistry*, 132(3):1121-1132.
- Myerson A.S., 2002. *Handbook of Industrial Crystallization, 2nd Edition.* Butterworth-Heinemann Publisher.
- National Nutrient Database for Standard Reference Release 28 slightly revised May, 2016. Full Report (All Nutrients) 19166, Cocoa, dry powder, unsweetened, processed with alkali. Food Group: Sweets, Common Name: Dutch cocoa.
- Palomo del Barrio E., Godin A., Daquesne M., Daranlot J., Jolly J., Alshaer W., Kouadio T., Sommier A., 2017. Characterization of different sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 159:560-569.
- Petit J., Michaux F., Jacquot C., Chávez Montes E., Dupas J., Girard V., Gianfrancesco A., Scher J., Gaiani C., 2016. Storage – induced caking of cocoa powder. *Journal of Food Engineering*, 199:42-53.
- Pimentel F.A., Nitzke J.A., Klipel C.B., Vogt de Jong E., 2009. Chocolate and red wine – A comparison between flavonoids content. *Food Chemistry*, 120(1):109-112.
- Pirouzian H.R., Peighambardoust S.H, Azadmard-Damirchi S., 2016. Sucrose- Free Milk Chocolate Sweetened with Different Bulking Agents: Effects on Physicochemical and Sensory Properties. *Biological Forum- An International Journal*, 8(2):340-349.
- Rad A.H., Delshadian z., Afefhosseini S.R., Alipour B., Jafarabadi M.A., 2012. Effect of inulin and Stevia on Some Physical Properties of Chocolate Milk. *Health Promot Perspect*, 12(1):42-47.
- Rios L.Y., Bennett R.N., Lazarus S.A., Remesy C., Scalbert A., Williamson G., 2002. Cocoa procyanidins are stable during gastric transit in humans. *American Journal of Clinical Nutrition*, 75(5):1106-1110.
- Rios R.V., Pessanha M.D.F., Almeida P.F., Viana C.L., Lannes S.C., 2014. Application of fats in some food products. *Food Science and Technology*, 34(1):3-15.

- Rodriguez Furlán L.T., Baracco Y., Lecot J., Zaritzky N., Campderrós M.E., 2016. Influence of hydrogenated oil as cocoa butter replacers in the development of sugar-free compound chocolates: Use of inulin as stabilizing agent. *Food Chemistry*, 217:637-647.
- Scapagnini G., Davinelli S., Di Renzo L., De Lorenzo A., Olarte H.H., Micali G., Cicero A.F., Gonzalez S., 2014. Cocoa Bioactive Compounds: Significance and Potential for the Maintenance of Skin Health. *Nutrients* 6(8):3202-3213.
- Shankar P., Ahuja S., Sriram K., 2013. Non-nutritive sweeteners: Review and update. *Nutrition*, 29(11-12):1293-1299.
- Schouten A., Kanters J.A., Kroon J., Looten P., Dufлот P., Mathlouthi M., 1999. A redetermination of the crystal and molecular structure of maltitol (4-O- α -D-glucopyranosyl-D-glucitol). *Carbohydrate Research* 322:298-302.
- Sivakumar M., Sakthivel M., Chen S.M. 2016. Simple synthesis of cobalt sulfide nanorods for efficient electrocatalytic oxidation of vanillin in food samples. *Journal of Colloid and Interface Science*, 490:719-726.
- Suzuki R.M., Montanher P.F., Visentainer J.V., Souza N.E., 2011. Proximate composition and quantification of fatty acids in five major Brazilian chocolate brands. *Food Science and Technology*, 31(2):541-546.
- Svanberg L., Ahrné L., Lorén N., Windhab E., 2010. Effect of sugar, cocoa particles and lecithin on cocoa butter crystallization in seeded and non-seeded chocolate model systems. *Journal of Food Engineering*, 104:70-80.
- Svanberg L., Ahrné L., Lorén N., Windhab E., 2011. Effect of pre-crystallization process and solid particle addition on cocoa butter crystallization and resulting microstructure in chocolate model systems. 11th International Congress on Engineering and Food, Athens, Greece, pp 1910-1917.
- Svanberg L., Ahrné L., Lorén N., Windhab E., 2012. Impact of pre-crystallization process on structure and product properties in dark chocolate. *Journal of Food Engineering*, 114(1):90-98.
- Tisoncik M., 2013. Chocolate Fat Bloom. Fat bloom is inevitable, but once you understand the fundamentals you can prevent it from occurring prior the end of shelf life. *The Manufacturing Confectioner*. Presented at the AACT National Technical Seminar.
- Trognitz B., Cros E., Assemat S., Davrieux F., Forestier-Chiron N., Ayestas E., Kuant A., Scheldeman X., Hermann M., 2013. Diversity of Cacao Trees in Walala,

Nicaragua: Associations between Genotype Spectra, Product Quality and Yield Potential.

- Vahedi H., Mousazadeh M., 2016. The effect Of Using Stevia And Agave Nectar as a Substitute For Sucrose On Physical, Chemical, Rheological, And Sensory Properties Of Dark Chocolate. *Der Pharmacia Lettre*, 8(15):194-201.
- Van Nostrand's, 2006. Scientific Encyclopedia, 10th ed. In: Considine G.D., Kulik P.H., editors. John Wiley and Sons Publisher.
- Verna R., 2013. The history and science of chocolate. *Malaysian J Pathol* 35(2):111-121.
- Yuantong Z., Braum P., Windhab E.J., 2002. Tempering- Continuous precrystallization of chocolate with seed cocoa butter crystal suspension. *The Manufacturing Confectioner*.
- Ziegleder G., 2009. Flavour Development in Cocoa and Chocolate. In: Beckett S.T., editor, *Industrial chocolate manufacture and use*, 4th edition. Wiley - Blackwell Publisher, United Kingdom.

5.2. Ελληνική Βιβλιογραφία

ΕΦΗΜΕΡΙΣ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ, Τεύχος Δεύτερο, 1987. Υπουργικές αποφάσεις και εγκρίσεις. Κώδικας Τροφίμων, Ποτών και Αντικειμένων Κοινής Χρήσης.