

Utvärdering av Raman- och IR-spektroskopi, differentiell
svepkalorimetri och dielektrisk spektroskopi för materialstudier
på choklad

Oskar Allerbo, allerbo@student.chalmers.se
Christoffer Bäckvall, backvall@student.chalmers.se
Johan Hillergren, hillergr@student.chalmers.se
Bruno Lindberg, brunol@student.chalmers.se

21 maj 2008

Sammanfattning

Även om mat är väldigt komplext kan det klassificeras som ett mjukt material och därmed undersökas med metoder och utrustning från detta område. Denna studie utvärderar fyra experimentella metoders användningsmöjligheter för att studera struktur och egenskaper hos choklad. Metoderna är Ramanspektroskopi, IR-spektroskopi, differentiell svepkalorimetri och dielektrisk spektroskopi.

Kommersiell mörk, vit och mjölkchoklad, åldrad choklad och enskilda komponenter har undersökts för att bilda en bas för utvärdering av metodernas användbarhet.

Raman- och IR-spektroskopi kan användas till att identifiera komponenter och eventuellt detektera fettblomning genom studier av bindningar. Differentiell svepkalorimetri kan användas till undersökning av smältning- och kristallisationsprocesser. Dielektrisk spektroskopi kan användas till att följa relaxationsprocesser och bestämma de karakteristiska frekvenserna hos dessa.

Samtliga metoder kan vara användbara i framtida forskning, men ytterligare utveckling krävs för framför allt Raman-, IR- och dielektrisk spektroskopi innan dessa kan ge betydande bidrag inom området.

Abstract

Although food is very complex it can be classified as a soft matter, making experiments with methods and equipment from this field applicable. This study evaluates the benefits of four experimental methods, traditionally used in soft matter physics, in studies of the structure and properties of chocolate. The methods are Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry and dielectric spectroscopy.

Commercial dark, white and milk chocolate, aged chocolate and single components have been examined to provide a basis for evaluation of the usefulness of the methods.

Raman and infrared spectroscopy can be used to identify components and possibly detect fat bloom through studies of chemical bindings. Differential scanning calorimetry can be used to study melting and crystallisation processes. Dielectric spectroscopy can be used to follow relaxation processes and determine their characteristic frequencies.

All methods can be useful in future research, but further development is needed especially in Raman, infrared and dielectric spectroscopy before they can make significant contributions within the field.

Innehåll

1	Introduktion	1
2	Choklad	1
3	Undersökta choklader och komponenter	2
4	De experimentella metoderna och resultaten	3
4.1	Ramanspektroskopi	3
4.1.1	Resultat och diskussion av Ramanspektroskopimätningarna	4
4.2	IR-spektroskopi	8
4.2.1	Resultat och diskussion av IR-spektroskopimätningarna	8
4.3	Differentiell svepkalorimetri	10
4.3.1	Resultat och diskussion av DSC-mätningarna	10
4.4	Dielektrisk spektroskopi	14
4.4.1	Resultat och diskussion av de dielektriska mätningarna	15
5	Slutsats	20

1 Introduktion

Mat är en så naturlig del av vår vardag att dess egenskaper tas för givet och sällan analyseras. När mjölk surnar tänker vi bara att den är gammal, inte på att mjölksockeret omvandlats till mjölksyra. Den forskning som har funnits har också varit inriktad på att lösa avgränsade problem, som att mjölk blir sur, men på senare tid har insikten kommit att matvaror kan kategoriseras in i redan existerande forskningsområden. Exempelvis kan flertalet matvaror klassificeras som mjuka material, för en mer detaljerad redogörelse om detta se [1], och därmed undersökas med metoder och utrustning som redan finns etablerade inom denna växande forskningsgren.

Ett exempel på detta är The Swedish Chocolate Research Center, SweChoc, ett forskningscentrum drivet av Institutet för Livsmedel och Bioteknik, SIK, och Ytkemiska Institutet, YKI, och med ett flertal stora chokladtillverkare som medlemmar. Liksom alla stora industrier har även chokladindustrin vissa problem att komma tillrätta med. Tillverkningsproceduren är empiriskt framtagen och då den ej är teoretiskt underbyggd är det svårt att förutse hur resultatet påverkas av förändringar i procedur och omgivning. Det är inte heller fullt klarlagt hur de olika ingredienserna samverkar i chokladen. Dessutom är kakaofett, en av huvudingredienserna, ett svårhanterligt material då det kan förekomma i flera olika kristallina faser, varav endast en ger god choklad. Denna fas är tyvärr metastabil och övergår med tiden till en stabil, icke önskvärd fas.

SweChocs mål är bland andra att förbättra tillverkningsproceduren, förstå ingrediensernas roll i chokladens struktur och minska fettblomning, ett fenomen som ger chokladen såväl flottig smak som oaptitligt utseende [2]. På Chalmers Tekniska Högskola bedrivs redan forskning på mjuka material och såväl kunskap som utrustning finns. Ingen har dock utrett om dessa resurser skulle kunna utnyttjas inom chokladforskningen.

Syftet med detta kandidatarbete har varit att, med hjälp av den utrustning som finns på avdelningen för Kondenserade Materiers Fysik, KMF, utvärdera användbarheten hos vibrationsspektroskopi, svepkalorimetri och dielektrisk spektroskopi för att studera olika egenskaper hos choklad.

Tillvägagångssättet har i huvudsak varit experimentellt. Med de olika metoderna har mätningar utförts på olika typer av choklad och chokladkomponenter. Jämförelser har gjorts mellan mätningar på vit, mjölk- och mörk choklad samt på färsk och åldrad choklad för att kunna dra slutsatser om metodernas användbarhet inom framtida chokladforskning.

2 Choklad

Choklad består i huvudsak av kakaomassa, kakaofett, socker (sackaros) och eventuellt mjölkpulver. Kakaomassa är malda kakaoböner och består till ungefär lika delar av kakaofett och kakaopulver. Kakaopulvret är de torra delar man erhåller när kakaofettet pressas ur kakaomassan och innehåller bland annat proteiner och nitrater. Mjölkpulver består främst av mjölksocker och mjölkfett. När man tillverkar choklad smälter man kakaofett och blandar det med socker och eventuellt kakaomassa och/eller mjölkpulver, sedan kyls fettet ner så att blandningen stelnar till choklad.[3] Såväl detaljerna i tillverkningsproceduren som ingrediensernas exakta proportioner är väl bevarade företagshemligheter, men tabell 1 visar ungefärlig sammansättning hos de tre huvudtyperna av choklad.

Tabell 1: Typisk sammansättning av olika chokladtyper i procent, avrundat till jämna multipler av fem.[4]

Ingrediens	Mörk choklad	Mjölchoklad	Vit choklad
Kakaopulver	20	5	-
Kakaofett	30	25	20
Mjölkpulver	-	20	30
Socker	50	50	50

Utöver halterna av de olika ingredienserna finns många andra aspekter att ta i beaktande när ingredienserna kombineras. Allt fett i choklad är inte i fast form, det finns flytande och fasta regioner uppblandat med sockerkristaller och proteiner från kakaopulvret. När chokladen smälter i munnen blir den en blandning av flytande fett och små partiklar. Partikelstorleken kommer att påverka viskositeten;

mindre partiklar gör blandningen mer lättflytande, men om partiklarna är tillräckligt små blir deras sammanlagda area så stor att fettets inte kan täcka upp den, och blandningen blir trögare igen. Viskositeten påverkar i sin tur smakupplevelsen eftersom den styr vilka delar av tungan som nås av den smälta chokladen. Det här är bara ett exempel på hur komplext materialet är. På olika sätt påverkar nästan alla faktorer i chokladens sammansättning och struktur smakupplevelsen.[5]

En av de viktigaste faktorerna är kakaofettets egenskaper. Kakaofett kan existera i sex olika kristallina faser med olika smältpunkt, hårdhet och stabilitet. Dessa är numrerade I till VI efter ökande smältpunkt och återfinns i tabell 2. Ur konsumentsynpunkt eftertraktas en fas som smälter i munnen men inte i rumstemperatur eller i handen, samt är så hård att den inte faller sönder vid hantering men så mjuk att den går att bryta till ätstorlek med händerna. Det har visat sig att endast fas V uppfyller dessa villkor. Samtliga lägre faser är tyvärr metastabila och övergår spontant till högre faser, vilket innebär att till slut uppnås fas VI som är stabil. Däremot är dess smältpunkt för hög för att chokladen lätt ska smälta i munnen, så man känner inte lika mycket av smaken och blir tvungen att tugga sönder chokladen. Detta försvåras dessutom av att fas VI är hårdare än fas V. För choklad av hög kvalitet tar denna övergång flera månader, men yttre omständigheter som temperaturförändringar kan korta ner tiden dramatiskt. Fasernas instabilitet är ett problem inom både tillverkning och lagring då det är omständligt både att kristallisera och bevara kakaofettet i fas V.[6]

Såväl vilka faser smält kakaofett kristalliseras i som kristallernas storlek beror på nedkylningsproceduren. Det är eftersträvarvärt att kristallerna blir så små som möjligt, eftersom stora kristaller ger chokladen en flottig smak. De stora kristaller tenderar att diffundera till chokladens yta så att den får ett oaptiligt utseende. Detta fenomen kallas fettblomning.[6]

Fettblomning uppstår ofta snabbare på choklad med exempelvis nötfyllning, eftersom olika fetter i nöten diffunderar ut i chokladen och blandar sig med kakaofettet. En blandning av olika fetter leder dessutom till en lägre smältpunkt, vilket till exempel innebär att mjölkchoklad har lägre smältpunkt än mörk choklad, då mjölkchoklad innehåller mjölkfett.[5]

Tabell 2: Kakaofettets sex faser och deras smältpunkter.[6]

Fas	Smältpunkt [°C]
I	17.3
II	23.3
III	25.5
IV	27.3
V	33.8
VI	36.3

3 Undersökta choklader och komponenter

För att utvärdera metoderna har mätningar utförts på ett antal olika choklader och chokladkomponenter. För att få en choklad med hög andel kakaofett i fas V, rätt proportioner mellan ingredienserna och lagom partikelstorlek har vi använt kommersiell choklad av märket Green & Black's. För att täcka upp de vanligaste proportionerna mellan ingredienser har vi använt mörk, mjölk- och vit choklad av märket.

Fettblommad choklad har införskaffats genom insamling av åldrade choklader, tyvärr med okänd ålder och förvaringshistoria, av märkena Fazer och Prestige of Belgium. Samtliga fettblommade prover har varit så gamla att fettblomningen har kunnat ses med blotta ögat. För att kunna utföra jämförelser mellan färsk och fettblommad choklad med samma recept införskaffades också en färsk choklad av märket Fazer.

För att kunna jämföra med choklad utan kakaofett användes choklad av märket Shlomo. I Shlomo har kakaofettet ersatts av härdat vegetabiliskt fett. Bytet medför att smältpunkten ändras, vilket har en stark inverkan på smakupplevelsen. Chokladerna återfinns i tabell 3.

För att kunna bättre kunna analysera resultaten gjordes referensmätningar på chokladens beståndsdelar. Som referenser användes kakaofett, kakaopulver, mjölkfett, mjölkpulver och socker. Referensproven återfinns i tabell 4.

Tabell 3: De olika chokladerna som mätningar har utförts på.

Chokladtyp	Kakaofettets tillstånd	Märke
Mörk choklad	Färskt	Green & Black's
Mjölchoklad	Färskt	Green & Black's
Vit choklad	Färskt	Green & Black's
Mjölchoklad	Färskt	Fazer
Mjölchoklad	Fettblommat	Fazer
Mörk choklad	Fettblommat	Prestige of Belgium
Choklad med härdad vegetabiliskt fett	-	Shlomo

Tabell 4: De olika referensprover som mätningar har utförts på.

Referens	Tillverkare
Kakaofett	Chokladfabriken
Kakaopulver	Chokladfabriken
Mjölkfett	SweChoc
Mjölkpulver	Semper
Socket	Dansukker

4 De experimentella metoderna och resultaten

Fyra olika mätmetoder har studerats: Ramanspektroskopi, IR-spektroskopi, differentiell svepkalorimetri och dielektrisk spektroskopi. Metoderna skiljer sig ganska mycket i användningsområde och bakomliggande teori. Vi har testat att använda de fyra metoderna på dels olika chokladsorter, dels enskilda komponenter för att utvärdera om de i framtiden skulle kunna användas till att öka förståelsen för chokladens materialegenskaper.

4.1 Ramanspektroskopi

Ramanspektroskopi ger ett vibrationspektrum ur vilket information om bindningar och strukturer i molekyler kan fås.

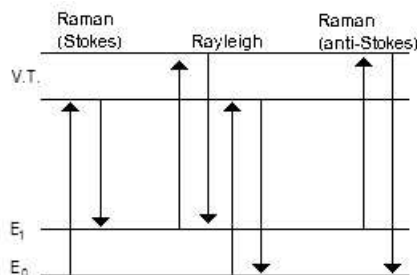
Ljus som träffar ett material kan antingen absorberas eller spridas. Nästan allt ljus sprids elastiskt genom att systemet exciteras till virtuella tillstånd och därefter omgående återgår till sitt grundtillstånd, varvid det avger ljus med samma energi som det ljus som exciterade det. Det finns också en liten chans att ljuset sprids inelastiskt. När systemet faller tillbaka kan det lägga sig på någon vibrationsnivå över det ursprungliga tillståndet och då avge ljus med mindre energi än det ljus som exciterade det, detta kallas Stokes-spridning. Alternativt kan systemet ligga på en exciterad vibrationsnivå när det träffas av ljuset. Om det då exciteras och sedan faller tillbaka till grundtillståndet avges ljus med en högre energi än det infallande. Detta kallas anti-Stokes-spridning.[7] För illustration av fenomenen, se figur 1.

Det inelastiskt spridda ljuset kommer alltså ha en frekvens som skiljer sig från det infallande ljuset och Ramanspektroskopi bygger på att man betraktar frekvensen hos inelastiskt spritt ljus och på så sätt erhåller information om vibrationsnivåer hos de molekyler som undersöks.[7]

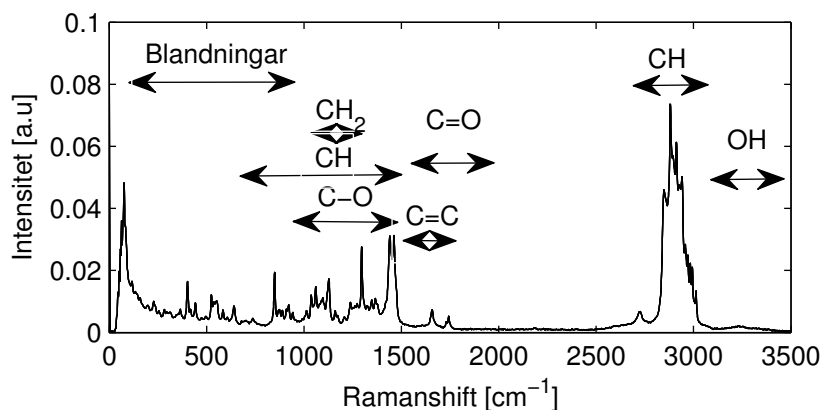
Det inelastiskt spridda ljuset är svagt jämfört med den ljuskälla som belyser provet; om ljuskällan innehåller många frekvenser kan det elastiskt spridda ljuset dränka det inelastiskt spridda ljuset. För att undvika detta behövs det en ljuskälla som är både stark och monokromatisk, därför används en laser.[7]

Luminiscens är ett fenomen som förekommer vid Ramanspektroskopi och uppkommer till följd av deexcitationer av molekyler som absorberat det inkommande ljuset [8]. Den luminiscenta strålningen kan ge en förhöjd intensitet i ett brett frekvensintervall och kan försvåra analysen av spektrumet genom att de band som finns blir mer otydliga samt att vissa band dränks helt.

Samma bindning kan ge upphov till flera band beroende på hur den vibrerar. I figur 2 visas var olika typer av bindningar vanligtvis förekommer [9].



Figur 1: Energinivådiagram för molekyler vid de tre ljusspridningstyperna. I mitten elastisk Rayleighspridning och på dess båda sidor ses inelastisk Ramanspridning. V.T. står för virtuella tillstånd.



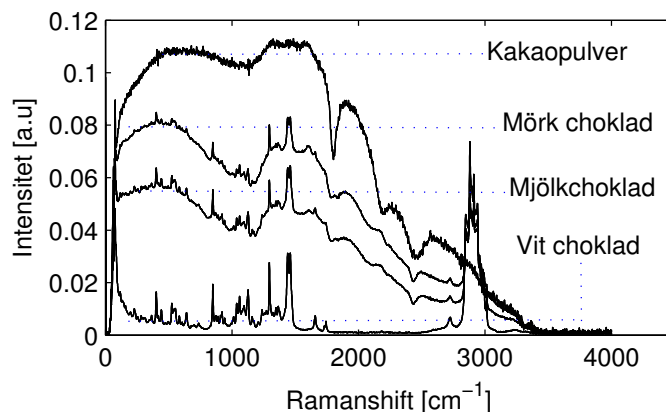
Figur 2: Bilden visar vilka typer av bindningar som generellt ger upphov till olika band i vibrationspektrumet.

En FT Bruker IFS66 spektrometer har använts med en FRA106FT-Ramanmodul som gör att den går att använda till både IR- och Ramanspektroskopiska mätningar. Den är utrustad med en Nd:YAG laser som har våglängden 1064 nm. Denna i sammanhanget långa våglängd används då den ger upphov till mindre luminiscens, men detta fås till priset av en svagare signal som leder till att längre tid krävs vid mätning.[8]

Då problem med att chokladen smält förekommit har relativt låga effekter, mellan 0,03 och 0,13 W, använts. Erhållna Ramanspektrum är medelvärdesbildningar av svep uppsamlade under sex till åtta timmar.

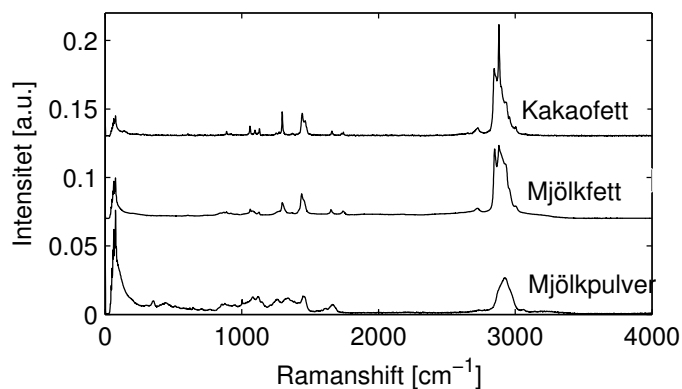
4.1.1 Resultat och diskussion av Ramanspektroskopimätningarna

I figur 3 har Ramanspektrum från kakaopulver, mjölk-, mörk och vit choklad jämförts. Dessa prover har valts för att visa problemet med luminiscens från kakao och dess förekomst i olika typer av choklad. I dessa spektrum syns tydligt hur mängden kakao återspeglas i luminiscensen och hur luminiscensen har en återkommande struktur. Det kan även ses att luminiscensen dränker band och gör det svårare att identifiera enskilda band i den mörka chokladen och mjölkchokladen. De band som syns tydligt i den mörka chokladen och mjölkchokladen återfinns också i den vita chokladen. Då luminiscensen i den vita chokladen i jämförelse med de andra chokladtyperna nästan är obefintlig kan band från olika beståndsdelar lättare studeras i denna. Det kan noteras att i bandet vid cirka 1700 cm^{-1} syns en tydlig minskning av intensiteten för kakaopulvret som inte förekommer i varken den mörka chokladen eller mjölkchokladen. I detta område ligger vibrationer från C=O- och C=C-bindningar, två bindningar som är vanliga i kakaofett. Intensitetsminskningen skulle kunna bero på att kakaopulvret endast innehåller små mängder kakaofett.



Figur 3: Uppifrån Ramanspektrum för kakaopulver, Green & Black's mörka choklad, Green & Black's mjölchoklad och Green & Black's vita choklad.

I figur 3 syns tydligt vilket problem luminiscens kan vara då enskilda band ska studeras i mörk choklad och mjölchoklad. Man bör dock kunna avgöra vilket av två chokladprover som innehåller mest kakao genom att studera luminiscensens intensitet. Den mörka chokladen, som innehåller mest kakaopulver, har luminiscens med högst intensitet, följt av mjölchoklad och lägst luminiscens har vit choklad som inte innehåller något kakaopulver.

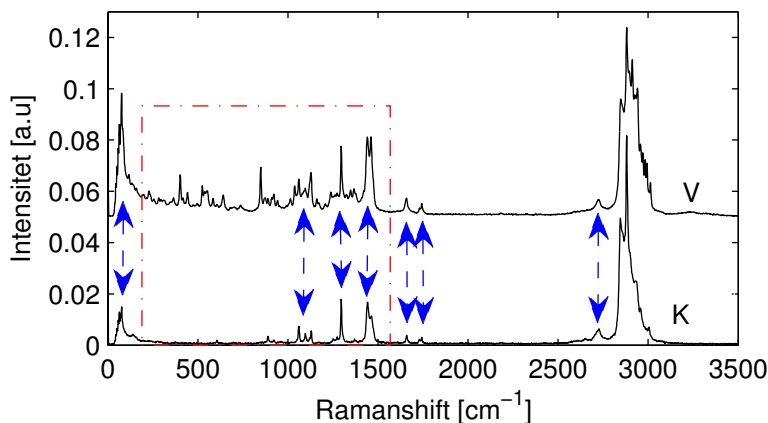


Figur 4: Uppifrån Ramanspektrum för kakaofett, mjölkfett och mjölkpulver. För att skilja graferna åt har de translaterats i höjddled.

I figur 4 syns hur alla band i mjölkfettet återfinns i kakaofettet, vilket förklaras av att de vanligaste fettstyrorna i mjölkfett är samma som de i kakaofett [5]. Man ser dock hur kakaofettet urskiljer sig vid trippelbandet vid 1100 cm^{-1} och vid CH-bandet vid 2900 cm^{-1} . Det syns också hur luminiscens gör mjölkpulvrets band diffusa.

Då Ramanspektrumen för kakaofett och mjölkfett är så lika är det lätt att förstå hur mjölkfettet, som inte har några unika band, lätt döljs i ett spektrum där båda förekommer. Även mjölkpulvret kommer vara svårt att urskilja i mjölchoklad och mörk choklad då luminiscensen är så mycket högre för kakaopulver än för mjölkpulver och då mjölkpulvrets band är otydliga och förekommer nära många av kakaofettets band.

För att titta på chokladens beståndsdelar har den vita chokladens Ramanspektrum valts då det, vilket syns i figur 3, är minst utsatt för luminiscens. I figur 5 jämförs vit choklad och kakaofett i syfte att identifiera vilka band i den vita chokladen som kommer från kakaofettet. Här syns tydligt att flera band med relativt hög intensitet har sitt ursprung i kakaofettet. Kakaofettets förekomst är således lätt att identifiera i den vita chokladens spektrum. Det syns också att det i intervallet mellan 0 och 1600 cm^{-1} förekommer många band som inte återfinns i kakaofettets spektrum.

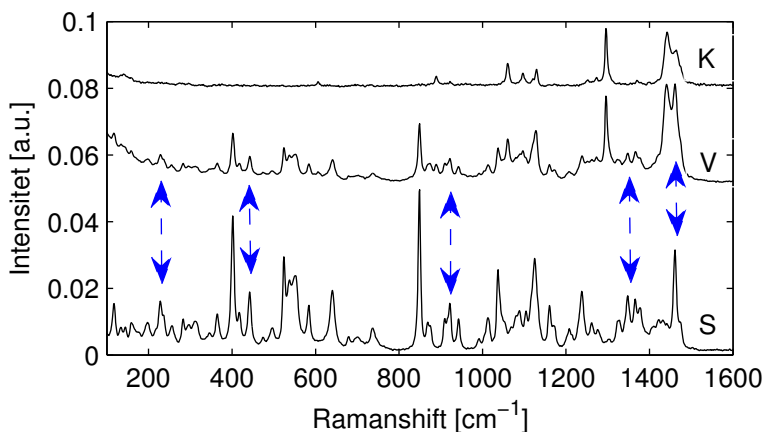


Figur 5: Jämförelse av Ramanspektrum för Green & Black's vita choklad (V) överst och för kakaofett (K). Dubbelpilar visar de band i vit choklad som har sitt ursprung i kakaofett. Banden i intervallet kring 2900 cm^{-1} har dock inte markerats. Den vita chokladens spektrum har translaterats uppåt för att kunna skiljas från kakaofettets. Banden i intervallet mellan 100 och 1550 cm^{-1} är inrutade då de innehåller flera band som inte finns i kakaofettets spektrum. Detta intervall kommer studeras närmre i figur 6.

Då socker är den största komponenten i choklad, se tabell 1, är det rimligt att misstänka att de band som inte förekommer i kakaofettet härstammar från sockret.

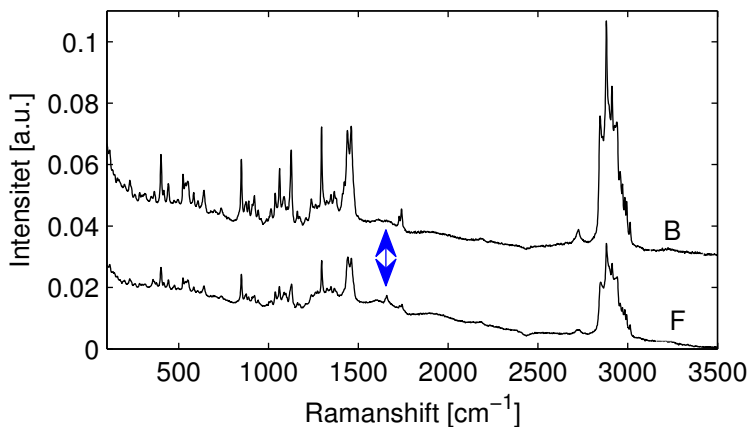
I figur 6, som är en förstoring av intervallet 100 till 1600 cm^{-1} från figur 5, jämförs vit choklad med socker och kakaofett för att se vilka band i den vita chokladens spektrum som kommer dessa komponenter. I dessa spektrum syns hur sockrets samtliga band återfinns hos den vita chokladen. De band i den vita chokladens spektrum som inte förekommer i sockrets återfinns i kakaofettets.

Att alla band som förekommer i den vita chokladens Ramanspektrum återfinns i antingen kakaofettets eller sockrets tyder på att andra ingredienser i chokladen som förekommer i lägre halter inte går att urskilja eller är mycket svåra att urskilja. Om man tittar i figur 3 på vit choklad syns en liten luminiscens som påminner om den luminiscens mjölkpulver ger upphov till i figur 4. Detta är dock inte möjligt att urskilja i mjölkchokladens spektrum då kakaofettets luminiscens är så mycket större. Därför kan mjölkpulvers närvaro identifieras endast i choklad där kakaopulver inte förekommer.



Figur 6: Förstoring av intervallet 100 till 1550 cm^{-1} från figur 5. Uppifrån visas Ramanspektrumen för kakaofett (K), Green & Black's vita choklad (V) och socker (S) i intervallet 100 till 1550 cm^{-1} . Spektrumet för kakaofettet och den vita chokladens har translaterats uppåt. Dubbelpilar visar några av de band som återfinns både i sockrets och den vita chokladens spektrum.

För att undersöka om metoden kan upptäcka fettblomning har Ramanspektrumen för ett prov med färsk Fazer mjölkchoklad och ett prov med blommad Fazer mjölkchoklad jämförts. Fazer var ett lämpligt prov då de inte ändrat sitt recept på mjölkchoklad sedan 1922 [10]. Detta är viktigt då vi kan utesluta att förändringar i spektrumet kommer från förändringar i receptet. I figur 7 syns en tydlig skillnad mellan den blommade och den färska chokladens spektrum vid 1660 cm^{-1} . Här finns ett band, motsvarande en $\text{C}=\text{C}$ -bindning [9], som bara förekommer i den färska chokladens.



Figur 7: Överst visas Ramanspektrumet för blommad Fazer mjölkchoklad (B) och nederst det för färsk Fazer mjölkchoklad (F). Den blommade chokladens spektrum är translaterat i höjdlid.

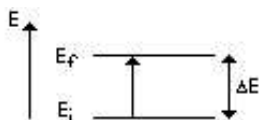
Om avsaknaden av $\text{C}=\text{C}$ -bandet i den blommade chokladen beror på blomningen eller att enzymer brutit ner fettsyrorna är svårt att säga men den borde ha sitt ursprung i antingen kakaofettet eller mjölkfettet. Resultatet antyder dock att Ramanspektroskopi kan användas att studera hur de kemiska bindningarna i choklad förändras över tiden, under olika förutsättningar. Detta kan vara viktigt då det skulle kunna vara möjligt att förhindra dessa förändringar genom tillsatser i chokladen.

4.2 IR-spektroskopi

Då ett material bestrålas med ljus ur det infraröda området kommer ljuset att absorberas vid vissa bestämda våglängder. Absorptionen sker genom att molekyler exciteras till högre kvantifierade vibrations- och rotationstillstånd, för illustration se figur 8. En foton kommer absorberas då dess energi är lika stor som avståndet mellan två energitillstånd. Detta benämns som Bohrs frekvensvillkor [11]:

$$h\nu = \Delta E. \quad (1)$$

Vi har endast studerat absorption till följd av excitationer mellan vibrationstillstånd. I en IR-spektrometer ger detta upphov till ett absorptionsspektrum, vilket ger information om bindningstyper och strukturer hos molekyler i det material som studeras.



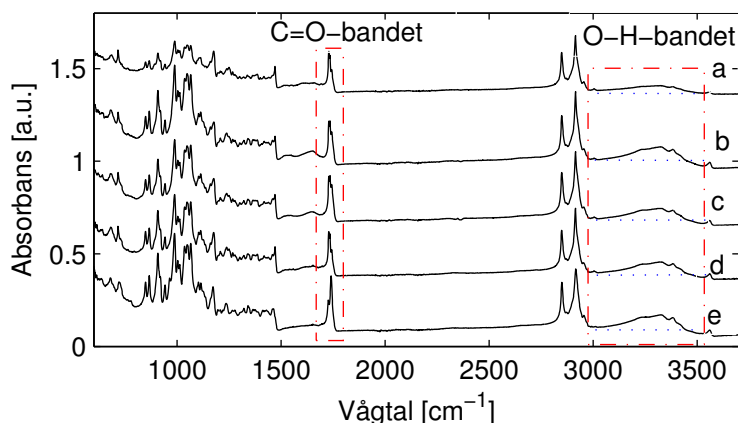
Figur 8: Energinivådiagram som illustrerar IR-absorption.

Den IR-spektrometer som använts är en Bruker IFS66 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer). Då choklad har en väldigt hög absorptions användes reflektionsspektroskopi. Detta är en metod där provets yta studeras, därför skars lämpligt prov ut med skalpell och placerades i en Golden Gate ATR (Attenuated Total Reflection) från Specac som i sin tur placerades i spektrometern.

4.2.1 Resultat och diskussion av IR-spektroskopimätningarna

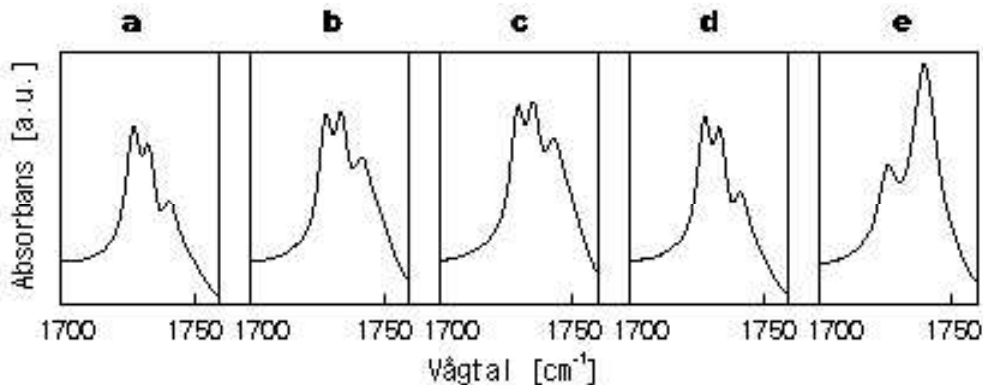
Figur 9 jämför IR-spektrum för fem olika typer av choklad. Banden mellan 0 och 1500 cm^{-1} samt mellan 2500 och 3000 cm^{-1} liknar varandra och återfinns i alla spektrum. De band som skiljer sig mest är C=O-bandet mellan 1700 och 1800 cm^{-1} och OH-bandet mellan 3000 och 3600 cm^{-1} . I OH-bandet syns hur den mörka chokladen har en lägre absorptions än övriga. Då skillnaden i C=O-bandet är svårare att se kommer detta band studeras närmare i figur 10.

Skillnaden i absorptions i OH-bandet borde ha sitt ursprung i att den mörka chokladen saknar mjölksocker som innehåller flera OH-grupper och som finns i både mjölkchoklad och vit choklad.



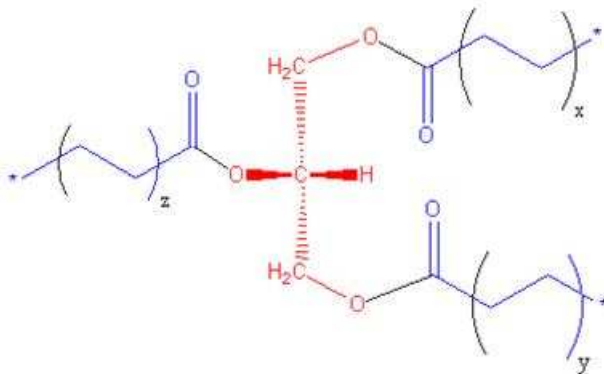
Figur 9: Uppifrån IR-spektrum för Green & Black's mörka choklad (a), Green & Black's mjölkchoklad (b), Green & Black's vita choklad (c), blommad mörk choklad från Prestige of Belgium (d) och choklad av härdat vegetabiliskt fett från Shlomo (e). Alla spektrum utom Shlomos har translaterats i höjded.

Alla fetter utgörs av triglycerider som är glycerolgrupper, se figur 11, på vilka det sitter tre stycken fettsyror, som inte behöver vara identiska. Fettsyrorna binds till glycerolgruppen med en esterbindning, som innehåller en C=O-bindning [5] vars band kan ses i intervallet 1700 till 1750 cm^{-1} [9]. I figur 10 syns hur de fyra första provernas C=O-band liknar varandra med några små skillnader medan det femte, som kommer från Shlomo, skiljer sig mycket. I Shlomos spektrum finns bara två band och dessa befinner sig vid 1727 och 1740 cm^{-1} medan de andra spektrummen har tre band som befinner sig vid 1730, 1735 och 1745 cm^{-1} .



Figur 10: Banden i intervallet 1700 till 1800 cm^{-1} för fem olika choklader. Från vänster mörk choklad från Green & Black's (a), mjölkchoklad från Green & Black's (b), vit choklad från Green & Black's (c), blommad mörk choklad från Prestige of Belgium (d) och choklad av härdat vegetabiliskt fett från Shlomo (e).

Att det bara syns två band för Shlomo i figur 10 skulle kunna tyda på att det härdade vegetabiliska fettet i Shlomo består av en triglycerid med tre likadana fettsyror. I figur 11 syns en glycerolgrupp där x- och y-grenarna, som borde ha identiska vibrationer då de sitter identiskt bundna via en syreatom och en CH_2 -grupp till den centrala kolatomen, skulle kunna motsvara det höga bandet vid 1740 cm^{-1} , medan z-grenen, som är direkt bunden via en syreatom till den centrala kolatomen, skulle kunna motsvara det lägre bandet vid 1727 cm^{-1} . Om skillnader i fettsyrorna kan påverka C=O-bindningens vibrationer skulle det kunna vara anledningen till att de fyra första proverna har tre band. Då vegetabiliskt härdat fett är framställt i fabrik verkar det rimligt att innehåller likadana fettkedjor. Enligt livsmedelsverket är så kallade transfetter, som är en produkt i härdningsprocessen av vegetabiliska fetter, hälsosådliga [12]. Bandet vid 1750 cm^{-1} skulle indirekt kunna användas i syfte att kontrollera om chokladen innehåller transfetter, då ett dubbelband skulle kunna tyda på förekomst av härdade fetter som i sin tur kan tyda på förekomsten av transfetter.

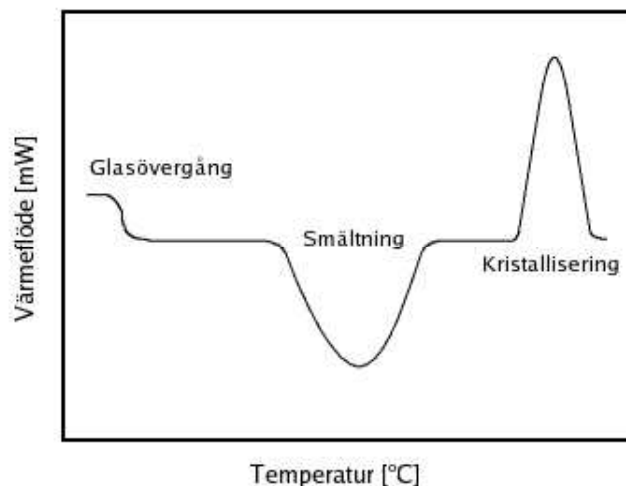


Figur 11: Glycerolgrupp.[13]

4.3 Differentiell svepkalorimetri

Differentiell svepkalorimetri, DSC, ger resultat som är ganska enkla att tyda. Det är lätt att följa smältning och bildning av faser, två förlopp som båda är relevanta vid undersökning av choklad.

Metoden studerar värmeflöden under temperaturförändringar. Värmen som behövs för att ändra temperaturen hos ett prov jämförs med värmen som behövs för att ändra temperaturen lika mycket hos ett referensprov. Referensprovet väljs så att det har ett linjärt beroende mellan värmeflöde och temperaturökning i temperaturintervallet som ska undersökas. När det undersökta provet genomgår processer så att förhållandet mellan värmeflöde och temperaturförändring inte blir linjärt syns detta i differensen mellan värmeflödet till det undersökta och referensprovet. Denna skillnad plottas oftast som en graf med värmeflöde mot temperatur.[14]



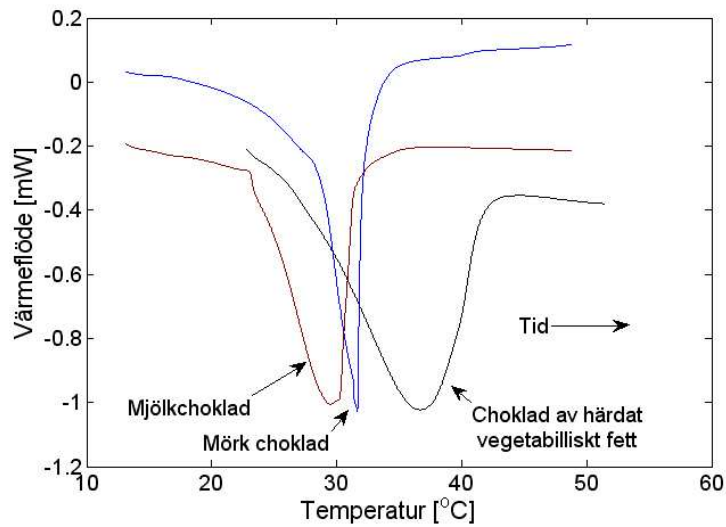
Figur 12: Schematiskt utseende hos några processer som kan följas med DSC. Negativt värmeflöde motsvarar endoterma processer och positivt värmeflöde motsvarar exoterma processer.

De processer som vi har studerat är främst smältning och kristallisering. När ett material smälter övergår det till ett mer energirikt tillstånd, denna energi kommer från värme som flödar in i materialet. Processer som tar upp värme kallas endoterma. När ett material kristalliseras övergår det istället till ett mindre energirikt tillstånd och överskottsenergin kommer ut i form av värme. Processer som avger värme kallas exoterma. Både smältning och kristallisering kan kännas igen på att värmeflödet ökar till en topp, men det går att se skillnad på dem genom att den ena är vänd uppåt (exoterm) och den andra nedåt (endoterm). Exempel på utseenden hos processer som man kan följa med DSC illustreras i figur 12.[14]

Den apparatur som använts är DSCQ1000 från TA instruments med en LNCS kylenhet. Med LNCS klarar DSCQ1000 av att arbeta inom temperaturintervallet -180 till 550 °C. Den har en känslighet på $0,2 \mu\text{W}$ och en temperaturnoggrannhet på $0,1$ °C. Ingen av dessa faktorer kan ses som begränsningar i de mätningar som har utförts.

4.3.1 Resultat och diskussion av DSC-mätningarna

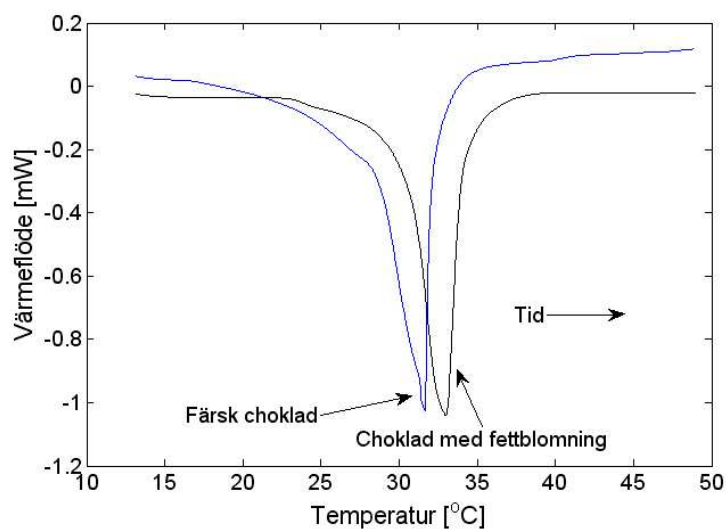
Figur 13 visar hur värmeflödet varierar med temperaturen för några olika typer av choklad under uppvärmning. Man kan se endoterma processer som liknar smältningen i figur 12. Eftersom chokladerna bör smälta i temperaturintervallet är det med största säkerhet smältning vi ser i figuren. Kakaofettet i båda chokladerna från Green & Black's skall ligga i fas V. Figuren visar att mjölkchoklad, vars kakaofett är blandat med mjölkfett, smälter vid lägre temperaturer än motsvarande mörka choklad, trots att deras kakaofett bör ligga i samma fas. Vi kan även se att Shlomo, vars kakaofett är utbytt mot härdat vegetabiliskt fett, kräver högre temperatur för att smälta.



Figur 13: Jämförelse mellan smältning hos färsk mörk choklad och färsk mjölkkchoklad från Green & Black's och choklad av härdat vegetabiliskt fett från Shlomo.

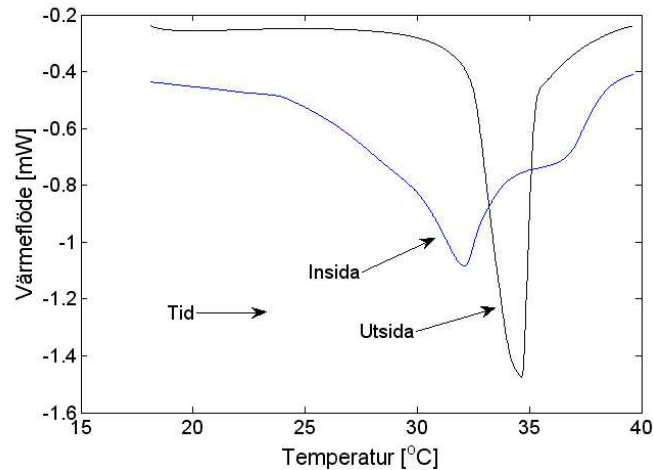
Mätningar har även utförts på fettblommad choklad. Figur 14 visar en jämförelse mellan smältning hos en fettblommad mörk choklad och en färsk mörk choklad. Den färska chokladens kakaofett skall ligga i fas V medan den fettblommades bör ha övergått till fas VI. En tydlig skillnad i smältpunkt kan ses för de två olika chokladerna. Den blommade chokladerna, vars kakaofett troligtvis har övergått till fas VI, har en högre smälttemperatur än den färska.

Man ser tydligt i figur 13 och 14 att DSC kan användas för att bedöma smälttemperaturen hos en choklad. Detta är användbart när man vill undersöka om en choklad har en önskvärd smältpunkt och befinner sig i rätt fas, vilket, som nämnts i sektion 2, är en avgörande egenskap för chokladens smakupplevelse. Exempelvis har chokladerna från Green & Black's så låg smältpunkt att den smälter i munnen medan Shlomo måste tuggas sönder.



Figur 14: Jämförelse mellan smältning hos färsk mörk choklad från Green & Black's och fettblommad mörk choklad från Prestige of Belgium.

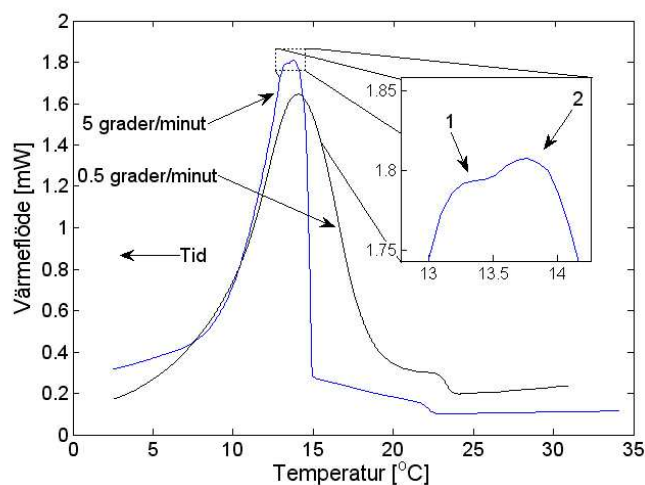
Hos färsk choklad har insida och utsida likadan struktur men som beskrives i sektion 2 innebär fettblomning att fett bildar större kristaller som diffunderar till ytan av chokladen. Detta gör att ytan på en fettblommad choklad har en annan struktur än insidan. Figur 15 visar en jämförelse mellan insida och utsida på en blommad mjölkchoklad.



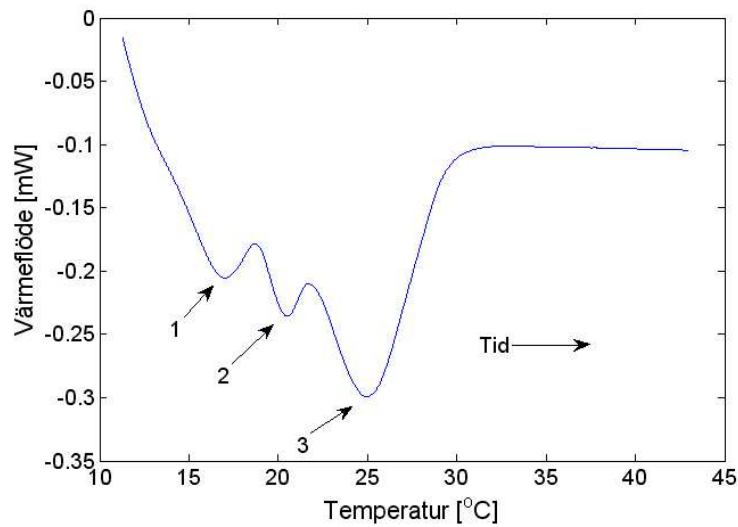
Figur 15: Jämförelse mellan smältning av utsidan och insidan av blommad mjölkchoklad från Fazer.

I figuren syns att utsidan har en smälttopp medan insidan har två. Eftersom kakaofettets faser har olika smältpunkter tyder detta på att den fettblommade choklads utsida innehåller en enda fas medan insidan innehåller två olika. Kakaofett omvandlas inte spontant till lägre faser, så den lägsta smältningen bör motsvara fas V då choklad tillverkas med kakaofett i denna fas. Kakaofettets fas på utsidan och den högre fasen hos insidans kakaofett bör därför vara fas VI, eftersom det är den enda fas som har högre smältpunkt än fas V. Det verkar som att utsidan består av kakaofett som nästan enbart ligger i fas VI, medan insidan har kvar en del kakaofett i fas V.

Smälttopparnas olika höjder för insidans kakaofett i figur 15 bör spegla mängdförhållandet mellan faserna. Följaktligen skulle metoden kunna användas till att studera hur stor del av kakaofettet som omvandlats till en högre fas.



Figur 16: Fasbildning vid kylning med olika hastigheter av smält mörk choklad från Prestige of Belgium.



Figur 17: Smältning av mörk choklad från Green & Black's som har stelnat i en procedur med flera steg.

Man kan även använda DSC för att studera bildning av olika faser vid kylning. Figur 16 visar en jämförelse av choklad som värmts upp till och hållits vid $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 5 minuter, för att sedan kylas ned med 5 respektive $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Figuren visar att samma kristallisation verkar ske vid båda nedkylningarna, men att de påbörjas vid olika temperaturer. De faser som bildas, vid 1 och 2 i den infällda grafen, är antagligen fas I och fas II, eftersom dessa lättast bildas vid en stelning. Mellan 20 och $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ syns något som liknar en glasövergång men på grund av att den ligger så nära kristallisationstemperaturerna har vi inte kunnat studera den närmare.

För att med större säkerhet kunna avgöra vilka faser som bildas under en nedkylningsprocess kan chokladen återigen smältas och studeras under detta förlopp. Figur 17 visar en sådan smältning efter ett försök att bilda högre faser genom pauser och återgångar till högre temperaturer.

Proceduren innehöll flera steg. Efter smältning vid $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sänktes temperaturen till $32\text{ }^{\circ}\text{C}$, en nivå där det är troligt att högre faser bildas, och hölls där konstant under 5 minuter. Därefter sänktes temperaturen till $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ och hölls där i 20 minuter. Sedan höjdes temperaturen till $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ för att smälta bort lägre faser. Slutligen kylades chokladen för att stelna helt.

I bilden syns, vid 1, 2 och 3, tydliga smälttoppar. Utgående från smälttemperaturerna i tabell 2 verkar det som att försöket har gett upphov till fas I, II och III, men då fas III enligt [6] är svåridentifierad och dess smältpunkt ligger nära den för fas IV, misstänker vi att den tredje toppen kommer av en blandning av faserna III och IV.

I figur 16 och 17 illustreras att man kan studera komplicerade stelningsprocedurer och sedan bedöma resultatet de har gett upphov till. Alltså bör man med hjälp av DSC kunna få bättre kunskap om hur man framställer kakaofett i en önskad fas och på så sätt kunna effektivisera denna procedur.

4.4 Dielektrisk spektroskopi

Dielektrisk spektroskopi mäter frekvensberoendet för permittiviteten, ε , vid olika temperaturer. För att undersöka detta appliceras ett harmoniskt elektriskt fält

$$E(t) = E_0 \exp(i\omega t) \quad (2)$$

över provet som skall undersökas, genom att detta placeras i en plattkondensator. Frekvensen ω ändras sedan successivt och impedansen, Z , beräknas med generaliserade Ohms lag för de olika frekvenserna. Komplexa relativa permittiviteten kan avläsas som funktion av impedansen för ämnet genom förhållandet

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z(\omega)}, \quad (3)$$

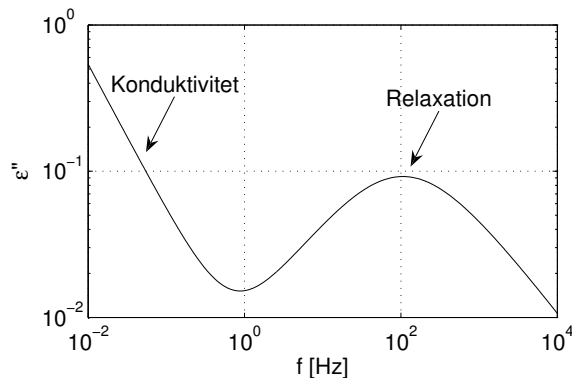
där $C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d}$ för ett prov med arean A och tjockleken d och där ε_0 är permittiviteten i vakuum. [15]

Permittitetens imaginärdel, ε'' , är direkt kopplad till energiförluster i materialet och plottas logaritmen av ε'' som funktion av logaritmen av frekvensen syns bidraget från konduktiviteten, ledningsförmågan, som linjärt avtagande med högre frekvenser, samtidigt som man kan se toppar centrerade runt en viss frekvens, se figur 18. Dessa toppar motsvaras av relaxationer och beror på att elektriska dipoler i provet försöker anpassa sig till det pålagda fältet. Vid låga frekvenser kommer detta inte vara något problem för dipolerna, medan de vid höga frekvenser inte kommer att hinna anpassa sig alls. Vid en viss, för varje fall karakteristisk, frekvens kommer dipolerna precis att hinna anpassa sig så att de hela tiden motverkar fältet. Detta leder till att förlusterna blir som högst vid just denna frekvens. Till varje relaxationsfrekvens hör en relaxationstid som betecknas med τ i ekvation (4).

Med hjälp av programmet **WinFit** kan den komplexa permittiviteten anpassas till mätdata på formen

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = -i\left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega}\right)^N + \sum_i \left(\varepsilon_{\infty i} + \frac{\Delta\varepsilon_i}{(1 + (i\omega\tau_i)^{\alpha_i})^{\beta_i}}\right). [16] \quad (4)$$

Här utgör den första termen i högerledet konduktivitetsbidraget och den andra är en summa av Havriliak-Negami-funktioner. Dessa modellerar relaxationerna i materialet. Figur 18 visar en schematisk bild av konduktivitetsbidraget och en relaxation.



Figur 18: Schematisk bild av relativa permittitetens imaginärdel. Här syns konduktivitetens och relaxationens bidrag mycket tydligt.

Den spektrometer vi använt kommer från Novocontrol och har bra prestanda för mätningar på frekvenser upp till 3 MHz. Proverna framställdes genom att finfördela chokladen med skalpell. Hänsyn har inte tagits till provernas tjocklek vilket medför att mätvärdena för permittiviteten måste betraktas som relativa.

Vid högre temperaturer svänger dipolerna fortare än vid lägre och sambandet mellan temperaturen och relaxationstiden följer oftast ett **Arrheniusförhållande**:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (5)$$

där τ är samma relaxationstid som i ekvation (4), τ_0 relaxationstiden då temperaturen går mot oändligheten, E den aktiveringsenergi som en dipol måste överstiga för att svänga med fältet, k_B Boltzmanns konstant och T temperaturen [17]. Från detta ses att om ett material följer ett Arrheniusförhållande kommer en graf som visar $\log(\frac{1}{\tau})$ plottat mot $\frac{1}{T}$ att få ett linjärt utseende.

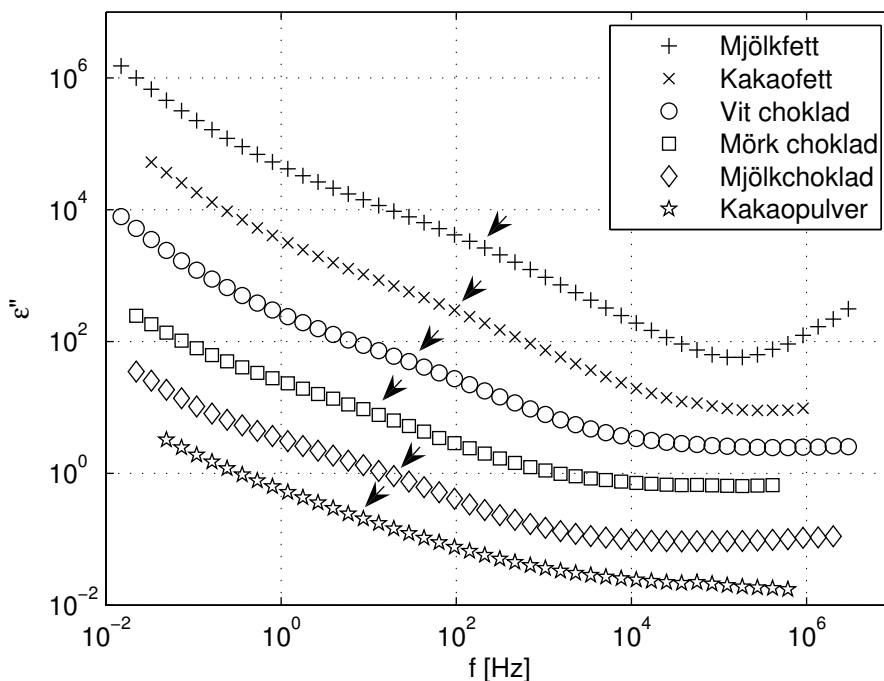
För material i flytande form ändras ibland aktiveringsenergin med temperaturen. I de fallen får man istället ett **VFT-beroende**:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right) \quad (6)$$

där T_0 är den temperatur där τ divergerar.[18]

4.4.1 Resultat och diskussion av de dielektriska mätningarna

De resultat vi erhållit presenteras nedan i två olika typer av grafer. I figurerna 19-21 och 23, som är direkta avbildningar av de mätningar vi utfört, visas på x-axeln frekvensen och på y-axeln imaginärdelen av permittiviteten, båda på logariterade skalor, medan i figurerna 22 och 24 temperaturberoendet hos τ har plottats och anpassats med Arrhenius- och VFT-beroenden.



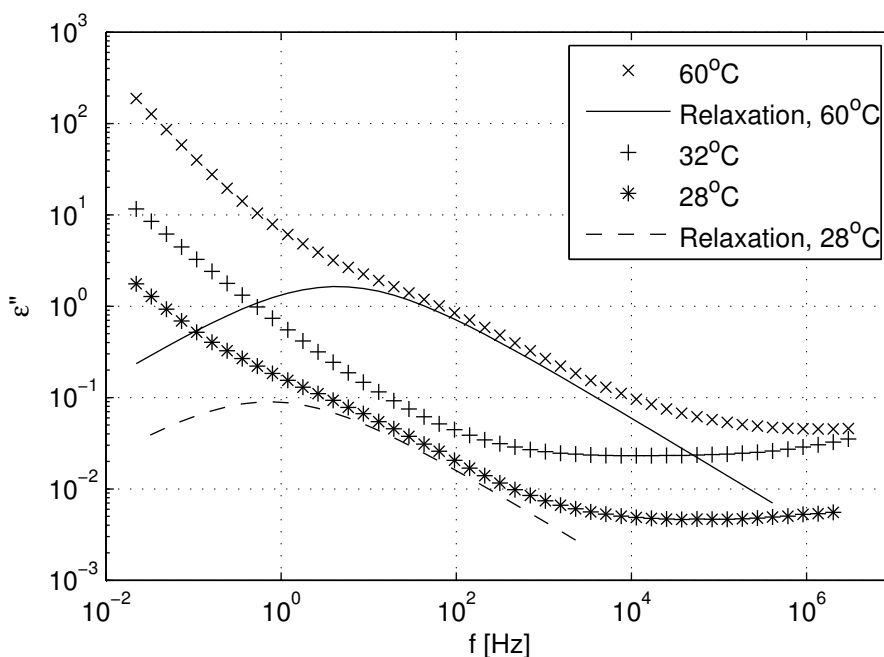
Figur 19: Dielektriska resultat för några olika choklader och chokladkomponenter vid 28°C. De tre chokladerna är av märket Green & Black's. Graferna har translaterats i höjdlängd för att enklare kunna studeras. Samtliga kurvor har ett lågfrekvent relaxationsbidrag, om än otydligt, markerat med en pil.

Figur 19 visar resultaten för sex olika mätningar vid 28°C. För låga frekvenser syns konduktivitetsbidraget tydligt, för frekvenser mellan 10^0 och 10^4 Hz kan ett relaxationsbidrag urskiljas och för höga frekvenser planar grafen ut för samtliga prover utom för mjölfett och i viss mån mjölkchoklad, där ytterligare en relaxation kan anas. De två relaxationerna kommer i fortsättningen benämnas den låg- respektive högfrekventa och vi ska snart se hur de återkommer i ytterligare mätningar.

Vi ser att ju mer fett proven innehåller, desto tydligare syns relaxationsbidragen. Hos de rena fetterna syns bidragen mycket tydligare än hos kakaopulvret som bara innehåller 10–20 procent kakaofett [5]. Detta får oss att tro att relaxationerna kan relateras till fetterna. Anledningen till att kurvorna planar ut vid höga frekvenser är förmodligen en högfrekvent relaxation som ligger utanför spektrometers mätområde.

Då de lågfrekventa relaxationerna är relativt svaga och bara knappt höjer sig ur konduktiviteten kan anpassning ibland vara svårt. Ofta kan man utan att försämra anpassningen placera en Havriliak-Negamifunktion var som helst i ett tämligen stort frekvensintervall, varför det är svårt att avgöra vid vilken frekvens relaxationen egentligen äger rum.

Vid ökad temperatur har vi i regel observerat att hela kurvan translateras uppåt, samtidigt som relaxationen rör sig mot högre frekvenser. Att relaxationen rör sig mot högre frekvenser innebär att materialets dipoler svänger fortare, vilket inte är helt oväntat då materialet vid högre temperaturer rimligtvis blir mer lättflytande. Vid temperaturer runt smältpunkten, det vill säga någonstans mellan 30 och 36 °C syns relaxationen i regel inte alls, men vid högre temperaturer kan en relaxation åter urskiljas. Då relaxationerna före och efter smältning ligger i samma frekvensområde skulle det mycket väl kunna vara samma process, samtidigt som dess frånvaro under smältningen skulle kunna vara ett tecken på motsatsen. I figur 20 visas mätdata för mätningar på mjölkchoklad vid 28, 32 och 60 °C. Då ett lågfrekvent relaxationsbidrag syns har även relaxationens anpassning ritats ut, men vid 32 °C kan inget sådant bidrag urskiljas. För de båda lägre temperaturerna kan ett högfrekvent relaxationsbidrag anas.

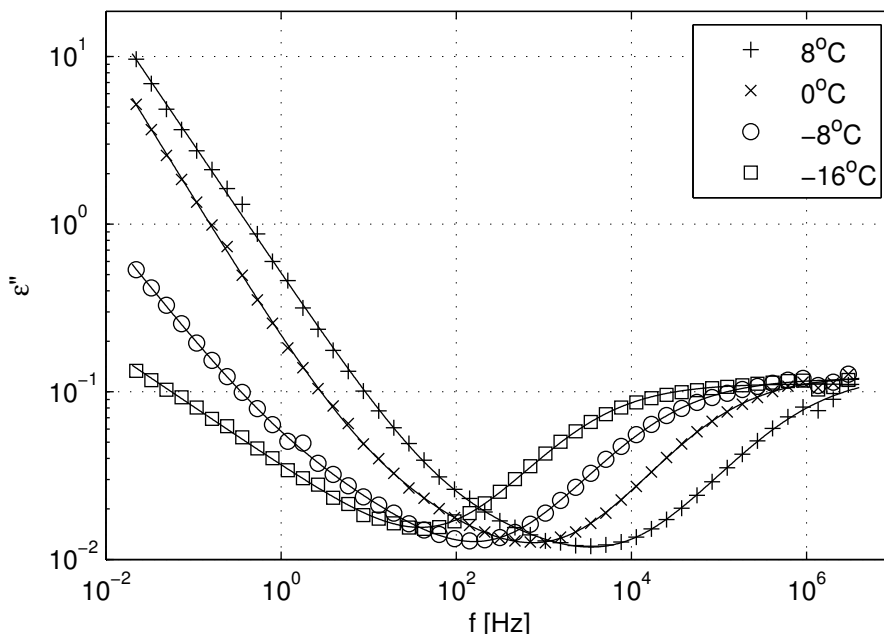


Figur 20: Tre dielektriska spektrum för Green & Black's mjölkchoklad vid olika temperaturer. För temperaturerna 28 °C och 60 °C syns relaxationer som anpassats med Havriliak-Negamifunktioner. För 32 °C syns ingen relaxation.

Vid en mätning på kakaofett vid låga temperaturer och en mätning på blommad mjölkchoklad syntes relaxationerna tydligare, vilket gjorde det lättare att undersöka samband för relaxationens utveckling vid ökad temperatur.

Vid mätningen på kakaofett, figur 21, värmdes först provet till 40 °C för att eliminera ojämnheter genom smältning. Därefter gjordes mätningar vid temperaturer från -20 °C och uppåt. För temperaturer under 10 °C erhöles för den högfrekventa relaxationen ett linjärt samband mellan $\log(\frac{1}{\tau})$ och $\frac{1}{T}$, figur

22, vilket tyder på ett Arrheniusförhållande. När temperaturen ökades mer blev dock relaxationens frekvens för hög för att mätas med den befintliga utrustningen. Detta innebär troligtvis att det för högre temperaturer finns en relaxation i frekvensbandet just ovanför det vi lyckats mäta, något vi också sett indikationer på i figurerna 19 och 20.



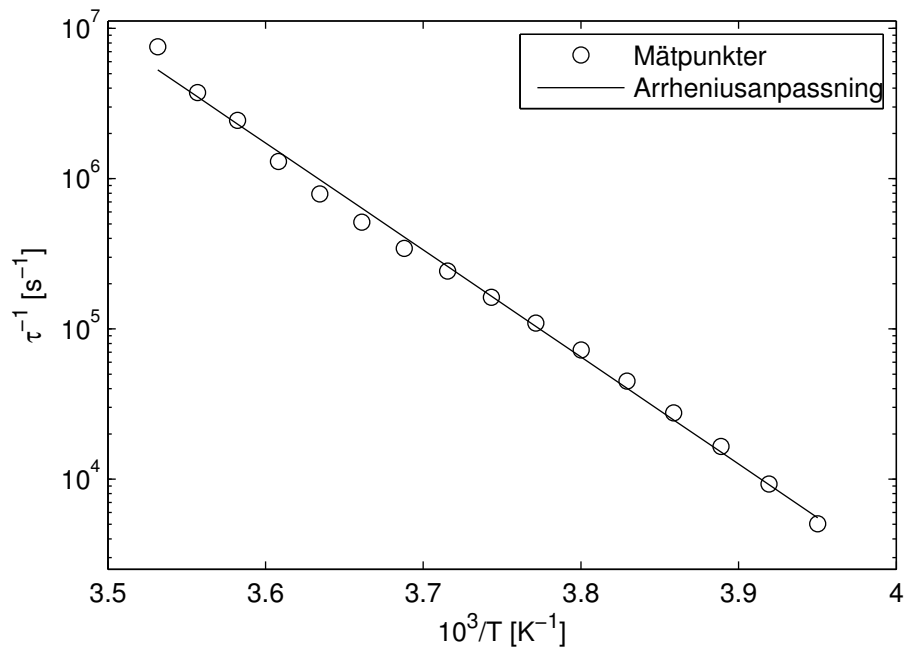
Figur 21: Mätdata för kakaofett vid fyra olika temperaturer. Linjerna är anpassningar gjorda i WinFit. I figur 22 visas temperaturberoendet för τ .

Ett liknande resultat erhöles för fettblommad mjölkchoklad, figur 23, men här är sambandet något mer komplext. För temperaturer upp till 32 °C uppvisar T och τ ett Arrheniusberoende, medan man för temperaturer från 34 °C och uppåt kan se ett VFT-förhållande, figur 24. Detta beror troligtvis på att chokladen är smält vid de högre temperaturerna. Dessutom kan en stor minskning av konduktivitetsbidraget, troligtvis också den relaterad till att chokladen smälter, noteras mellan 34 och 36 °C. Vi vet inte varför konduktiviteten plötsligt minskar så mycket, men de tydliga Arrhenius- och VFT-beroendena tyder på en lyckad mätning. Vad som än är orsaken kan man konstatera att minskad konduktivitet är önskvärd, eftersom den lågfrekventa relaxationen då syns mycket tydligare.

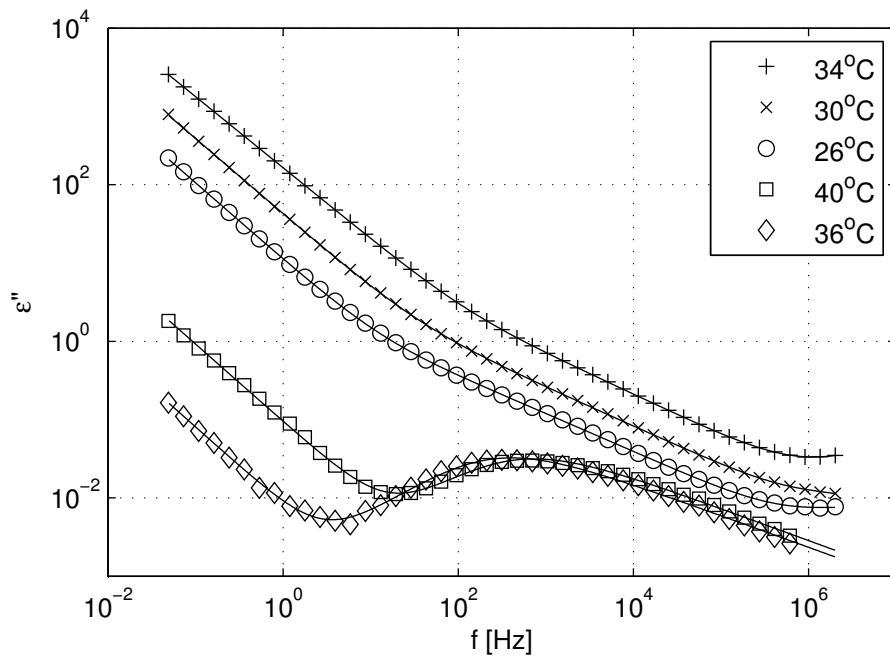
$T - \tau$ -anpassningarna kan användas till beräkning av storheterna E , τ_0 och T_0 som introduceras i sektion 4.4. Tabell 5 visar de olika storheterna i dessa fall. Noterbart är att aktiveringsenergin är mycket likartad för Arrheniusanpassningarna, 1,41 eV för kakaofett respektive 1,38 eV för blommad Fazer, vilket tyder på två liknande processer. För att få en energi att relatera till kan man jämföra dessa energier med den energi som krävs för att bryta en vätebindning och som ligger runt 0,1-0,4 eV [19]. Enligt modellerna är τ_0 relaxationstiden då temperaturen går mot oändligheten, men man bör inte hänga upp sig för mycket på dessa tider då modellen med inte gäller vid så höga temperaturer.

Tabell 5: Anpassningsparametrar för Arrhenius- och VFT-beroende för kakaofett och Fazer mjölkchoklad.

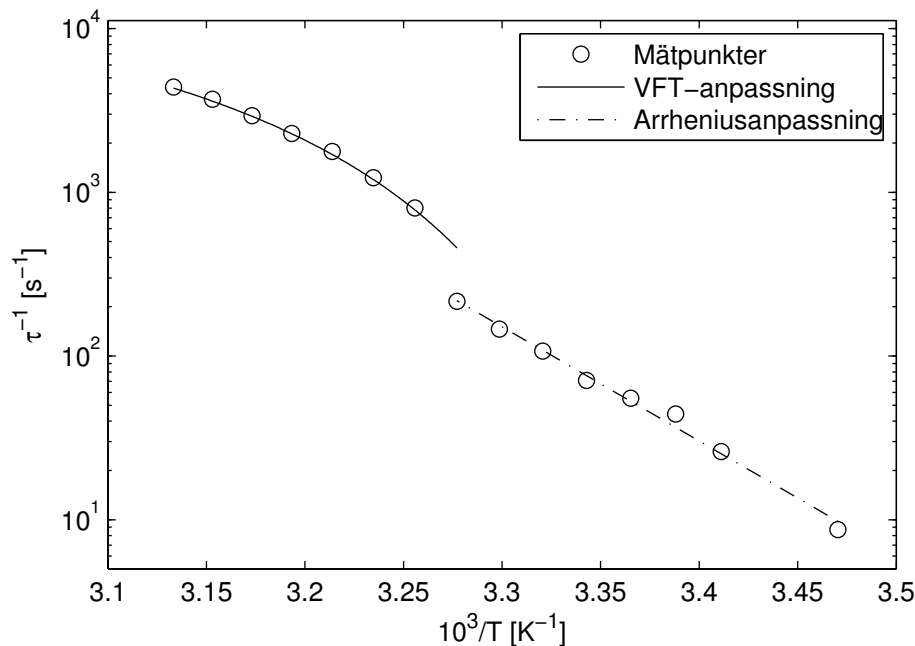
Ämne	E [eV]	τ_0 [s]	T_0 [°C]
Kakaofett (Arrhenius)	1,41	$1,33 \cdot 10^{-32}$	-
Fazer (Arrhenius)	1,38	$6,37 \cdot 10^{-26}$	-
Fazer (VFT)	-	$1,756 \cdot 10^{-5}$	16



Figur 22: Temperaturberoende för τ hos kakaofett i temperaturintervallet -20 till $+10^\circ\text{C}$ för mätdatan från figur 21. Det linjära utseendet tyder på ett Arrheniussamband.



Figur 23: Mätdata för blommad Fazer mjölkchoklad vid fem olika temperaturer. Linjerna är anpassningar gjorda i WinFit. I figur 24 visas temperaturberoendet för τ .



Figur 24: Temperturberoende för τ hos blommad Fazer mjölkchoklad i temperaturintervallet 15 till 46°C för mätdatan från figur 23. I temperaturintervallet 15 till 32°C följs ett Arrheniusförhållande; i intervallet 32 till 46°C följs ett VFT-förhållande.

Dielektrisk spektroskopi kan nog bli en användbar metod inom chokladforskning, men under våra mätningar har vi stött på vissa problem.

Den högfrekventa relaxationen är lätt att urskilja vid låga temperaturer men när temperaturen närmar sig rumstemperatur hamnar dess τ utanför spektrometers mätområde. För att kunna följa relaxationen vid rumstemperatur, vilket borde vara av intresse, behövs en spektrometer som kan mäta på frekvenser högre än de vi studerat. En sådan spektrometer hade vi dock inte tillgång till varför denna typ av försök ej utförts.

Den lågfrekventa relaxationen är mycket svår att parametrisera då den knappt syns i mätdatan på grund av konduktivitetsbidraget. Med minimerad konduktivitet torde man kunna urskilja relaxationen tämligen tydligt.

En faktor som vi inte kunnat studera är hur provets tjocklek och jämnhet påverkar resultaten då vi saknat en bra metod för att framställa prover med väldefinierade dimensioner. Vår metod att hacka sönder chokladen med skalpell medförde såväl ojämnheter och håligheter som svårighet att bestämma provets tjocklek. En bättre metod för provframställningen vore önskvärd, även om vi inte vet hur detta skulle påverka resultaten.

5 Slutsats

Ramanspektroskopi kan identifiera de stora huvudkomponenterna kakaopulver, socker och kakaofett i choklad. Mjölkpulver kan endast identifieras i vit choklad då luminiscensen från kakaopulvret i övriga choklader gör att det inte syns där. I övrigt är det svårt att urskilja några fler komponenter. Resultaten i figur 7 tyder på att då choklad åldras och blommar försvinner C=C-bindningen som förekommer i färsk choklad, om det beror på blomning eller enzymer som bryter ner fettsyror är svårt att avgöra.

I Ramanspektroskopi förekommer två problem vid mätningar på choklad. Dels ger kakaopulver upphov till luminiscens som försvårar tolkningen av det erhållna spektrumet, dels måste låga intensiteter på lasern användas för att inte smälta chokladen, vilket ger svagare signal och därmed ökad brus känslighet.

IR-spektroskopi kompletterar Ramanspektroskopi genom att ge information om OH-bandet och C=O-bandet på ett sätt som de genomförda mätningarna på Ramanspektroskopi inte gjort. Informationen om C=O-bandet är den som verkar mest relevant då den kan relateras till fettets som är så viktigt för chokladens smak och smältpunkt. I C=O-bandet har vi sett en tydlig skillnad mellan choklad med härdat vegetabiliskt fett och övriga choklader.

Då samma band i stor utsträckning förekommit i de olika chokladprovernans IR-spektrum har det varit svårt att skilja spektrumen åt. För att studera vilka band i IR-spektrumet som motsvaras av respektive beståndsdel behöver ytterligare mätningar på chokladens ingredienser göras.

DSC kan användas för att följa smältning av choklad och på så sätt få information om kakaofettets faser, något som bör kunna användas inom både tillverkning och utveckling. Inom såväl chokladforskning som -industri är det intressant att ha kunskap om fasen i provet man arbetar med; med DSC kan man ta reda på detta utan att fördärva någon större mängd av provet. En annan fördel med DSC är att ett smälttest inte behöver ta mer än tjugo minuter. Man skulle alltså snabbt kunna undersöka om den choklad som har tillverkats har rätt smältpunkt och på så sätt undvika att producera onödigt mycket choklad med fett i fel fas.

DSC kan också användas till att följa bildning av faser under stelningsprocedurer. Detta skulle kunna användas till att förbättra proceduren och därmed undvika oönskade faser.

Det finns inte många problem med metoden, med en modern kalorimeter är det enkelt att preparera prover och tolka resultat. Kalorimeterns prestanda utgjorde heller ingen begränsning då vi arbetade inom ett temperaturintervall som låg väl inom dess kapacitet.

Dielektrisk spektroskopi kan användas för att följa relaxationsprocesser i choklad. Det verkar finnas två sådana processer i frekvensintervallet milli- till megahertz, vilka båda rör sig mot högre frekvenser vid ökad temperatur. Mätningarna tyder på att relaxationstiden följer ett Arrheniusförhållande när materialet är i fast form, och ett VFT-förhållande när det smält.

Ett problem med metoden är att båda processerna kan vara svåra att urskilja, dels på grund av utrustningens begränsade mätområde och dels på grund av konduktivetsbidraget.

Mätningar med spektrometrar som klarar högre frekvenser än megahertzområdet skulle vara önskvärdt för att kunna följa den högfrekventa relaxationen; med den utrustning vi har använt kan mätningar på denna göras vid låga temperaturer, men vid mätningar från strax under rumstemperatur och uppåt kan utrustningen inte mer än ge en indikation på att relaxationen existerar.

Kan konduktiviteten minimeras borde det vara ganska enkelt att följa den lågfrekventa relaxationen i ett tämligen brett temperaturintervall. Innan man lyckats med detta är det dock svårt att följa denna relaxation, i synnerhet för temperaturer runt chokladens smältpunkt. För att metoden på allvar ska bli användbar måste detta problem övervinnas, i dagsläget blir resultaten väl osäkra då relaxationen är så otydlig att den är svår att anpassa.

Kan dessa problem kringgås tror vi att metoden kan bidra till kunskap om hur relaxationsprocesserna påverkar fenomen som fettblomning och fasövergångar och hur de flytande regionerna i chokladen påverkar dess egenskaper.

Referenser

- [1] Mezzenga R, Schurtenberger P, Burbidge A, Michel M. *Understanding foods as soft materials*. Nature Materials. 2005 Oktober; vol 4. ss. 729-740.
- [2] The Swedish Chocolate Research Center [Internet]. [Citerad 17:e maj 2008]; Tillgänglig: <<http://www.sik.se/swechoc>>.
- [3] Minifie B W. *Chocolate, cocoa, and confectionery science and technology*. 3 uppl. New York: Van Nostrand Reinhold; 1989.
- [4] Rosseau D I; McClements D J, red. *Understanding and controlling the microstructure of complex foods: The microstructure of chocolate*. USA: Woodhead Publishing Ltd; 2007. ss. 648-690.
- [5] Beckett S T. *The Science of Chocolate*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 2000.
- [6] Fryer P, Pinschower K. *The Materials Science of Chocolate*. MRS Bulletin. 2000 december. ss. 25-28.
- [7] Atkins P, de Paula J. *Atkins' Physical Chemistry*. 8 uppl. Italy: Oxford University Press; 2006.
- [8] Martinelli A. *Structure and functionality in novel electrolyte materials for fuel cell application*. Diss. Chalmers Tekniska Högskola. Göteborg: Vasastadens Bokbinderi AB; 2007. ss. 26-33.
- [9] Colthup N B, Daly L H, Wiberley S E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. San Diego: Academic Press; 1990.
- [10] Cloetta Fazer AB. *Karl Fazer* [Internet]. [Citerad 24:e april 2008]; Tillgänglig: <<http://www.karlfazer.com/sv.aspx>>.
- [11] Renman L. *Molekylspektroskopiska analysmetoder*. Karlstads universitet: Institutet för kemi; 1999. s. 7.
- [12] Livsmedelsverket. *Transfett* [Internet]. [Citerad 21:a maj 2008]; Tillgänglig: <http://www.slv.se/templates/SLV_Page.aspx?id=14550&epslanguage=SV>.
- [13] Wikipedia. *Triglycerid center*. [Internet]. [Citerad 21:a maj 2008]; Tillgänglig: <<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/f/fc/Triglyceride-GeneralStructure.png>>.
- [14] Haines P J. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 2002.
- [15] Eliasson H. *Relaxation Processes in Disordered Systems*. Diss. Chalmers Tekniska Högskola. Göteborg: Chalmersbibliotekets reproservice; 1999. ss. 37-41.
- [16] Schaumburg G. *Data Evaluation and Measurement Control Software for Dielectric Research* [Internet]. [citerad 20:e maj 2008]; Tillgänglig: <<http://www.novocontrol.de/newsletter/DNL03.PDF>>.
- [17] Connors K. *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*. New York: VCH Publishers; 1990.
- [18] Bergman R. *Dynamic Light Scattering Studies of Glass-forming Liquids*. Diss. Chalmers Tekniska Högskola. Göteborg: Chalmersbibliotekets reproservice; 1996. ss. 17-19.
- [19] Jones R A L. *Soft Condensed Matter*. Chippenham: Oxford University Press; 2002.