

Utjecaj različitih emulgatora na svojstva tamne i mliječne čokolade

Jurašinović, Marijana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:413679>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-05**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Marijana Jurašinović

**UTJECAJ RAZLIČITIH EMULGATORA NA SVOJSTVA TAMNE I
MLIJEČNE ČOKOLADE**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, srpanj, 2019.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za tehnologiju ugljikohidrata
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij: Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda

Tema rada je prihvaćena na VIII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2018./2019. održanoj 30. svibnja 2019.

Mentor: prof. dr. sc. Jurislav Babić

Pomoć pri izradi: *Veronika Barišić*, mag. ing. techn. aliment.

Utjecaj različitih emulgatora na svojstva tamne i mliječne čokolade

Marijana Jurašinović, 0113139767

Sažetak: Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj dodataka različitih emulgatora na svojstva tamne i mliječne čokolade. Proizvodnja čokolade odvijala se u laboratorijskom kugličnom mlinu uz primjenu sljedećih uvjeta: temperatura kupelji 55 °C; 2,5 kg kuglica kod proizvodnje tamne čokolade, 3 kg kod proizvodnje mliječne čokolade; brzina okretaja 60 o/min. Nakon miješanja u kugličnom mlinu, proveden je proces temperiranja, nakon čega su čokolade kalupljene. Nakon hlađenja određivani su sljedeći parametri: boja, tvrdoća, veličina čestica i viskoznost. Analiziranjem rezultata najveća promjena boje uočena je kod tamne čokolade s lecitinom, nakon usporedbe boje čokolade poslije hlađenja i nakon tjedan dana. Nadalje, ta čokolada imala je najveću tvrdoću te veću viskoznost od ostalih uzoraka. Kod mliječne čokolade najveća promjena boje uočena je kod kombinacije emulgatora, plastična viskoznost se snizila kombinacijom emulgatora, dok je PGPR najviše utjecao na njezinu tvrdoću. Tamna čokolada s PGPR-om imala je najveće povećanje veličine čestica, dok su mliječne čokolade imale podjednaku veličinu čestica te im je bila podjednaka volumna distribucija.

Ključne riječi: čokolada, emulgatori, lecitin, PGPR, reološka svojstva

Rad sadrži: 57 stranica
24 slike
3 tablice
0 priloga
53 literaturne reference

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

- | | |
|--|---------------|
| 1. prof. dr. sc. <i>Drago Šubarić</i> | Predsjednik |
| 2. prof. dr. sc. <i>Jurislav Babić</i> | član-mentor |
| 3. izv. prof. dr. sc. <i>Đurđica Ačkar</i> | član |
| 4. doc. dr. sc. <i>Antun Jozinović</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 16. srpnja 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food technology
Subdepartment of Technology of Carbohydrates
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program: Food engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Technology of confectionery and related product

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek VIII. Council at its session no. 2018/2019. held on 30, May 10, 2019.

Mentor: Jurislav Babić, PhD. Prof

Technical assistance: *Veronika Barišić*, mag. ing. techn. aliment

Effect of Different Emulsifiers on the Properties of Dark and Milk Chocolate

Marijana Jurašinović, 0113139767

Summary: The aim of this study was to examine the effect of the addition of different emulsifiers on the properties of dark and milk chocolate. The production of chocolate was carried out in a laboratory ball mill under the following conditions: the bath temperature 55 °C; 2.5 kilograms of balls for the dark chocolate, and 3 kilograms of balls for the milk chocolate; with the speed of 60 revolutions per minute. After the blending process in the ball mill, the tempering process was carried out, after which the chocolate was moulded. After the cooling, the following parameters were determined: colour, hardness, particle size and viscosity. According to the results, the biggest difference in colour was detected in the dark chocolate with lecithin, comparing the determination of colour after the cooling process and after one week. Furthermore, that chocolate also had the highest hardness and higher viscosity. In the milk chocolate, the biggest difference in colour was detected in formulations with combination of emulsifiers, the plastic viscosity was reduced with a certain combination of emulsifiers, and PGPR mostly affected the hardness of the milk chocolate. The dark chocolate with PGPR had the largest increase in particle size, while the particle size in milk chocolates was the same, and the same applies to their volume share per particle size.

Key words: chocolate, emulsifiers, lecithin, PGPR, rheological properties

Thesis contains: 57 pages
24 figures
3 tables
0 supplements
53 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. <i>Drago Šubarić</i> , PhD, prof. | chair person |
| 2. <i>Jurislav Babić</i> , PhD, prof. | supervisor |
| 3. <i>Đurđica Ačkar</i> , PhD, prof. associate prof. | member |
| 4. <i>Antun Jozinović</i> , PhD, assistant prof. | stand-in |

Defense date: July 16, 2019

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom UIP-2017-05-8709.

Prije svega, zahvala roditeljima koji su mi omogućili školovanje, sestrama, dečku i svim prijateljima koji su bili podrška tijekom cijelog studiranja.

Zahvaljujem svim profesorima, asistentima i tehničarima koji su sudjelovali i na bilo koji način pomogli u ostvarivanju krajnjeg cilja.

Velika zahvala mentoru i svim suradnicima te Veroniki Barišić, mag. ing. techn. aliment koja je uvelike pomogla u izrađivanju ovog diplomskog rada.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. ČOKOLADA	4
2.2. SIROVINE U PROIZVODNJI ČOKOLADE	5
2.2.1. Kakaovo zrno, kakaova masa i kakaov maslac	5
2.2.2. Šećeri	6
2.2.3. Mlijeko i mliječni proizvodi	8
2.2.4. Zamjenske masti	10
2.2.5. Emulgatori	11
2.2.6. Arome	14
2.3. TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE ČOKOLADE	15
2.4. REOLOŠKA SVOJSTVA	24
2.4.1. Reologija	24
2.4.2. Reološka svojstva čokolade	24
3. EKSPERIMENTALNI DIO	28
3.1. ZADATAK	29
3.2. MATERIJALI	29
3.3. METODE	29
3.3.1. Proizvodnja čokolade	29
3.3.2. Određivanje boje	31
3.3.3. Određivanje viskoznosti	33
3.3.4. Određivanje teksture	33
3.3.5. Određivanje veličine čestica	34
4. REZULTATI I RASPRAVA	37
4.1. BOJA ČOKOLADA	38
4.2. TEKSTURA	40
4.3. VELIČINE ČESTICA U ČOKOLADI	42
4.4. CASSON-OVA PLASTIČNA VISKOZNOST I GRANICA TEČENJA	44
5. ZAKLJUČCI	48
6. LITERATURA	51

Popis oznaka, kratica i simbola

PTF	Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
POP	2-oleopalmitat
POS	2-oleopalmitostearat
SOS	2-oleodiestearat
CBE's	Cocoa Butter Equivalents, kakao maslac ekvivalent
CBI's	Cocoa Butter Improvers, kakao maslac poboljšivači
CBR's	Cocoa Butter Replacers, kakao maslac zamjene
CBS's	Cocoa Butter Substitutes, kakao maslac nadomjestci
τ	smično naprezanje (Pa)
μ	koeficijent viskoznosti ili viskoznost (Pas)
D	brzina smicanja (s^{-1})
K	koeficijent konzistencije (Pas^n)
τ_0	prag naprezanja (Pa)
μ_{CA}	plastična viskoznost prema Casson-u (Pas)
τ_{CA}	granica tečenja prema Casson-u (Pa)
L^*	parametar za očitavanje boje u LAB sustavu (svjetlina)
a^*	parametar za očitavanje boje u LAB sustavu (domena crvene ili zelene boje)
b^*	parametar za očitavanje boje u LAB sustavu (domena žute ili plave boje)
T	temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
ΔE	ukupna promjena boje
WI	indeks bjeline
o/min	broj okretaja u minuti

1. UVOD

Čokolada je slastica koja prije svega privlači izgledom koji mora biti prihvatljiv za potrošača. Kako bi čokolada bila stabilna i imala poželjna svojstva potrebno je u proizvodnji koristiti emulgatore.

U sastavu čokolade osim kaka, i kakaovih proizvoda nalazi se i šećer. Sve čestice šećera je potrebno obložiti sa masti, a kako je površina šećera lipofobna za to je potrebno dodati površinski aktivna sredstva, a to su emulgatori (Beckett i sur., 2017).

Emulgatori se odavno koriste kako bi modificirali toplinska svojstva čokoladnih masa. Zbog posebne molekularne strukture oni smanjuju površinsku napetost između disperzne i kontinuirane faze i osim što utječu na reološka svojstva, također utječu na osjetljivost na vlagu, temperaturu te ponašanje čokoladne mase prilikom temperiranja.

Lecitin i PGPR su uobičajeni emulgatori koji se koriste u proizvodnji čokolade te se često i kombiniraju (Schantz i Rohm, 2005).

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj lecitina, PGPR-a te njihove kombinacije na svojstva tamne i mliječne čokolade koje su proizvedene u laboratorijskom kugličnom mlinu. Ispitan je utjecaj emulgatora na boju, veličinu čestica, tvrdoću te viskoznost čokolada.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ČOKOLADA

Čokolada je proizvod dobiven od kakaovih proizvoda i šećera koji mora sadržavati najmanje 35 % ukupne suhe tvari kakaovih dijelova, a njih čini najmanje 18 % kakaovog maslaca i najmanje 14 % bezmasne suhe tvari kakaovih dijelova (Pravilnik o kakau i čokoladnim proizvodima NN 73/2005). Povijest čokolade započela je s Astecima i Mayama koji su koristili kakaovo zrno kao hranu i za proizvodnju napitka od čokolade kojeg su zvali „chocolatl“. Kakaovo zrno u Europu donio je Kristofor Kolumbo 1502. godine još uvijek ne prepoznajući njegovu vrijednost (Babić, 2016). Tek u 17. stoljeću otvaraju se „Kuće čokolade“ u kojima se poslužuje čokoladni napitak koji je dostupan samo bogatima. Veliki napredak dogodio se 1828. godine kada je Nizozemac Van Houten izumio kakao prešu kojom se izdvaja kakaov maslac iz zrna. Prvu čokoladu u krutom stanju kakvu danas konzumiramo proizveli su Fry i Sons 1847. godine (Beckett i sur., 2017).

Čokolada je homogeni proizvod koji se dobije posebnim tehnološkim postupkom. Uključuje obradu šećera s dijelovima kakao zrna koji je osnovna sirovina za proizvodnju čokolade. Kakaovi dijelovi su: kakaov lom, kakaova masa, kakaov prah i kakaov maslac. Osim ovih sirovina u sastav čokolade ubrajaju se i emulgatori te zamjenske masti. Emulgatori se dodaju u malim količinama zbog postizanja željenih reoloških svojstava. Zbog niže cijene, bolje stabilnosti i dostupnosti koriste se i zamjenske masti koje također mogu skratiti proizvodni proces, stoga i smanjiti troškove proizvodnje. Prema trenutno važećoj legislativi, dozvoljeno je do najviše 5 % udjela zamjenskih masti uz obavezno deklariranje (Škrabal, 2009).

Osim tamne čokolade postoje i mliječne čokolade, bijele čokolade te čokolade sa različitim dodatcima, punjenjima i ostali čokoladni proizvodi. Mliječna čokolada uz osnovne sirovine u svom sastavu sadrži i mliječne dijelove koji određuju njezina senzorska i reološka svojstva. Prema pravilniku (NN 73/05), mliječna čokolada je proizvod dobiven od kakaovih proizvoda, šećera i mlijeka ili mliječnih sirovina. Mora sadržavati najmanje 25 % ukupne suhe tvari kakaovih dijelova, 14 % suhe tvari mlijeka, 2,5 % bezmasne suhe tvari kakaovih dijelova, 3,5 % mliječne masti i 25 % ukupne masti. Mliječne prerađevine mogu biti različiti tipovi mlijeka u prahu, a poželjni je viši udio slobodne mliječne masti zbog čega se snižava viskoznost i olakšava proizvodnja (Škrabal, 2009).

2.2. SIROVINE U PROIZVODNJI ČOKOLADE

2.2.1. Kakaovo zrno, kakaova masa i kakaov maslac

Kakaovo zrno je osnovna sirovina za proizvodnju čokolade koja je odgovorna za njezin karakterističan okus i miris. Kakaovo zrno je plod drveta kakaovca botaničkog naziva *Theobroma cacao* L. koji je prikazan na **Slici 1**. Podrijetlo kakaovca je iz Južne i Srednje Amerike, a danas se uzgaja između 20 ° sjeverne i 20 ° južne širine Zemljine kugle. Kakaovo zrno je prikazano na **Slici 2**. Najpoznatije vrste kakaovca su: *Criollo*, *Forastero* i *Trinitario* (Coutel i Fowler, 2017).

U proizvodnji se koriste osušene i fermentirane sjemenke ploda kakaovac. Svrha fermentacije je razaranje prionule pulpe, stvaranje octene kiseline, uništenje klica i nastanka biokemijskih i kemijskih pretvorbi sastojaka sjemenke (Beckett, 1999). Osim što zrna moraju biti fermentirana, moraju biti i pržena. Navedenim postupcima omogućava se odvajanje ljuske i uklanjanje viška vode. Prženjem se stvaraju prekursori arome. Nakon prženja kakaova zrna se drobe i melju kako bi nastao kakaov lom iz čega nastaje kakaova masa (Gutiérrez i Pérez, 2015). Prešanjem kakaove mase nastaje kakaova pogača čijim drobljenjem nastaje kakaov prah.



Slika 1 *Theobroma cacao* L. (web izvor 1)



Slika 2 Kakaovo zrno (Ačkar, 2013)

Kakaova masa je proizvod koji se dobije mljevenjem kakaovog loma na čestice veličine oko 30 μm. Konzistencija je tekuća do polutekuća, a boja mase je tamno smeđa. Količina masti u

kakaovoj masi kreće se od 52 do 57 % ovisno o kakvoći upotrijebljenog kakaovca, načinu prerade i gubicima tijekom tehnološkog procesa proizvodnje (Škrabal, 2009).

Kakaov maslac se proizvodi prešanjem kakaove mase, kakaovog loma, alkalizirane kakaove mase i kakaovog loma. S obzirom na tehnološki proces proizvodnje, kakaov maslac može biti:

- prešani kakaov maslac,
- ekspeler kakaov maslac i
- rafinirani kakaov maslac.

Ekspeler kakaov maslac se proizvodi prešanjem na ekspeler preši, dok se kod rafiniranog provodi deodorizacija zbog čega je on neutralan, bez mirisa i bez okusa (Babić, 2016). U proizvodnji najveću upotrebu ima prešani kakaov maslac. Najčešće se koriste hidrauličke preše za prešanje pod tlakom od 40-50 MPa, a tako se dobije i najkvalitetniji kakaov maslac (Gutiérrez i Pérez, 2015).

Svojstva kakaovog maslaca najviše ovise o sorti kakaovca te području uzgoja. Najveći udio u sastavu zauzimaju trigliceridi (98 %), odnosno esteri glicerola i masnih kiselina, a mononezasićeni trigliceridi čine 75 % kakaovog maslaca. Dominantne masne kiseline koje se nalaze u trigliceridima su palmitinska, stearinska i oleinska kiselina (Babić, 2016).

2.2.2. Šećeri

Šećer je kristalizirani disaharid slatkog okusa ekstrahiran iz šećerne repe ili šećerne trske, kemijskog naziva saharoza. Saharoza u biljci repe *Beta vulgaris* otkrivena je u 18. stoljeću. Postoje i mnogi drugi šećeri kao što su glukoza, fruktoza, šećerni alkoholi i ostala sladila. Međutim, u proizvodnji čokolade saharoza je najvažniji šećer. Saharoza je disaharid koji se sastoji od glukoze i fruktoze (monosaharidi). Međutim, s obzirom na povećanu potražnju za niskokaloričnim proizvodima različitih svojstava, drugi zaslađivači se sve više koriste. U **Tablici 1** prikazan je različiti stupanj slatkoće određenih šećera (Krüger, 2017).

U proizvodnji čokolade najviše se koristi konzumni šećer koji može biti kristal ili u prahu, a sadrži najmanje 99,8 % saharoze. Prisutnost vlage je nužna za stvaranje aglomerata šećera, a saharoza ima sposobnost apsorpcije vlage iz zraka (Škrabal, 2009). Šećeri u čokoladi utječu na okus i slatkoću. Međutim mogu utjecati i na proces proizvodnje.

Tablica 1 Relativni stupanj slatkoće različitih šećera (Krüger, 2017)

Šećeri	Relativna slatkoća
Saharoza	1,0
Fruktoza	1,1
Glukoza	0,6
Ksilitol	1,0
Maltitol	0,65
Sorbitol	0,6

Glukoza je monosaharid koji se proizvodi potpunom hidrolizom škroba. Oko 9 % vode se zadržava kao sastojak glukoze, a dio te vode se oslobađa na određenim temperaturama i uzrokuje štetan učinak na reološka svojstva čokolade. Stoga, za proizvodnju čokolade poželjno je koristiti glukozu bez vode (Krüger, 2017). Čokolada proizvedena sa glukozom ima drugačiji okus nego čokolada sa saharozom i ima manji intenzitet slatkoće.

Fruktoza je monosaharid, poznat kao voćni šećer s obzirom da se nalazi u gotovo svim plodovima i medu te je prirodno higroskopna. Fruktoza ima jači intenzitet zaslađivanja od saharoze. Nakon konzumiranja fruktoze, razina šećera u krvi je niska s obzirom da se ona polako apsorbira i samo mali dio se pretvara u glukozu, stoga je pogodna za proizvodnju čokolade za dijabetičare (Krüger, 2017).

Laktoza zvana i mliječni šećer je disaharid koji se sastoji od glukoze i galaktoze i sastavni je dio svih vrsta mlijeka. Danas se najčešće proizvodi iz sirutke iz koje se izolira do visokog stupnja čistoće. Tradicionalno se koristi u proizvodnji mliječne čokolade kao sastojak mlijeka u prahu, obranog ili punomasnog. Također, sve se češće dodaje u proizvodnji čokolade i čista laktoza (Krüger, 2017). Laktoza za razliku od fruktoze nije higroskopna, a ima do pet puta manju slatkoću od saharoze (Škrabal, 2009).

2.2.3. Mlijeko i mliječni proizvodi

Mlijeko i mliječni proizvodi povećavaju nutritivnu vrijednost čokolade. Utječu na senzorska i fizikalna svojstva čokoladne mase, najčešće se koristi mlijeko u prahu i kondenzirano zaslađeno mlijeko (Škrabal, 2009).

Mliječna mast ima važnu ulogu jer daje čokoladu s jedinstvenim mirisom i okusom u ustima. Također, može spriječiti izlazak kristala kakaovog maslaca na površinu čokolade, tj. cvjetanje masti i pjeskovitu strukturu čokolade. Osim toga, dodavanjem mliječne masti smanjuje se potrebna količina kakaovog maslaca pa se smanjuju troškovi, a njihovom kombinacijom čokolada postaje mekša. Sastav mliječne masti čine najviše triacilgliceroli (98 %), fosfogliceridi (2 %) i diacilgliceridi te steroli (Gutiérrez, 2017).

Mliječni proteini osim što doprinose s nutritivnog gledišta, utječu na teksturu i svojstva čokolade. Kazein i proteini sirutke se nalaze u mlijeku, kazeini djeluju kao emulzije i imaju sposobnost vezanja vode (Gutiérrez, 2017). Mliječni proteini doprinose okusu kroz dva mehanizma. Prvi mehanizam su Maillardove reakcije između reducirajućeg šećera i aminokiselina gdje je šećer laktoza iz mlijeka, a proteini izvor aminokiselina. Drugi mehanizam je pucanje disulfidnih veza u serumskim proteinima uslijed denaturacije koja nastaje djelovanjem topline i daju aromu „po kuhanom“ (Skytte i Kaylegian, 2017).

Mlijeko u prahu se najčešće priprema od obranog mlijeka. Okus, svojstva i tekstura čokolade mogu se razlikovati ovisno o količini mliječne masti u mlijeku u prahu (Gutiérrez, 2017).

Mlijeko u prahu je higroskopna tvar, svijetložute boje, a u proizvodnji čokolade se koristi: punomasno, djelomično obrano i obrano mlijeko u prahu. Može se proizvoditi sušenjem na valjcima ili raspršivanjem. Mlijeko u prahu sušeno na valjcima teže se miješa s vodom i podložnije je mikrobiološkom kvarenju. Međutim, povoljno utječe na viskoznost čokoladne mase. Proizvodnja raspršivanjem je jeftinija, a dobiveno mlijeko u prahu lakše se otapa u vodi, bolje se homogenizira i manje je podložno kvarenju (Škrabal, 2009).

Mlijeko mora sadržavati najmanje 1 % mliječne masti, a sva prisutna mliječna mast je slobodna i može reagirati s česticama kakaovog maslaca. Međutim, slobodne masne čestice u mlijeku u prahu su čvrsto vezane za pojedinačne čestice koje se također nalaze u mlijeku u prahu. Iz tog razloga ima manje masti za kakao maslac (Gutiérrez, 2017).

Tablica 2 Svojstva i sastav mlijeka u prahu (Škrabal, 2009)

	Obrano mlijeko u prahu- sušeno raspršivanjem	Punomasno mlijeko u prahu	
		Sušeno raspršivanjem	Sušeno na valjcima
Mliječna mast (%)	1,0 ± 0,1	28,8 ± 0,4	29,4 ± 0,4
Slobodna mliječna mast (%)	0,0 ± 0,1	1,6 ± 0,1	29,4 ± 0,2
Prividna gustoća (g/cm ³) ¹	1,25 ± 0,03	1,13 ± 0,05	1,16 ± 0,03
Specifična gustoća (g/cm ³) ²	1,36 ± 0,01	1,24 ± 0,01	1,26 ± 0,01
Volumen vakuola (mL/100g) ³	6,69	7,31	6,54
Prosječna veličina (μm) ⁴	24,0	48,2	104,7
Laktoza kristalinična (%)	0,0	2,3	0,5

¹zasnovano na raspodjeli u tekućem stanju; ² zasnovano na raspodjeli u plinovitom stanju; ³zasnovano kao razlika između prividne i specifične gustoće; ⁴ varijanca distribucije po veličini čestica.

Kondenzirano zaslađeno mlijeko u proizvodnji čokolade se također koristi, a dobiva se uparavanjem mlijeka uz dodatak šećera. Uloga šećera je da se produži trajnost kondenziranog mlijeka, uspori kristalizacija slabo topljive laktoze te da se poveća ukupna suha tvar. Zaslađeno kondenzirano mlijeko sadrži oko 43 % saharoze i do 8,5 % mliječne masti. Također, u proizvodnji čokolade se može koristiti i nezaslađeno kondenzirano mlijeko (Škrabal, 2009).

Sirutka je jeftiniji proizvod od mlijeka koji se često koristi u proizvodnji čokolade. Sirutka je nusproizvod u proizvodnji sira i kazeina. Sirutka od kazeina ima manji učinak na okus i ima veći udio mineralnih tvari od sirutke koja je ostala prilikom proizvodnje sira (Skytte i Kaylegian, 2017).

2.2.4. Zamjenske masti

Pravilnikom o kakau i čokoladnim proizvodima te Direktivom 2000/36/EC u proizvodnji čokolade dozvoljeno je korištenje zamjenskih masti u udjelu do 5 % (NN 73/05).

Danas se sve više u proizvodnji čokolade i čokoladnih proizvoda koriste različite zamjenske masti najviše zbog njihove niže cijene, a također i zbog svojstava i stabilnosti gotovih proizvoda. S obzirom da je kakaov maslac najskuplja sirovina, ekonomična je njegova zamjena sa ostalim mastima koje odgovaraju sastavom kakaovom maslacu (Škrabal, 2009).

Zamjenske masti koje se koriste u proizvodnji čokolade dijele se na:

- Temperirajuće masti

Karakteristično za ovu skupinu masti je da sadrže iste trigliceride kao kakaov maslac te stoga u proizvodnji čokolade oni podliježu istom režimu temperiranja. U temperirajuće masti ubrajaju se kakaov maslac ekvivalenti - *Cocoa Butter Equivalents, CBE's* i kakaov maslac poboljšivači - *Cocoa Butter Improvers, CBI's* (Škrabal, 2009). U ovu skupinu pripadaju nelaurinske biljne masti koje imaju slična fizikalna i kemijska svojstva kao i kakaov maslac. Mogu se s kakaovim maslacem miješati u svim omjerima pri čemu ne mijenjaju njegov sastav i svojstva. Također, u gotovim proizvodima ne pokazuju nikakve razlike vezane uz kristalizaciju, taljenje i izgled s obzirom na kakaov maslac. Najčešći CBE's koji se koriste su: kokosova mast, palmino ulje, sal-maslac, mast sjemenke manga, shea maslac i ilipe maslac (Beckett, 2008; Škrabal, 2009).

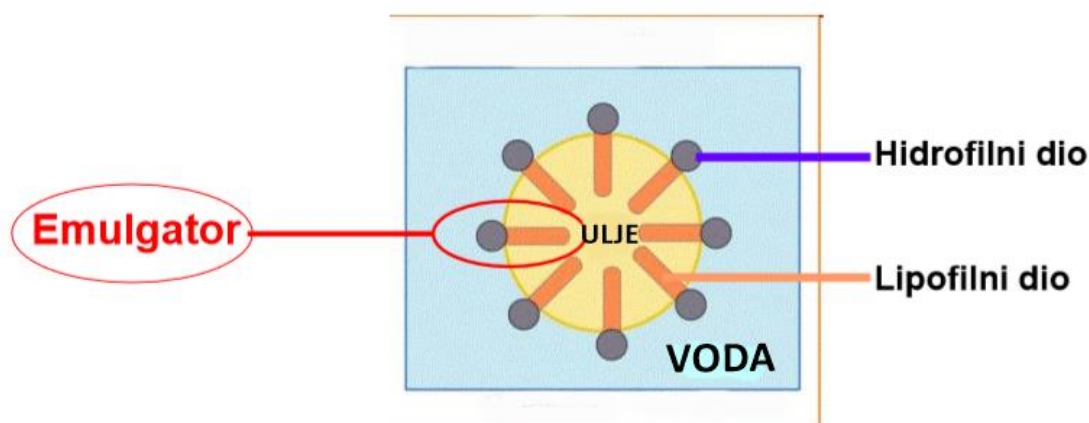
- Netemperirajuće masti

U skupinu netemperirajućih masti ubrajaju se kakaov maslac zamjene - *Cocoa Butter Replacers* i kakaov maslac nadomjesci - *Cocoa Butter Substitutes*. Ove masti nemaju isti trigliceridni sastav kao kakaov maslac. Međutim slično se ponašaju u čokoladi (Minifie, 1989). Ne moraju ići na postupak temperiranja s obzirom da tijekom kristalizacije nastaje željeni stabilni oblik kristala.

Mali kristali koji nastaju u proizvodima u kojima se CBR's koriste daju sjaj i dobru stabilnost proizvodu te veću otpornost na mehanička naprezanja. Najčešće se ove masti dobivaju hidrogenacijom ulja iz soje, sjemenca uljane repice, palme ili pamuka, a oni uglavnom imaju 16:0, 18:0 i 18:1 *cis* i *trans* masne kiseline (Norberg, 2006).

2.2.5. Emulgatori

Današnja proizvodnja čokolade nezamisliva je bez upotrebe emulgatora. Emulgatori sadrže lipofilnu i hidrofilnu skupinu, a uloga im je da smanjuju površinsku napetost između dvije faze koje se ne miješaju (**Slika 3**). Smanjivanjem površinske napetosti oni snižavaju viskoznost i to im je glavna uloga u proizvodnji čokolade. U čokoladnoj masi emulgatori se smještaju na granici tekuće (kakaovog maslaca) i čvrste faze (čestice šećera, kakaove čestice te mlijeko u prahu). Također, pospješuju brzinu kristalizacije i nastanak stabilnih oblika kakaovog maslaca te inhibiraju sivljenje čokoladnih proizvoda. Imaju i povoljan utjecaj na ekonomičnost procesa jer snižavaju potreban udio kakaovog maslaca (Babić, 2016). Osim toga, značajno doprinose dugotrajnoj stabilnosti proizvoda i postizanju veće trajnosti (Roth, 2011).



Slika 3 Položaj emulgatora u emulziji ulja u vodi (web izvor 2)

Emulgatori se mogu podijeliti u 4 skupine:

- Neionski emulgatori

U njih se ubrajaju monogliceridi i njihovi derivati, koriste se kao sredstvo za dizanje tijesta i imaju primjenu u proizvodnji kolača. U ovu skupinu pripadaju i derivati sorbitana te esteri polihidroksi spojeva.

- Anionski emulgatori

U ovoj skupini su derivati monoglicerida, a koriste se u pekarskoj industriji jer povećavaju elastičnost i čvrstoću glutena u tijestu.

- Amfotermni emulgatori

Glavni emulgator u ovoj skupini je lecitin.

- Kationski emulgatori

Primjer ove skupine su kvarterni amonijevi spojevi. Oni se ne koriste u prehrambenoj industriji kao aditivi. Neki od njih imaju baktericidno djelovanje pa se koriste za sanitaciju opreme (Roth, 2011).

Također, mogu se podijeliti i prema podrijetlu na prirodne i sintetske. Lecitin pripada prirodnim emulgatorima i on se najčešće koristi u proizvodnji čokolade. U skupinu sintetskih pripadaju citrem i PGPR.

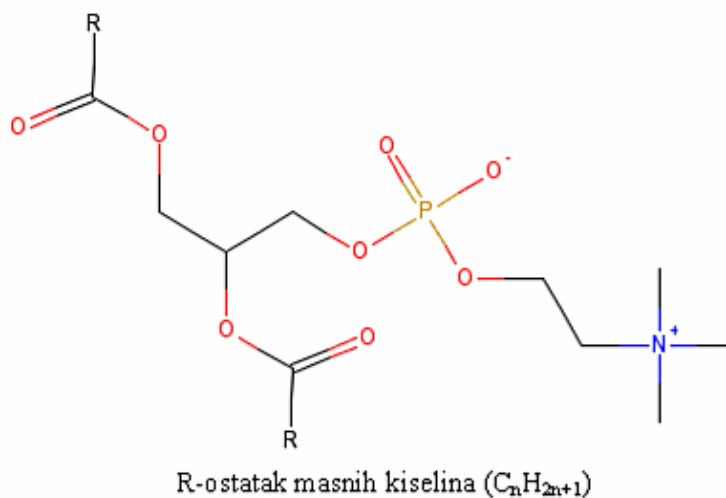
Udio lecitina i citrema u proizvodnji čokolade dodaje se prema proizvođačkoj praksi, dok je udio PGPR-a reguliran pravilnikom (Škrabal, 2009).

Lecitin je najčešći emulgator koji se koristi u proizvodnji čokolade. Ima mekanu konzistenciju, žutosmeđe je boje te ima specifični miris i svojstva plastičnosti, a molekulska masa mu iznosi od 750 do 850 (**Slika 4**). Nusproizvod je u procesu proizvodnje sojinog ulja i on je zapravo smjesa prirodnih fosfoglicerida (Roth, 2011). Sastavljen je od 50 – 65 % težine fosfolipida, a fosfolipid uglavnom sadrži: fosfatidiholin, fosfatidiletanolamin, fosfatidilinozitol, fosfatidnu kiselinu, fosfatidilglicelol te fosfatidilserin (Garti i Aserin, 2012). Najzastupljenije nezasićene masne kiseline su palmitinska i stearinska koje imaju 18 C atoma.

Pri temperaturi od 60 °C lecitin gubi svojstva viskoznosti dok se pri 200 °C razgrađuje. Djelovanjem kiselina i enzima se razlaže, također u lužnatoj sredini se razlaže pri čemu se izdvaja kolin te tada dolazi do osapunjenja masnih kiselina. Sirovi lecitin osjetljiv je na hidrolitička i oksidativna kvarenja i vrlo je higroskopan, zbog čega mu se smije dodavati jedino sojino ulje. Stoga, komercijalni lecitin je smjesa 65 % sirovog lecitina i 35 % sojinog ulja koje štiti sirovi lecitin od enzimskih i oksidacijskih promjena. Komercijalni lecitin sadrži 65 % sastojaka netopljivih u acetonu, a to su fosfolipidi koji utječu na svojstva plastičnosti (Škrabal, 2009).

Dodavanje lecitina značajno mijenja Casson-ovu granicu tečenja i plastičnu viskoznost kada se dodaje između 0,1 i 0,3 % (Garti i Aserin, 2012). Najčešće se u čokoladu dodaje 0,3 – 0,5 % lecitina (Beckett, 2008). Može se dodavati lecitin u prahu ili u tekućem stanju, ali u prahu se

lakše dispergira u vodi te se lakše dozira i ima manji utjecaj na okus proizvoda. U čokoladi, lecitin stabilizira disperzni sustav čvrstih tvari u kontinuiranoj masnoj fazi te također stabilizira viskoznost pri višim temperaturama i poboljšava teksturu proizvoda (Schantz i sur., 2006). Djelovanje lecitina slabo je na kakaovu masu, a jače je na smjesu šećer – kakao maslac, tj. učinak smanjenja viskoznosti je posljedica njegovog djelovanja na čestice šećera (Chevalley, 1994). Najbolji se učinak postiže ako se doda prije kraja končiranja (Beckett, 2008).

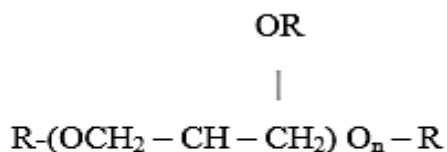


Slika 4 Strukturna formula lecitina (Škrabal, 2009)

Drugi najčešći emulgator koji se koristi u proizvodnji čokolade je **PGPR** (poliglicerol poliricinoleat), njegova strukturna formula prikazana je na **Slici 5**. PGPR se priprema djelomičnom esterifikacijom masnih kiselina kondenziranog ricinusovog ulja s poliglicerolom. U poliglicerolu dominiraju di-, tri- i tetraglicerol. PGPR nema velike učinke na plastičnu viskoznost, ali može smanjiti granicu tečenja za 50 % na 0,2 % ili sniziti plastičnu viskoznost na oko 0,8 %, čime će čokoladu prevesti u Newtonsku tekućinu koja će se brže taložiti i teći (Garti i Aserin, 2012).

Kombinacijom lecitina i PGPR-a mogu se postići dobra svojstva tečenja posebno u niskokaloričnim čokoladama (Beckett, 2008). Najbolje djelovanje postiže se smjesom koja sadrži 0,25 % PGPR-a i 0,5 % lecitina i na taj način se postiže najniža vrijednost plastične viskoznosti i granica tečenja (Wilson i sur., 1998). PGPR povećava toleranciju na povećani udio vode u čokoladi, stoga može utjecati na sniženje prividne viskoznosti i granice tečenja iako u

čokoladi ima viši udio vode od 0,8 %. Pri 25 °C PGPR je viskozna tekućina, nije topljiv u hladnoj vodi, međutim topljiv je u uljima i mastima (Škrabal, 2009).



R – zasićene i nezasićene masne kiseline

Slika 5 Strukturna formula PGPR-a (Škrabal, 2009)

Vrlo je važno u kojem dijelu procesa se dodaje emulgator. Dakle, lecitin dodan na kraju smanjuje viskoznost za veću vrijednost nego kada se ista količina lecitina dodaje na početku. Razlog tome je što lecitin djeluje površinski, ukoliko se doda prerano u masu tijekom miješanja i mljevenja, dio njega se može apsorbirati u kakaove čestice i tako mu se smanjuje učinkovitost. Osim toga, izloženost visokim temperaturama tijekom dužeg vremena smanjuje njegovu učinkovitost (Beckett i sur., 2017).

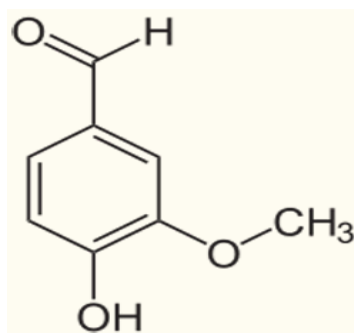
2.2.6. Arome

Ukupan organoleptički osjećaj koji nastaje tijekom unošenja hrane u usta naziva se aroma. Arome mogu nastati prirodnim putem u namirnicama, termičkom obradom namirnica iz prekursora, enzimskim reakcijama ili mikrobnim putem. Industrijske arome su najveća grupa prehrambenih aditiva i mogu se podijeliti kao:

- prirodne aromatske tvari koje su dobivene fizikalnim, enzimskim ili mikrobiološkim postupkom iz sirovina životinjskog ili biljnog porijekla;
- prirodno identične arome koje su kemijskim putem izdvojene ili sintetizirane iz prirodnih sirovina, a kemijski su identične sa tvarima koje su prirodno prisutne u materijalu biljnog ili životinjskog porijekla te

- umjetne aromatske tvari koje su dobivene kemijskom sintezom, a još uvijek nisu nađene u prirodnim sirovinama biljnog ili životinjskog porijekla.

Najčešće korištena aroma u proizvodnji čokolade je vanilin. On pripada prirodno identičnim aromama, a u proizvodnji koristi se kao mirisna i aromatična tvar (Trgovac, 2018).



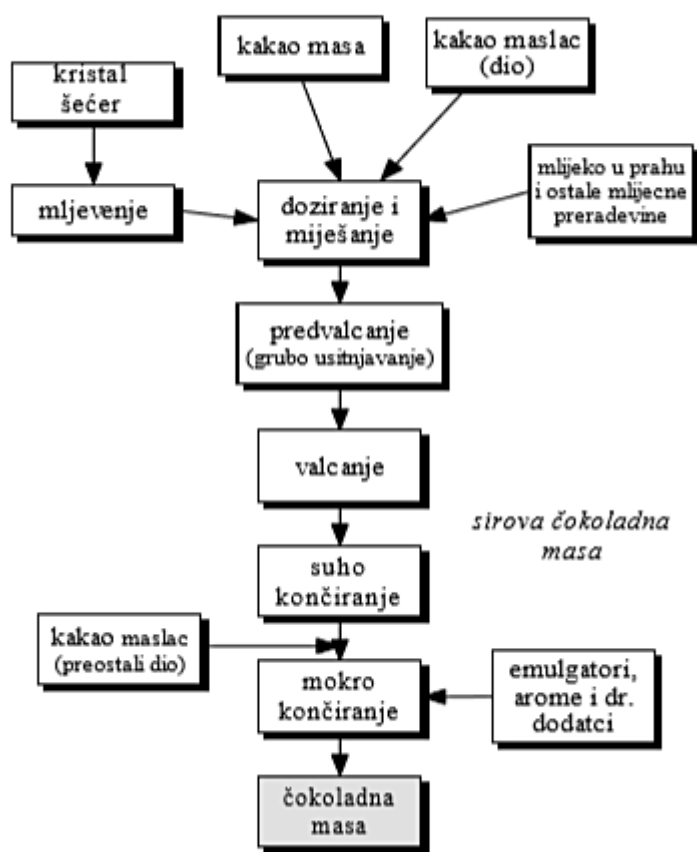
Slika 6 Strukturna formula vanilina (web izvor 3)

2.2. TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE ČOKOLADE

Glavne sirovine koje se koriste u proizvodnji čokolade su kakaova masa, kakaov maslac, šećer te emulgatori i aroma. Navedene sirovine se koriste u proizvodnji tamne čokolade, a ukoliko se proizvodi mliječna čokolada, najčešće se dodaje mlijeko u prahu.

Osnovni tehnološki procesi koji se provode u proizvodnji čokolade su:

- miješanje sastojaka,
- valcanje i
- končiranje (Škrabal, 2009).



Slika 7 Shematski prikaz proizvodnje čokolade (Škrabal, 2009)

Unatoč tome što se čokolada konzumira u čvrstom obliku, tijekom prerade ona se pretvara u tekućinu i zatim se ponovno skruti za pakiranje i stavljanje u promet. Proizvodnja započinje miješanjem osnovnih sastojaka: kakaova masa, kakaov maslac te šećer koji se usitnjavaju u mlinu (Gutiérrez i Pérez, 2015). Miješanje sirovina može se provoditi u melanžerima, kontinuiranim ili šaržnim gnjetilicama i miješalicama s automatskim punjenjem i pražnjenjem (Škrabal, 2009). Prvo se dodaje ukupna količina kakaove mase, zatim se dodaje 2/3 ili 3/4 kakaovog maslaca od ukupne količine određene recepturom. U suprotnom, ako se doda ukupna količina, onemogućuje se izlaz nepoželjnih hlapljivih sastojaka iz bezmasne suhe tvari kakaovih dijelova. Nakon toga se dodaje šećer u prahu i ukoliko se radi o mliječnoj čokoladi, dodaje se i mlijeko u prahu (Ačkar, 2013). Smjesa se miješa 20 do 30 minuta nakon čega se dobije suspenzija u kojoj su disperzno sredstvo kakaov maslac i druge masti koje su dodane, a čvrstu fazu čine čestice šećera, nemasne kakaove čestice i ukoliko se dodaje mlijeko, nemasne

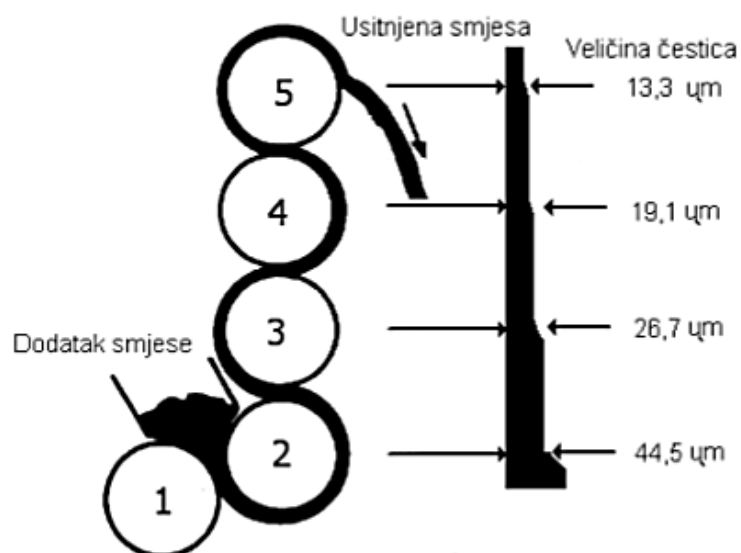
mliječne čestice. Miješanjem se dobije čokoladna masa sa željenim svojstvima plastičnosti nakon čega se odvodi na valcanje (Škrabal, 2009).

Valcanje je postupak usitnjavanja krutih čestica bezmasne suhe tvari čokoladne mase mehaničkom obradom smjese u odgovarajućim mlinovima. Valcanje omogućava lakšu i učinkovitiju izradu mase te postizanje glatke teksture proizvoda kojom se postiže potpuna topljivost i punoća okusa. Oblik i veličina čestica imaju bitnu ulogu. Ako je veličina čestica manja od 25 μm , tekstura čokolade je slična mulju. Stoga veličina čestica kod mliječne čokolade treba biti do 65 μm , a kod desertnih čokolada i bez tvari mlijeka do 35 μm . Krupne čestice šećera mogu prouzročiti kratkotrajnu pjeskovitost u ustima dok bezmasne suhe tvari kakaovih dijelova stvaraju grubu strukturu i nepotpunu topljivost (Ačkar, 2013).

Valcanje se najčešće provodi na mlinovima s valjcima. Najbolji učinak se provodi na petovaljcima kojih ima pet i izrađeni su od čelika, a unutar njih se nalazi temperirana voda (**Slika 8**). Prvo se provodi predvalcanje gdje se koristi dvovaljak i on usitnjava čestice na veličinu od 100 do 150 mikrona i tako masa dobiva finiju strukturu. Zatim se valcanje provodi na petovaljcima koji imaju dva i pol metra dužine. Svaki valjak ima različitu brzinu okretanja koja raste od dolje prema gore, dakle najdonji ima najmanju brzinu okretanja i prvi preuzima čokoladnu masu koja kako ide prema gornjim valjcima, postaje sve tanja. Brzina okretanja i razmak među valjcima može se podesiti (Beckett, 2008). Razmak između valjaka je manji od promjera čvrstih čestica, stoga se one usitnjavaju, a zbog različite brzine valjaka masa se razvlači po njihovoj površini (Škrabal, 2009). Temperatura valjaka ima važan utjecaj jer ukoliko nije dobra, može doći do lijepljenja čokoladne mase, lošeg prijelaza s jednog na drugi valjak i otežanog skidanja izvalcane mase. Temperatura prvog i petog valjka trebala bi biti 25 °C, drugi i treći valjak trebaju imati temperaturu od 35 °C dok četvrti bi trebao imati temperaturu do 40 °C (Ačkar, 2013). Usitnjavanjem krutih čestica povećava se ukupna površina krute faze zbog čega količina kakaovog maslaca postaje nedovoljna za obavijanje svih čestica te čokoladna masa postaje praškaste strukture. Zbog promjene konzistencije dolazi i do porasta trenja zbog čega se povećava i temperatura mase (Škrabal, 2009).

Nakon valcanja slijedi završni postupak u proizvodnji čokolade, a to je končiranje. Končiranjem se želi osigurati da su sve krute čestice obložene masnoćom (Gutiérrez i Pérez, 2015). Tijekom končiranja odvija se niz međusobno neodvojivih fizikalnih i kemijskih procesa kojima se postiže željena čokoladna aroma. Praškasto grudičasti proizvod se prevodi u tekuću suspenziju šećera

i bezmasne suhe tvari kakao dijelova (Ačkar, 2013). Maillardovim reakcijama nastaju tvari koje stvaraju čokoladnu aromu te se smanjuje gorčina, a poboljšava se viskoznost i tečnost čokoladne mase. Međutim, lošu obradu ili lošu sirovinu končiranjem se ne može ispraviti (Beckett, 2008).



Slika 8 Prikaz petovaljaka (Ačkar, 2013)

Končiranje kod čokolada bez tvari mlijeka se provodi na temperaturama i do 80 °C duže vrijeme, dok se kod mliječnih provodi pri nižim temperaturama oko 60 °C od 10 do 24h.

Kemijske promjene koje se događaju tijekom končiranja su:

- oblikovanje arome čokolade,
- prozračivanje čime se oksidiraju tanini i smanjuje se trpkost i gorčina,
- Streckerovom odgradnjom oslobađaju se aminokiseline koje s reducirajućim šećerima provode Maillardove reakcije i stvaraju tvari čokoladne arome.

Fizikalne promjene tijekom končiranja:

- razbijaju se aglomerati koji su nastali valcanjem,
- čestice bezmasne suhe tvari se prevlače mastima,

- čokoladna masa se homogenizira,
- otparava se višak vode i neželjeni hlapljivi spojevi te
- poboljšava se viskoznost, tečnost i tekstura čokoladne mase (Ačkar, 2013).

Končiranje se provodi u tri faze:

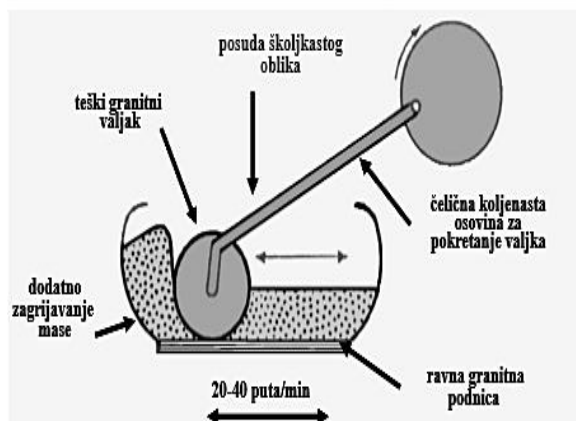
1. suho končiranje,
2. pastozna faza i
3. mokro končiranje.

Tijekom faze suhog končiranja čokoladna masa je u praškastom obliku. U ovoj fazi višak vode otparava, a isto tako uklanjaju se i nepoželjne hlapljive tvari (Beckett i sur., 2017). Povećavanjem temperature dolazi do smanjenja viskoznosti čokoladne mase i otapaju se čestice kakaovog maslaca i one obavijaju čestice bezmasne suhe tvari (Ačkar, 2013). Suho končiranje traje oko 3 do 4 sata i uslijed trenja čestica razvija se toplina te po završetku ove faze masa prelazi u pastozni oblik (Škrabal, 2009).

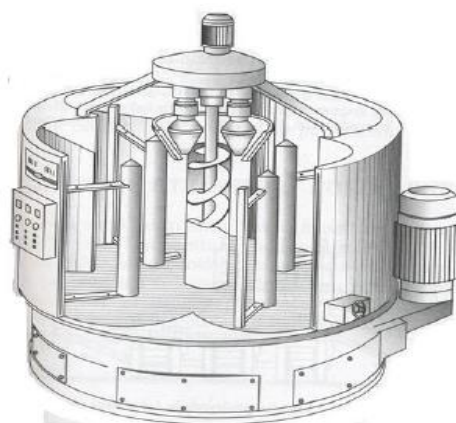
Tijekom pastozne faze važno je temperaturu održavati konstantnom. Također, količina vode se i dalje smanjuje i stvara se stabilan sloj masti na česticama bezmasne suhe tvari te se masa homogenizira (Ačkar, 2013).

Mokro končiranje je završna faza končiranja i tad se dodaje preostali dio kakaovog maslaca i masa postaje tekuća. S obzirom da je masa tekuća, počinje se prelijevati, dolazi u dodir sa zrakom te se stvara poželjna aroma. Miješanje i prelijevanje omogućuje stvaranje homogene suspenzije i ovdje kakaov maslac obavija svaku česticu. Viskoznost čokoladne mase se pri kraju končiranja povisuje te se počinju formirati reološka svojstva čokoladne mase. Najčešće, pred kraj končiranja temperatura se snižava na 50 °C te se dodaju emulgatori i vanilin (Škrabal, 2009).

Uređaji za končiranje su: uzdužna (valjčana) konča, kontinuirane i rotacijske konče (**Slika 9** i **Slika 10**). Uzdužna konča ima posudu školjkastog oblika sa teškim granitnim valjkom koji se kreće naprijed-nazad. S obzirom da je malog kapaciteta, troši veliku količinu energije te je dugo vrijeme trajanja i teže se može kontrolirati temperatura, zbog čega se ne koristi često (Beckett, 2008). Češće se upotrebljavaju kontinuirane i rotacijske konče koje omogućavaju otparavanje vode te nepoželjnih hlapljivih tvari (Ačkar, 2013).



Slika 9 Uzdužna valjčana konča (web izvor 4)



Slika 10 Clover konča (Škrabal, 2009)

Kuglični mlin

Danas se u prehrambenoj industriji često koriste kuglični mlinovi u kojima se zajedno odvijaju procesi valcanja i končiranja (Slika 11 i 12). Njihovom upotrebom značajno se štedi energija, a omogućava se veliki kapacitet proizvodnje. Kuglični mlin je cilindrična posuda koja može biti postavljena horizontalno ili vertikalno (Zarić i sur., 2011). Ima dvostruke stjenke kroz koje struji voda određene temperature. U središtu se nalazi mješač s lopaticom i cijeli mlin je izrađen od nehrđajućeg čelika kao i kuglice koje se nalaze unutra (Džakić, 2016). Dugotrajnim miješanjem, mljevenjem i stalnom recirkulacijom čokoladne mase pri određenoj temperaturi dobiva se stabilna suspenzija čvrstih čestica u kakao maslacu (Zarić i sur., 2011). U kugličnom mlinu nalazi se određeni broj kuglica koje se sudaraju jedne s drugima. Brzina rotacije mješača oko središnje osi je veća kada se koriste kuglice manjeg promjera (Gutiérrez, 2017). Kuglice koje se nalaze unutar mlina mogu biti izrađene od keramike ili nehrđajućeg čelika, a njihove dimenzije mogu biti od 2 do 15 mm promjera. Kuglice ispunjavaju 60 do 80 % volumena kugličnog mlina (Toker i sur., 2016). Uslijed djelovanja sile trenja, udaranja i smicanja dolazi do usitnjavanja čestica. Ovisno o vremenu trajanja mljevenja dobiva se optimalna raspodjela veličina čestica. Brzina i vrijeme okretanja lopatice u kugličnom mlinu utječu na povećanje viskoznosti proizvoda (Toker i sur., 2016). Dakle, podešavanjem određenih parametara mogu se dobiti različiti proizvodi željene kvalitete. Alamprese i sur. (2007) provodili su istraživanje u kojemu su htjeli pronaći optimalne uvjete za proizvodnju čokolade kako bi imali kraće vrijeme

rafiniranja te manju potrošnju energije uz neizostavnu kvalitetu proizvoda. Rezultati su pokazali da je to ostvarivo te da je važno uzeti u obzir konstrukciju kugličnog mlina, njegovu visinu i promjer, a isto tako promjer i veličinu kuglica. Također su zaključili da reguliranjem temperature vode u vodenoj kupelji, količinom kuglica, brzinom i vremenom okretanja kuglica u mlinu može se utjecati na veličinu čestica i reološka svojstva čokoladne mase. Nadalje, istražili su količinu željeza u gotovom proizvodu koja se pokazala vrlo niskom što znači da je dobra kvaliteta čeličnih kuglica.

Prednost kugličnog mlina je mogućnost manipuliranja veličinom i distribucijom čestica. Također, može se kontrolirati brzina rotacije miješalice, temperatura te broj kuglica. Sustav kontrole temperature sadrži temperaturne senzore i termoregulatora koji se kontroliraju električnom pločom. Kontrolom temperature omogućuje se taljenje čvrstih tvari, ali i osigurava da toplina ne ošteti proizvod.

Nedostatak kugličnog mlina je otežano uklanjanje vlage i neželjene hlapljive tvari, kao i teška kontrola veličine čestica. Kvaliteta čokolade ovisi o broju, težini i promjeru kuglica, brzini vrtnje miješalice, temperaturi, brzini recirkulacije te sastavu samih sastojaka (Toker i sur, 2016).



Slika 11 Prikaz kugličnog mlina



Slika 12 Unutrašnjost kugličnog mlina

Temperiranje čokoladne mase

Stabilnost čokoladne mase i čokolade najviše ovise o kakaovom maslacu s obzirom da trigliciredi koji su u njemu zastupljeni mogu kristalizirati u šest različitih oblika. Svaki od polimorfni oblika razlikuje se po veličini, obliku, termodinamičkoj stabilnosti te temperaturi taljenja. Veličina im opada od I do VI, dok termodinamička stabilnost raste od VI do I. Kristalni oblici nastaju hlađenjem (Beckett, 2008).

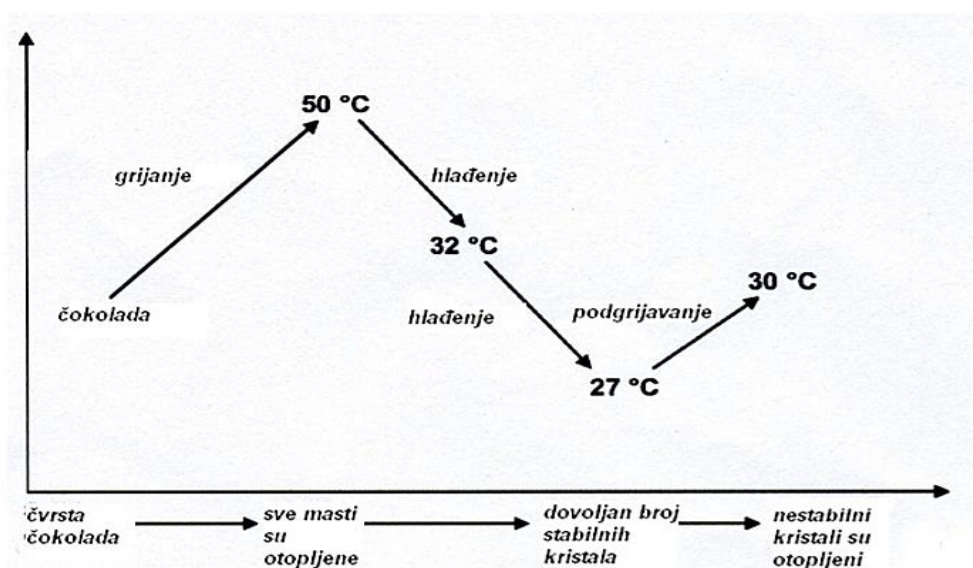
Svojstva polimorfni oblika kakaovog maslaca :

- **I ili γ -oblik** nastaje brzim hlađenjem tekuće čokoladne mase, točka tališta mu je oko 17 °C. Nestabilan je i stoga već za 60 sekundi prelazi u II ili α -oblik;
- **II ili α -oblik** nastaje iz γ -oblika ili pri nižim temperaturama, temperatura taljenja je od 22 do 24 °C. Stabilniji je od I oblika međutim u roku od 1 sata prelazi u $\beta 2'$ -oblik;
- **III ili $\beta 2'$ -oblik** nastaje iz α -oblika (stajanjem) ili skrućivanjem čokoladne mase u temperaturnom rasponu od 17 do 24 °C. Temperatura taljena ovog oblika je od 24 do 26 °C;
- **IV ili $\beta 1'$ -oblik** nastaje iz prethodnog oblika ili skrućivanjem čokoladne mase pri temperaturi koja je iznad one za nastajanje α -oblika. Talište je na temperaturama između 26-28 °C;
- **V ili $\beta 2$ -oblik** nastaje iz IV oblika, a talište mu je na temperaturama između 32 i 34 °C;
- **VI ili $\beta 1$ -oblik** je pravilan kristalni oblik uz najveći stupanj kontrakcije te je potpuno stabilan. Njegova temperatura taljenja je od 34 do 36 °C, a samo taljenjem može prijeći u druge oblike.

Svojstva kristalizacije kakaovog maslaca imaju veliku ulogu prilikom proizvodnje čokolade. Kristalizacija se odvija tijekom hlađenja u fazi temperiranja. Cilj procesa temperiranja je stvaranje što više stabilnih V i VI oblika kristala kako bi čokolada bila stabilna prilikom skladištenja. Kristalizacija kakaovog maslaca se dijeli u tri faze:

- nukleacija - stvaranje jezgri, poželjno je što više sitnijih kristala,
- rast kristala i
- skrućivanje (Ačkar, 2013; Beckett, 2008).

Stoga, posljednji proces u proizvodnji čokolade je temperiranje. Temperiranjem se želi osigurati nastanak stabilnih β oblika kristala. Kako bi se to ostvarilo, čokolada se podvrgava različitim temperaturama. Prvo je potrebno napraviti potpuno taljenje čokolade na 50 °C, a zatim hladiti do točke kristalizacije 32 °C. Nakon toga provodi se kristalizacija na 27 °C i na kraju se povisuje temperatura na 29 do 31 °C kako bi se otopili nepoželjni nestabilni oblici kakaovog maslaca (**Slika 13**). Temperiranjem se osigurava i otpornost na cvjetanje masti (Gutiérrez i Pérez, 2015). Važno je postići ujednačenu teksturu čokolade te dobar sjaj i lom i dobru toplinsku stabilnost (Windhab, 2017). Vrijeme temperiranja je jako bitno, ukoliko je prekratko, nastaju nedovoljno stabilni oblici kakaovog maslaca. Također, miješanje ima veliki utjecaj, ako je nedovoljno može doći do usporavanja kristalizacije, pojave krupnih kristala i nastanak manje stabilnih oblika (Ačkar, 2013). Ukoliko temperiranje nije dobro provedeno, površina čokolade brzo gubi sjaj, a dolazi i do sivljenja površine. Razlog sivljenja su nestabilni kristalni oblici kakaovog maslaca koji prelaze iz jedne modifikacije u drugu što se odražava i na strukturu čokolade (Škrabal, 2009). Nakon provedenog temperiranja, čokolada se lijeva u kalupe koji imaju 5 °C nižu temperaturu kako ne bi došlo do stvaranja nestabilnih oblika kakaovog maslaca (Windhab, 2017). Nakon punjenja u kalupe, kalupi se protresaju kako bi se istisnuli mjehurići zraka i kako bi se masa ravnomjerno rasporedila. Na kraju slijedi hlađenje najčešće u tunelskim hladnjacima (Ačkar, 2013).



Slika 13 Temperiranje i kristalizacija masti u čokoladi (Škrabal, 2009)

2.3. REOLOŠKA SVOJSTVA

2.3.1. REOLOGIJA

Reologija je grana fizike, znanstvena disciplina koja se bavi proučavanjem deformacija i tečenja krutih i tekućih materijala koji su podvrgnuti djelovanju sile. Reologija je dobivena od riječi *rheo* što znači teći i riječi *logos* što znači nauka. Idealna reološka svojstva su: elastičnost, plastičnost i viskoznost (Pichler, 2017). Osnovna reološka svojstva krutih materijala su elastičnost i plastičnost, a tekućina viskoznost. Viskoznost se može definirati kao otpor fluida smicanju njihovih čestica. Ovisno o viskoznosti, tekućine mogu biti newtonske i nenewtonske. Nenewtonske se dijele na stacionarne i nestacionarne, a također se mogu podijeliti i na vremenski zavisne (reopektične, tiksotropne) i vremenski nezavisne (pseudoplastične, dilatantne, binghamovske, nebinghamovske) (Pichler, 2017). Newtonsku viskoznost pokazuju fluidi kao što su voda, mlijeko i tekući med. Kod ovih sustava prilikom mirovanja nema jačih privlačnih sila između čestica, kod njih se odigravaju elastični sudari, a sile otpora se javljaju tek kod protjecanja. Deformacija koja je izazvana djelovanjem sile može se izraziti kao gradijent brzine između dvaju ploha. Viskoznost Newtonskih tekućina je konstanta i mijenja se samo s promjenom temperature.

Viskoznost se može matematički izraziti formulom (1) tj. Newtonovim zakonom:

$$\tau = \mu \cdot \left(\frac{du}{dy} \right) = \mu \cdot D \quad (1)$$

gdje je: τ = simično naprezanje (Pa);

μ = koeficijent viskoznosti (Pas);

D = brzina smicanja (s^{-1}) (Škrabal, 2009).

2.3.2. Reološka svojstva čokolade

Rastopljena čokolada je suspenzija čestica šećera, kakaa i/ili mliječnih krutina u kontinuiranoj masnoj fazi. Zbog prisutnosti čvrstih čestica u taljenom stanju, čokolada se ne ponaša kao

prava tekućina, ona pokazuje nenenewtonska svojstva tečenja. Stoga pripada binghamovskim tekućinama za koje se mora primijeniti minimalna sila kako bi došlo do tečenja (Chevalley, 1994). Određeni granični napon smicanja je tzv. prag naprezanja i tek kad se on postigne tekućina će poteći (Pichler, 2017). Početna viskoznost u trenutku tečenja čokoladne mase je maksimalna (μ_A). Kako raste brzina smicanja tako dolazi do pada viskoznosti, a pri visokim brzinama smicanja postiže se konstantna viskoznost. Kod nenenewtonskih tekućina viskoznost se mijenja s brzinom smicanja, dok se u nekim slučajevima viskoznost mijenja i s vremenom, dakle radi se o prividnoj viskoznosti.

Plastično ponašanje Bingham je definirao sljedećim izrazom, formula (2):

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \frac{du}{dy} \quad \text{ili} \quad \tau = K \cdot \gamma + \tau_0 \quad (2)$$

gdje je: τ = smično naprezanje (Pa);

K = koeficijent koenzistencije ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$);

γ = gradijent brzine smicanja između dvije plohe ili brzina smicanja (s^{-1});

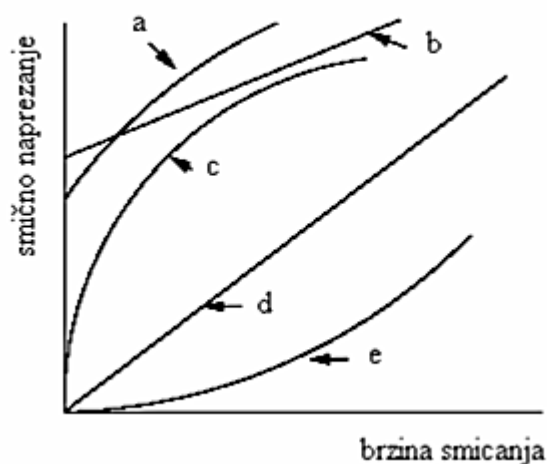
τ_0 = prag naprezanja (Pa).

Prema Casson-u plastična viskoznost je granična vrijednost viskoznosti kod beskonačno velike brzine smicanja. Casson-ova granica tečenja je zapravo granična vrijednost smicanja koju je potrebno postići kako bi došlo do tečenja.

Svojstva tečenja Casson je opisao sljedećom formulom (3):

$$\sqrt{\mu_{CA}} = \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau_{CA}}}{\sqrt{D}} \quad (3)$$

Gdje je: μ_{CA} = plastična viskoznosti (Pas); τ_{CA} = granica tečenja (Pa); D = brzina (s^{-1}); τ = smično naprezanje (Pa) (Škrabal, 2009).



Slika 14 Prikaz odnosa smičnog naprezanja i brzine smicanja za tekućine : a- Herchel-Bulkey, b- Binghamovska plastična, c- pseudoplastična, d- Newtonska, e- dilatantna tekućina (Škrabal, 2009)

Sastojci čokolade različito utječu na njezina reološka svojstva. Mliječni proteini doprinose kremastoj teksturi, kazein djeluje kao surfaktant i smanjuje viskoznost čokolade dok proteini sirutke povećavaju viskoznost (Afoakwa i sur., 2007). Slobodna mliječna mast mlijeka u prahu može se miješati s kakaovim maslacem i ukoliko je ukomponirana u kontinuiranu fazu mliječne čokolade, povoljno utječe na svojstva tečenja čokoladne mase. Najbolja reološka svojstva koja uključuju nisku granicu tečenja i viskoznost ima mliječna čokolada s mlijekom u prahu koji je proizveden sušenjem na valjcima (Škrabal, 2009). Viskoznost suspenzije šećer – kakaov maslac značajno je viša od viskoznosti suspenzije kakaove čestice – kakaov maslac pri čemu imaju isti udio čvrstih tvari. Ukoliko je udio čvrstih čestica velik i njihova površina, kakaov maslac koji je u suspenziji ne može obaviti sve čestice šećera i stoga dolazi do porasta viskoznosti (Škrabal, 2009). Poznato je da razrjeđivanje suspenzije čestica tekućinom koja tvori njezinu kontinuiranu fazu (u ovom slučaju to je kakaov maslac sa mliječnom masti ili bez mliječne masti) smanjuje njezinu viskoznost (Cheavalley, 1994). Tekuće masti, kakaov maslac i mliječna mast omogućuju čokoladi da teče. Što je veći udio masti, udaljenost između krutih čestica se povećava i stoga viskoznost pada (Beckett i sur., 2017).

Utjecaj veličine čestica na reološka svojstva čokolade

Sve čvrste čestice je potrebno usitniti kako bi se izbjegla zrnatost čokolade. Šećer se mora razbijati više puta, kako se usitnjava, stvaraju se nove površine koje moraju biti obložene masnoćom (Beckett i sur., 2017). Distribucija čestica je važna, ukoliko su čestice male njihova površina je velika te je stoga potrebno više masti kako bi se one obložile (Chevalley, 1994). Kristalna struktura šećera tijekom proizvodnje čokolade sadržana u smjesi nije poželjna jer je potrebno manje masti za oblaganje amornog šećera, a time je potrebno manje kakaovog maslaca da se dobije potrebna viskoznost čokolade (Guzmán, 2015).

Ukoliko industrijska čokolada ima visoku granicu tečenja, a plastična viskoznost je samo malo povišena, treba istražiti veličinu čestica jer postupak mljevenja možda proizvodi previše finih čestica. Visoka granica tečenja može se suzbiti upotrebom aktivnog sredstva (Beckett i sur., 2017).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj dodataka različitih emulgatora na svojstva tamne i mliječne čokolade. Postupak proizvodnje čokolade proveden je u laboratorijskom kugličnom mlinu. Nakon proizvodnje, kalupljenja i hlađenja čokoladama su određivani sljedeći parametri: boja (nakon hlađenja, 24 sata, 48 sati i tjedan dana), tvrdoća, veličina čestica i viskoznost.

3.2. MATERIJALI

Za proizvodnju tamne i mliječne čokolade korištene su sljedeće sirovine:

- Kakaova masa, tvrtka DGF, Francuska, na tržište stavlja Gourmandise, Hrvatska;
- Kakaov maslac, tvrtka DGF, Francuska, na tržište stavlja Gourmandise, Hrvatska;
- Šećer u prahu, tvrtka DGF, Francuska, na tržište stavlja Gourmandise, Hrvatska;
- Mlijeko u prahu, Dukat d.d., Hrvatska;
- Tekući sojin lecitin, EU; Azelis Croatia d.o.o., Hrvatska;
- PGPR, EU; Azelis Croatia d.o.o., Hrvatska;
- Vanilin, Acros organics, Belgija.

3.3. METODE

3.3.1. Proizvodnja čokolade

Čokolada se proizvodila miješanjem sirovina u laboratorijskom kugličnom mlinu koji je izrađen u suradnji PTF-a i D & D metal Osijek (**Slika 15**). Svi dijelovi kugličnog mlina izrađeni su od nehrđajućeg čelika. Baza mlina je posuda sa dvostrukom stjenkom od 5 L. Mlin pokreće elektromotor snage 1,3 kW uz mogućnost regulacije brzine rotiranja mješača. Kuglice koje su također izrađene od nehrđajućeg čelika promjera su 9,525 mm. Tijekom miješanja temperatura materijala se može regulirati pomoću cirkulirajuće vodene kupelji. Proizvodnja je

započela miješanjem kakaove mase, kakaovog maslaca (2/3), šećera u prahu te emulgatora (i mlijeka u prahu kod mliječne čokolade), nakon dva sata miješanja dodavao se ostatak kakao maslaca, zatim nakon dva i pol sata dodavan je vanilin. Ukupno trajanje miješanja bilo je 3 sata, a brzina okretaja je bila 60 o/min. Temperatura vodene kupelji se održavala na 55 °C. U proizvodnji tamne čokolade za miješanje korišteno je 2,5 kg kuglica, a kod mliječne čokolade 3 kg kuglica. Nakon procesa miješanja u kugličnom mlinu, na čokoladama je proveden proces ručnog temperiranja, mjereno tempermetrom Sollich Tempermeter E3 (raspon temper indeksa: 4-7) i zatim ručno stavljanje u kalupe, uz protresanje kalupa na vibracijskom stolu. Nakon hlađenja (8 °C) dobivenim čokoladama određeni su sljedeći parametri: boja (nakon hlađenja, 24 sata, 48 sati i tjedan dana), tvrdoća, veličina čestica i viskoznost.



Slika 15 Kuglični mlin (Babić i sur., 2018)

Receptura uzoraka (svi uzorci su proizvedeni na 500 g smjese):

TAMNE ČOKOLADE – 2,5 kg kuglica tijekom miješanja

Osnova recepture: 36 % kakaova masa, 21,47 % kakaov maslac, 42 % šećer u prahu, 0,03 % vanilin; dodatak emulgatora:

- **UZORAK 1** - 0,5 % lecitin,
- **UZORAK 2** - 0,5 % PGPR,
- **UZORAK 3** - 0,25 % lecitin + 0,25 % PGPR.

MLIJEČNE ČOKOLADE - 3 kg kuglica tijekom miješanja

Osnova recepture: 12 % kakaova masa, 22 % kakaov maslac, 45 % šećer u prahu, 20,47 % mlijeko u prahu, 0,03 % vanilin; dodatak emulgatora:

- **UZORAK 4** - 0,5 % lecitin,
- **UZORAK 5** - 0,5 % PGPR-a,
- **UZORAK 6** - 0,25 % lecitina + 0,25 % PGPR-a.

Kontrolni uzorci u ovom istraživanju su tamna i mliječna čokolada s lecitinom.

3.3.2. Određivanje boje

Za određivanje boje čokoladama korišten je kromametar Konica Minolta CR -400 s nastavkom za krute materijale (**Slika 16**). Kromametar je prvo kalibriran pomoću kalibracijske pločice, a zatim je mjerenje boje provedeno u sustavima CIEL*a*b* i LCh. Provedeno je po pet mjerenja za svaki uzorak, a zatim je izračunata srednja vrijednost te standardna devijacija.



Slika 16 Kromametar Konica Minolta CR – 400 (Jozinović, 2015)

Ukupna promjena boje ΔE računa se prema formuli (4):

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (b - b_0)^2 + (a - a_0)^2} \quad (4)$$

Pri čemu L_0 , b_0 , a_0 predstavljaju vrijednosti boje za kontrolni uzorak. Kontrolni uzorak u ovom istraživanju su tamna i mliječna čokolada s lecitinom. Kromametar daje vrijednosti za sljedeće parametre:

- L^* - svjetlina;
- a^* - ukoliko su za ovaj parametar dobivene vrijednosti pozitivne, u domeni su crvene boje, a ukoliko su negativne u domeni su zelene boje;
- b^* - ukoliko su za ovaj parametar dobivene vrijednosti pozitivne, u domeni su žute boje, a ukoliko su vrijednosti negativne u domeni su plave boje;
- C – zasićenost boje;
- h_0 – ton boje, a kreće se u rasponu od 0° (crvena), 90° (žuta), 180° (zelena), 270° (plava) te natrag do 0° (Barišić, 2018).

Indeks izbjeljivanja računa se prema formuli (5):

$$WI = 100 - [(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2-0,5}] \quad (5)$$

3.3.3. Određivanje viskoznosti

Reološka svojstva uzoraka čokolade određena su rotacijskim reometrom Rheo Stress 600 (Haake, Njemačka) pri temperaturi od 40 ± 1 °C (IOCCC, 2000). Čokolade su rastopljene i korištene u tekućem obliku kako bi se odredila viskoznost. Primjenom metode histerezne petlje određene su krivulje protoka pomoću sustava koncentričnih cilindara (senzor Z20 DIN). Brzina smicanja povećavana je od 0 s^{-1} do 60 s^{-1} tijekom 180 s, nakon čega je održavana konstantnom tijekom 60 s uz maksimalnu brzinu od 60 s^{-1} te je nakon toga smanjena sa 60 s^{-1} na 0 s^{-1} unutar 180 s (Lončarević i sur., 2018).



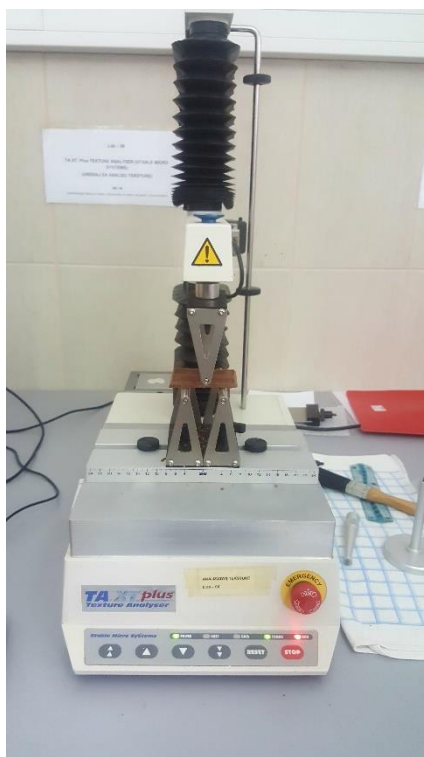
Slika 17 Rheo Stress 600 (web izvor 5)

3.3.4. Određivanje teksture

Tekstura čokolade određena je pomoću analizatora teksture TA.XT2 Plus, Stable Micro System, Velika Britanija (Slika 17), uz primjenu metode za mjerenje tvrdoće (N) pomoću nastavka *three point bending rig*. Tvrdoća se određuje kao maksimalna sila koja je potrebna da bi se čokolada prelomila na dva dijela. Mjerenje je provedeno u pet paralelnih mjerenja, a rezultati su izraženi kao srednja vrijednost i standardna devijacija te su prikazani grafički (Jozinović, 2015).

Čokolada je za potrebe mjerenja podijeljena na tri jednaka dijela dužine te podvrgnuta sljedećim uvjetima:

- Brzina tijekom mjerenja: 3,00 mm/sec
- Put noža: 5,000 mm.



Slika 18 Analizator teksture TA.XT2 Plus, Stable Micro System

3.3.5. Određivanje veličine čestica

Određivanje veličine čestica uzoraka čokolade određeno je pomoću analizatora veličine čestica Mastersizer 2000 laser (Malvern Instruments, England). Rezultati su kvantificirani kao raspodjela veličine čestica na temelju volumena pomoću softvera Mastersizer 2000.



Slika 19 Mastersizer 2000 laser (web izvor 6)

4. REZULTATI I RASPRAVA

Osnovni cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj dodataka različitih emulgatora (lecitina i PGPR te njihove kombinacije) na svojstva tamne i mliječne čokolade.

4.1. BOJA ČOKOLADA

Boja je jedan od najvažnijih parametara s obzirom da ona direktno utječe na izgled proizvoda i samim time i na prihvatljivost proizvoda kod potrošača. Rezultati promjena boje kod uzoraka čokolada s različitim emulgatorima prikazani su u **Tablici 3**.

Tablica 3 Promjene boje uzorcima čokolada s različitim emulgatorima mjerene nakon hlađenja, nakon 24 h, nakon 48 h i nakon tjedan dana

Uzorak	Vrijeme mjerenja	L*	a*	b*	C	h°	ΔE	WI
1	0 h	30,53 ± 0,76	9,30 ± 0,05	8,78 ± 0,27	12,79 ± 0,21	43,32 ± 0,82		29,36 ± 0,65
	24 h	29,55 ± 0,42	8,75 ± 0,17	7,84 ± 0,24	11,75 ± 0,26	41,85 ± 0,63	1,49 ± 0,34	28,58 ± 0,37
	48 h	29,09 ± 0,70	8,58 ± 0,13	7,56 ± 0,29	11,44 ± 0,27	41,36 ± 0,84	2,07 ± 0,51	28,17 ± 0,63
	tjedan dana	28,92 ± 0,67	8,34 ± 0,13	7,30 ± 0,04	11,09 ± 0,11	41,19 ± 0,35	2,44 ± 0,35	28,06 ± 0,60
2	0 h	30,06 ± 0,43	8,40 ± 0,12	7,71 ± 0,24	11,41 ± 0,24	42,54 ± 0,53		29,14 ± 0,36
	24 h	29,42 ± 0,33	8,22 ± 0,16	7,35 ± 0,08	11,03 ± 0,17	41,79 ± 0,31	0,78 ± 0,28	28,56 ± 0,28
	48 h	29,09 ± 0,20	8,14 ± 0,27	7,32 ± 0,16	10,95 ± 0,29	41,96 ± 0,72	1,10 ± 0,26	28,25 ± 0,14
	tjedan dana	29,07 ± 0,24	8,24 ± 0,22	7,37 ± 0,31	11,06 ± 0,36	41,79 ± 0,71	1,09 ± 0,32	28,21 ± 0,16
3	0 h	31,54 ± 0,10	9,35 ± 0,10	8,93 ± 0,36	12,93 ± 0,32	43,70 ± 0,86		30,33 ± 0,07
	24 h	29,73 ± 0,08	8,35 ± 0,05	7,41 ± 0,13	11,16 ± 0,12	41,56 ± 0,44	2,57 ± 0,08	28,85 ± 0,07
	48 h	29,57 ± 0,16	8,54 ± 0,20	7,58 ± 0,44	11,42 ± 0,43	41,53 ± 1,14	2,55 ± 0,33	28,64 ± 0,13
	tjedan dana	29,37 ± 0,07	8,48 ± 0,17	7,53 ± 0,10	11,34 ± 0,19	41,71 ± 0,31	2,74 ± 0,06	28,46 ± 0,08
4	0 h	40,29 ± 0,46	10,69 ± 0,19	14,85 ± 0,26	18,29 ± 0,32	54,25 ± 0,16		37,55 ± 0,31
	24 h	39,30 ± 0,30	10,59 ± 0,15	14,36 ± 0,16	17,84 ± 0,18	53,62 ± 0,39	1,12 ± 0,26	36,73 ± 0,27
	48 h	39,06 ± 0,58	10,59 ± 0,17	14,40 ± 0,22	17,88 ± 0,24	53,63 ± 0,41	1,33 ± 0,53	36,50 ± 0,49
	tjedan dana	39,43 ± 0,46	10,51 ± 0,11	14,36 ± 0,20	17,80 ± 0,19	53,79 ± 0,39	1,01 ± 0,43	36,87 ± 0,36
5	0 h	38,47 ± 0,97	10,62 ± 0,12	14,54 ± 0,47	18,01 ± 0,41	53,83 ± 0,87		35,89 ± 0,74
	24 h	38,87 ± 0,58	10,69 ± 0,07	14,80 ± 0,15	18,26 ± 0,12	54,17 ± 0,37	0,58 ± 0,42	36,20 ± 0,48
	48 h	38,69 ± 0,64	10,67 ± 0,12	14,78 ± 0,12	18,23 ± 0,07	54,16 ± 0,47	0,54 ± 0,40	36,04 ± 0,54
	tjedan dana	38,40 ± 0,72	10,65 ± 0,12	14,68 ± 0,23	18,14 ± 0,15	54,02 ± 0,67	0,61 ± 0,34	35,79 ± 0,60
6	0 h	39,73 ± 0,74	10,70 ± 0,08	14,87 ± 0,29	18,33 ± 0,28	54,25 ± 0,38		37,01 ± 0,57
	24 h	38,85 ± 0,80	10,63 ± 0,12	14,34 ± 0,41	17,85 ± 0,38	53,44 ± 0,66	1,06 ± 0,77	36,30 ± 0,61
	48 h	38,68 ± 0,69	10,70 ± 0,13	14,31 ± 0,51	17,87 ± 0,46	53,20 ± 0,80	1,23 ± 0,72	36,13 ± 0,49
	tjedan dana	38,21 ± 0,49	10,65 ± 0,12	14,25 ± 0,46	17,77 ± 0,41	53,10 ± 0,68	1,66 ± 0,58	35,70 ± 0,33

*1-tamna čokolada s lecitinom; 2-tamna čokolada s PGPR-om; 3-tamna čokolada s lecitinom i PGPR-om; 4-mliječna čokolada s lecitinom; 5-mliječna čokolada s PGPR-om; 6-mliječna čokolada s lecitinom i PGPR-om

ΔE je ukupna promjena boje koja se dobiva računski iz formule (4), a WI je indeks svjetline koji se računa prema formuli (5).

Ocjenjivanje odstupanja boja se može provesti na osnovi vrijednosti kolorimetrijske razlike, prema sljedećim kriterijima:

$\Delta E = (0 - 0,5)$ ne vidi se razlika boja; $\Delta E = (0,5 - 1,5)$ razlika se teško uočava ljudskim okom, $\Delta E = (1,5 - 3)$ razliku uočavaju trenirani senzorski analitičari; $\Delta E = (3 - 6)$ razliku boja uočavaju prosječne osobe; $\Delta E = (6 - 12)$ očigledna odstupanja boje; $\Delta E > 12$ ekstremna razlika u boji (Ačkar, 2010).

U uzorku **1** (tamna čokolada sa lecitinom) u **Tablici 3** vidljivo je da mjerenjem boje nakon hlađenja, 24 h, 48 h te tjedan dana dolazi do smanjivanja vrijednosti L^* što znači da je došlo do potamnjenja čokolade. Vrijednost parametra a^* se također blago smanjuje, ali su vrijednosti i dalje u domeni crvene boje, isto tako vrijednost parametra b^* se smanjivala, ali i dalje su vrijednosti u domeni žute boje. U uzorku **2** (tamna čokolada sa PGPR-om) vrijednosti svih parametara su se također blago smanjivale, no početno mjerenje nakon hlađenja je odmah imalo niže vrijednosti nego kod uzorka 1. Kod uzorka **3** (tamna čokolada sa lecitinom i PGPR-om) vrijednosti su isto tako blago opadale, međutim početne vrijednosti odmah nakon hlađenja kod ovog uzorka u svim parametrima su bile veće nego kod uzoraka 1 i 2. Ukupna promjena boje (ΔE) kod uzorka 1 je bila oko 1,5 - 2,5 kod uzorka 2 oko 1 – 1,10 dok je promjena boje kod uzorka 3 s kombinacijom emulgatora oko 2,57 – 2,74 što pokazuje malu promjenu između mjerenja. Najveća promjena boje od mjerenja boje nakon 24 h i nakon tjedan dana je kod uzorka 1, a najmanja kod čokolade s kombinacijom emulgatora.

Kod uzorka **4** (mliječna čokolada s lecitinom) u **Tablici 3** vidljivo je da mjerenjem boje nakon hlađenja, 24 h, 48 h te tjedan dana dolazi do smanjivanja vrijednosti L^* što znači da je došlo do potamnjenja čokolade iako su vrijednosti parametara L^* , a^* i b^* viši s obzirom da se radi o mliječnoj čokoladi. Također, vrijednost parametra a^* se blago smanjuje, ali su vrijednosti i dalje u domeni crvene boje, isto tako vrijednost parametra b^* se smanjivala, ali i dalje su vrijednosti u domeni žute boje. Kod uzorka **5** (mliječna čokolada sa PGPR-om) početne vrijednosti nakon hlađenja su odmah nešto niže od uzorka 4, a vrijednosti i ovdje blago opadaju. Kod uzorka **6** (mliječna čokolada s lecitinom i PGPR-om) vrijednosti nakon hlađenja su vrlo blizu vrijednostima uzorka 4 nakon hlađenja, a isto tako blago opadaju tijekom idućih mjerenja. Ukupna promjena boje kod uzorka 4 je oko 1, kod uzorka 5 je niža oko 0,5, a kod

uzorka 6 je također oko 1 kao i kod uzorka 4 iz čega se zaključuje da su neznatne promjene boje s obzirom na različite emulgatore. Također te se razlike $\Delta E = (0,5 - 1,5)$ teško uočavaju ljudskim okom (Ačkar, 2010). Najveća promjena boje od mjerenja boje nakon 24 h i nakon tjedan dana je kod uzorka 6, a najmanja promjena boje je kod čokolade s PGPR-om. Veće su promjene boje kod tamnih čokolada nego kod mliječnih.

Indeks svjetline postepeno opada u svim uzorcima što znači da dolazi do tamnjenja čokolada, što se prema Pastoru i sur. (2007) može zapravo pripisati gubitku sjaja čokolada do kojeg dolazi tijekom skladištenja, osobito uz više temperature.

Pastor i sur. (2007) istraživali su utjecaj temperature na promjenu sjaja i boje tijekom skladištenja tamnih čokolada. U svom istraživanju zaključili su da je značajno veći utjecaj temperature na smanjenje sjaja čokolada tijekom skladištenja, nego na njihovu boju. Tijekom skladištenja, u svim uzorcima, što je temperatura bila viša sjaj čokolade je bio manji. Također, tvrde da tek kada se pojavi cvjetanje masti tada dolazi do značajne promjene boje. Nadalje, navode da količina kakaa utječe na boju tako da što je veći udio kakaa boja čokolade je stabilnija.

Mokhtari i Esmaili (2013) su provodili istraživanje sa osam tamnih čokolada koje su imale različite koncentracije lecitina, PGPR-a i glicerina, pri čemu su čokolade hlađene na 7 i – 18 °C. Rezultati pokazuju da emulgatori značajno utječu na boju čokolada. Zaključili su da je najveća svjetlina postignuta pri primjeni lecitina u najmanjoj koncentraciji odnosno pri maksimalnoj koncentraciji PGPR-a.

4.2. TEKSTURA

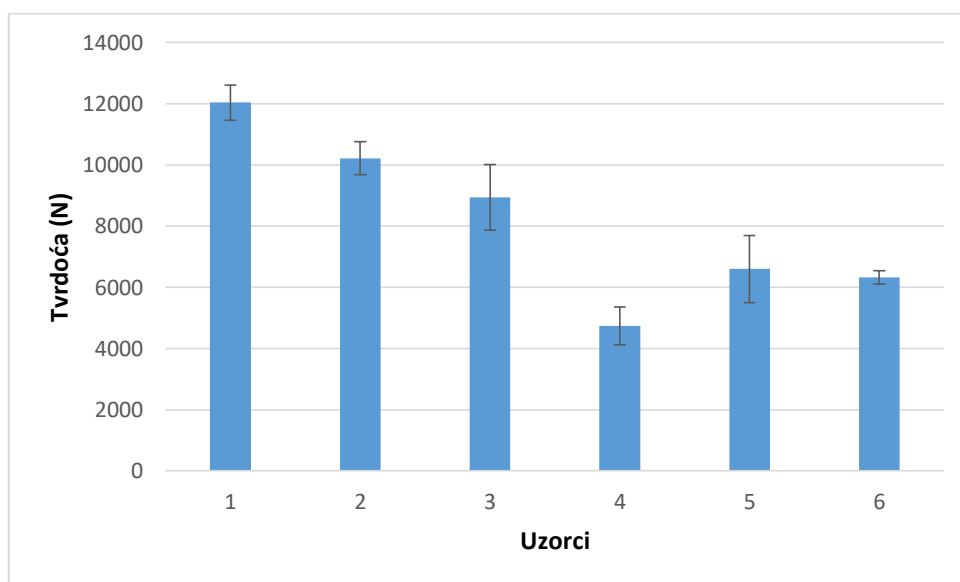
Tekstura i izgled čokolade ključni su atributi u prihvatljivosti proizvoda kod potrošača. Iako se percepcija teksture dobiva za vrijeme žvakanja proizvoda, pojedinci također percipiraju teksturu i vidom (Afoakwa i sur., 2008). Metoda proizvodnje, temperiranje, polimorfizam te temperature hlađenja određuju tvrdoću čokolade (Beckett, 2008).

Ashkezary i sur. (2018) utvrdili su da se tvrdoća čokolade smanjivala s povećanim udjelom emulgatora.

Na **Slici 20** prikazani su rezultati mjerenja tvrdoće uzoraka čokolada sa različitim emulgatorima. Uzorak 1 (tamna čokolada s lecitinom) ima najveću tvrdoću dok uzorak 2

(tamna čokolada s PGPR-om) ima nešto manju tvrdoću. Kombinacija emulgatora lecitina i PGPR-a u uzorku 3 daje manju tvrdoću od uzorka koji sadrže po jednu vrstu emulgatora. Može se zaključiti da lecitin povećava tvrdoću tamne čokolade više od PGPR-a.

Prema **Slici 20** uzorak 4 (mliječna čokolada sa lecitinom) ima nisku tvrdoću, dok uzorak 5 (mliječna čokolada sa PGPR-om) ima dosta veću tvrdoću od uzorka 4. Kombinacija emulgatora lecitina i PGPR-a u uzorku 6 rezultirala je sa nešto nižom tvrdoćom od uzorka 5. Svi uzorci mliječne čokolade neovisno o emulgatoru imaju značajno niže tvrdoće od tamnih čokolada. Razlog tome je prisutnost mliječne masti u mliječnoj čokoladi. Mliječna mast je pri sobnoj temperaturi gotovo u tekućem stanju stoga se mora paziti na količinu mliječne masti koja se dodaje kako bi se čokolada održala krutom (Beckett, 2008). Vidljivo je da PGPR više povećava tvrdoću mliječne čokolade od lecitina.



Slika 20 Utjecaj dodataka različitih emulgatora na tvrdoću čokolade

*1-tamna čokolada, lecitin; 2-tamna čokolada, PGPR; 3-tamna čokolada, lecitin i PGPR; 4-mliječna čokolada, lecitin; 5-mliječna čokolada, PGPR; 6-mliječna čokolada, lecitin i PGPR

4.3. VELIČINA ČESTICA U ČOKOLADI

Raspodjela veličine čestica ključna je za određivanje reoloških svojstava čokolade uz izravan utjecaj na okus proizvoda (Afoakwa i sur., 2007).

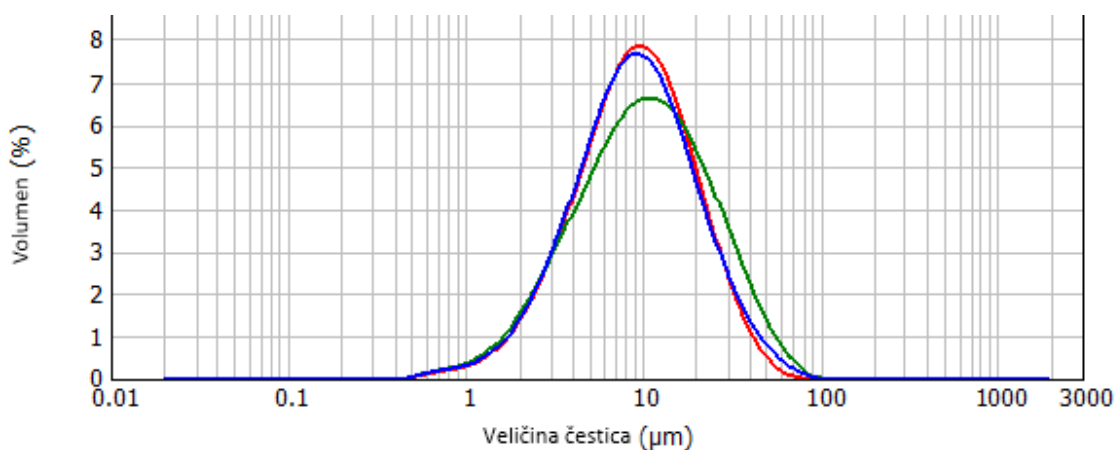
Veličina najveće čestice je ključni parametar za proizvodnju čokolade i ima važnu ulogu što se tiče tvrdoće čokolade, senzorskih svojstava te ostalih svojstava čokolade. Velike čestice dovode do stvaranja zrnatosti čokolade u ustima, dok male čestice utječu na svojstva tečenja čokolade. Veličina čestica u čokoladi se kreće od 1 do 50 μm , pri čemu čestice veće od 30 μm uzrokuju zrnatost čokolade (Ashkezary i sur., 2018).

Krüger (1999) je zaključio da je minimalna veličina čestica za optimalna reološka svojstva 6 μm .

Afoakwa i sur. (2007) u istraživanju veličine čestica na svojstva tamne čokolade zaključili su da povećanje veličine čestica dovodi do smanjena plastične viskoznosti i granice tečenja čokolade.

Afoakwa i sur. (2008) utvrdili su da se smanjenjem veličine čestica sa 50 mikrona na 18 mikrona povećava tvrdoća čokolade.

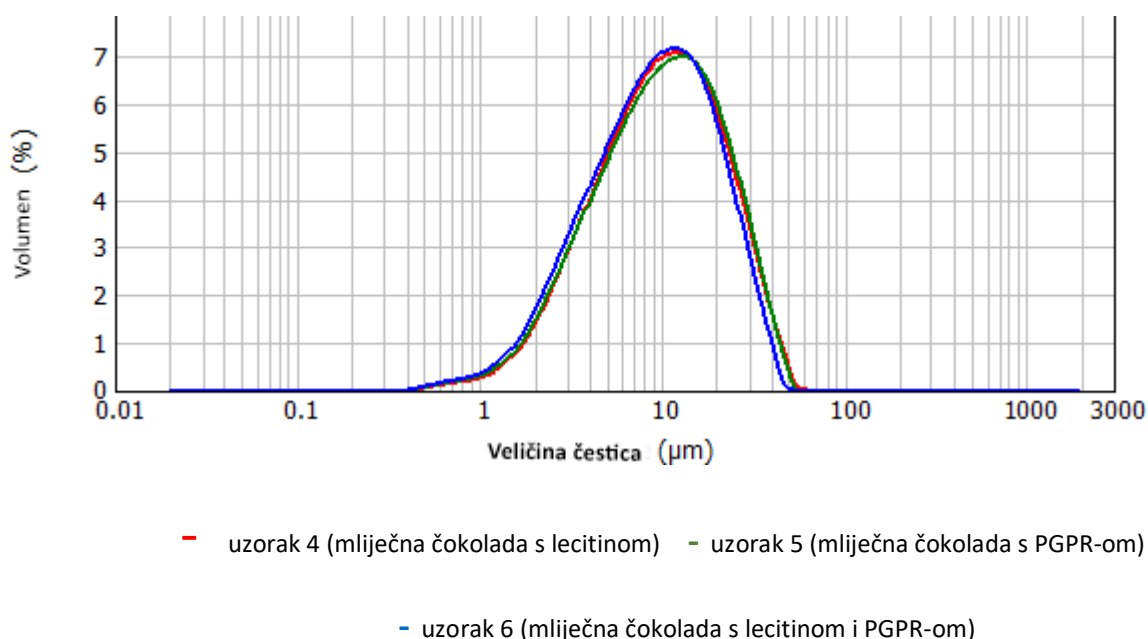
Smanjenje veličine čestica dovodi do povećavanja otpornosti čokolade na lom i daje veću tvrdoću (Afoakwa i sur., 2009).



- uzorak 1 (tamna čokolada s lecitinom) - uzorak 2 (tamna čokolada s PGPR-om)
- uzorak 3 (tamna čokolada s lecitinom i PGPR-om)

Slika 21 Prikaz veličine čestica tamnih čokolada s različitim emulgatorima

Slika 21 prikazuje volumnu raspodjelu veličine čestica (%) u uzorcima tamne čokolade. Prema zaključku Afoakwa i sur. (2007) povećanjem veličine čestica dolazi do širenja krivulje. S obzirom na to može se zaključiti da je najveće povećanje udjela velikih čestica prikazano na slici 21 u uzorku 2 međutim prema visini krivulje vidljivo je da veći dio volumena čestica ima istu veličinu. U uzorcima 1 i 3 krivulja je nešto uža što prema Afoakawi pokazuje manje povećanje raspona veličine čestica, ali kod tih uzoraka veliki dio čestica ima podjednaku veličinu. Dakle, prema dobivenim rezultatima u tamnoj čokoladi na najveći udio velikih čestica najviše utječe PGPR.



Slika 22 Prikaz veličine čestica mliječnih čokolada s različitim emulgatorima

Slika 22 prikazuje volumnu distribuciju čestica u uzorcima mliječnih čokolada. Prema slici je vidljivo da su krivulje podjednake širine što znači da različiti emulgatori u mliječnoj čokoladi nemaju značajan utjecaj na veličinu čestica. U svim uzorcima veliki volumni udio čestica ima podjednaku veličinu.

4.4. CASSON-OVA PLASTIČNA VISKOZNOST I GRANICA TEČENJA

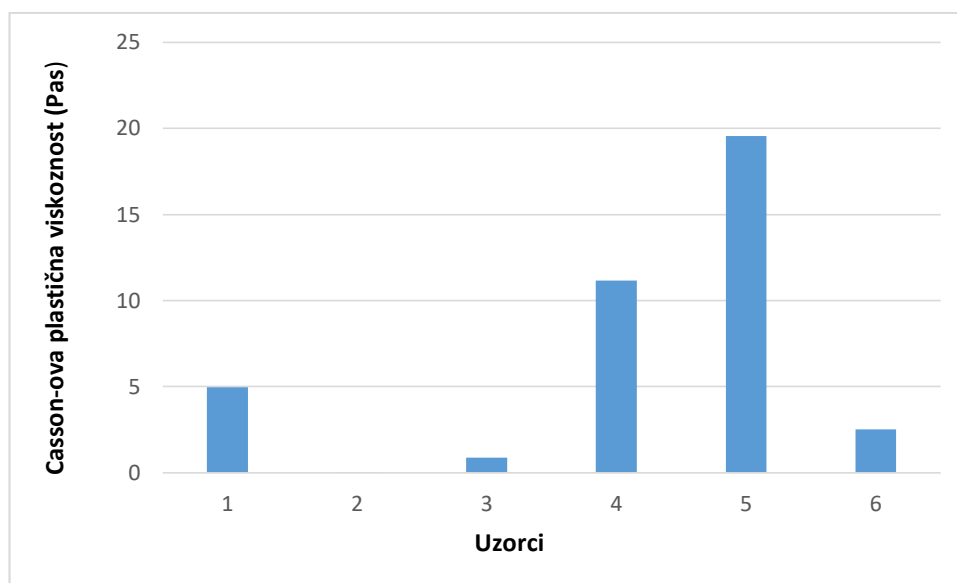
Proizvodnja čokolade nezamisliva je bez dodatka emulgatora kojima se postižu željena reološka svojstva, emulgatori utječu na operacije u postupku proizvodnje te definiraju parametre kakvoće (Škrabal, 2009).

Slika 23 pokazuje plastičnu viskoznost tamnih i mliječnih čokolada sa različitim emulgatorima. Tamna čokolada sa lecitinom (1) ima najveću viskoznost (4,95 Pas), dok tamna čokolada sa PGPR-om (2) ima izrazito malu plastičnu viskoznost (0,04949 Pas). Kombinacija emulgatora lecitina i PGPR-a u tamnoj čokoladi (3) rezultira plastičnom viskoznošću 0,8884 Pas koja je niža od uzorka 1, no nešto višom viskoznosti od uzorka 2. Može se zaključiti da lecitin u tamnoj čokoladi značajno doprinosi povećanju viskoznosti čokolade.

Ako se doda više od 0,5 % lecitina granica tečenja se povećava, dok plastična viskoznost i dalje pada (Afoakwa i sur., 2007).

Prema **Slici 23** mliječne čokolade bez obzira na emulgator imaju značajno više viskoznosti u odnosu na tamnu čokoladu. Razlog tome je što su u mliječnoj čokoladi prisutne krute čestice mlijeka koje doprinose povećanju količine vode u čokoladi koja utječe na povećavanje viskoznosti (Lucisano i sur., 2006).

Dakle, mliječna čokolada proizvedena s lecitinom ima viskoznost 11,17 Pas, a mliječna čokolada sa PGPR-om ima gotovo udvostručenu vrijednost viskoznosti (19,56 Pas). Kombinacija emulgatora u mliječnoj čokoladi značajno snižava njezinu plastičnu viskoznost te je ona 2,525 Pas. Vidljivo je da ovdje veći utjecaj na plastičnu viskoznost ima PGPR.

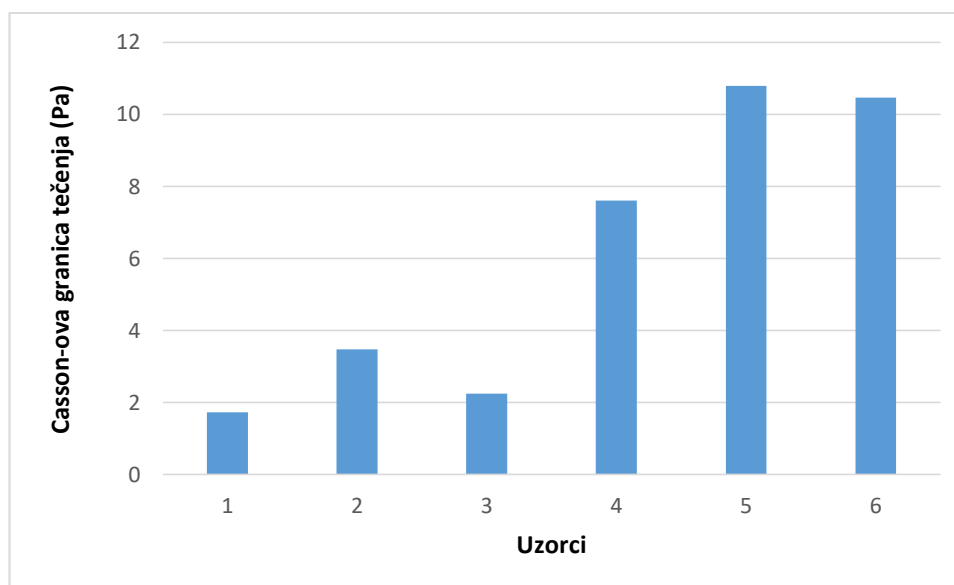


Slika 23 Casson-ova plastična viskoznost čokolada sa različitim emulgatorima

*1-tamna čokolada, lecitin; 2-tamna čokolada, PGPR; 3-tamna čokolada, lecitin i PGPR; 4-mliječna čokolada, lecitin; 5-mliječna čokolada, PGPR; 6-mliječna čokolada, lecitin i PGPR

Slika 24 prikazuje granicu tečenja tamnih i mliječnih čokolada sa različitim emulgatorima. Tamna čokolada s lecitinom ima granicu tečenja 1,734 Pas, dok tamna čokolada proizvedena s PGPR-om ima granicu tečenja 3,485 Pas. Kombinacija emulgatora ima višu vrijednost od čokolade s lecitinom, a nižu od čokolade sa PGPR-om (2,245 Pas). PGPR povećava granicu tečenja tamne čokolade više nego lecitin.

Mliječne čokolade neovisno o emulgatorima imaju značajno više granice tečenja od tamnih čokolada zbog mliječne masti koju sadrže. Dakle, mliječna čokolada s lecitinom ima vrijednost granice tečenja 7,607 Pas, a čokolada sa PGPR-om ima visoku granicu tečenja 10,8 Pas. Kombinacija emulgatora (0,25 % + 0,25 %) rezultira nešto nižom vrijednošću od 10,47 Pas. Također i ovdje PGPR povećava granicu tečenja mliječne čokolade više nego lecitin.



Slika 24 Casson-ova granica tečenja čokolada sa različitim emulgatorima

*1-tamna čokolada, lecitin; 2-tamna čokolada, PGPR; 3-tamna čokolada, lecitin i PGPR; 4-mliječna čokolada, lecitin; 5-mliječna čokolada, PGPR; 6-mliječna čokolada, lecitin i PGPR

Prema istraživanju kojeg je provela Škrabal (2009), najniža vrijednost plastične viskoznosti rezultat je 0,6 % lecitina u čokoladnoj masi pri čemu dolazi do porasta granice tečenja. Dodatak PGPR-a prilikom proizvodnje ima najmanji utjecaj na plastičnu viskoznost, a čokolade proizvedene s njim imale su najniže vrijednost granice tečenja. Utjecaj emulgatora na reološka svojstva najviše je ovisio o sirovinskom sastavu masa.

Schantz i Rohm (2005) ispitivali su utjecaj emulgatora na reološka svojstva mliječne i tamne čokolade. Dodatak lecitina u udjelu od 0,7 % kod tamne čokolade doveo je do pada viskoznosti, a isti udio PGPR-a doveo do nešto manjeg pada viskoznosti. Povećanim udjelom lecitina u mliječnoj čokoladi do 0,4 % došlo je do pada vrijednosti smičnog naprežanja, ali daljnjim povećanjem količine lecitina dolazi do blagog porasta smičnog naprežanja. Međutim, udio PGPR-a od 0,3 % uzrokovao je pad vrijednosti granice tečenja, a isto tako i plastične viskoznosti. Dodatkom 0,4 % PGPR-a u tamnu čokoladu došlo je do pada vrijednosti granice tečenja, a isto tako i dodatkom 0,7 %. Zaključili su da dodatak PGPR-a više utječe na pad vrijednosti plastične viskoznosti kod tamne čokolade kao i prema rezultatima koji su prikazani na **Slici 23**. Uočili su da je utjecaj na granicu tečenja i kod tamne i mliječne čokolade podjednak što je u skladu sa rezultatima prema **Slici 24** za granicu tečenja. U njihovom istraživanju, pri

dodatku 0,4 % lecitina došlo je do pada viskoznosti za oko 40 %, a za isti udio PGPR-a viskoznost je pala za 30 %.

Wilson i sur. (1998) kombinirali su lecitin i PGPR u različitim omjerima, a utvrdili su da se najbolji učinak postiže smjesom lecitina i PGPR-a u omjeru 1:2. Također, zaključili su da se primjenom smjese emulgatora postižu niže vrijednosti viskoznosti nego kada se koristi samo lecitin što je u skladu s rezultatima prikazanim na **Slici 23**.

Postoje i druga istraživanja gdje su se postigli optimalni omjeri lecitina i PGPR-a za najbolja svojstva čokolade. Schuster (1985) je došao do optimalnog odnosa lecitina i PGPR-a 2:1, Hasenhuettl i Hartel (1997) su zaključili da je optimalan omjer 2:1 dok Höfs i Taschke (2002) tvrde da je 3:1.

Prema istraživanju Pajin i sur. (2011) koji su proizvodili mliječnu čokoladu u kugličnom mlinu najbolja reološka svojstva mliječne čokolade postižu se kombinacijom PGPR i lecitina pri čemu PGPR-a ima 0,2 %, a lecitina 0,3 % na ukupnu masu sirovine.

5. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Utjecaj emulgatora lecitina i PGPR-a na boju – uočeno je prema rezultatima da su veće promjene boje kod tamnih čokolada nego kod mliječnih te da je indeks bjeline postepeno opadao u svim uzorcima. Najveća promjena boje kod tamnih čokolada je uočena kod tamne čokolade s lecitinom, a kod mliječne čokolade kod kombinacije emulgatora.
2. Utjecaj emulgatora lecitina i PGPR-a na teksturu – tamna čokolada s lecitinom imala je najveću tvrdoću, dok kod mliječne čokolade PGPR više utjecao na tvrdoću. Svi uzorci mliječne čokolade imali su značajno niže tvrdoće od tamnih čokolada zbog svog sirovinskog sastava.
3. Utjecaj emulgatora lecitina i PGPR-a na veličinu čestica – s obzirom na rezultate može se zaključiti da je najveći raspon veličine čestica zabilježe kod tamne čokolade s PGPR-om, međutim prema visini krivulje vidljivo je da veći dio volumena čestica ima istu veličinu. U uzorcima s lecitinom i kombinacijom emulgatora krivulja je nešto uža što pokazuje manji raspon veličine čestica, ali kod tih uzoraka vidljivo je da veliki volumni udio čestica ima gotovo istu veličinu. Kod mliječnih čokolada su krivulje podjednake širine što znači da različiti emulgatori u mliječnoj čokoladi nemaju značajan utjecaj na raspon veličine čestica. U svim uzorcima gotovo isti volumni udio čestica imao je podjednaku veličinu.
4. Utjecaj emulgatora lecitina i PGPR-a na viskoznost – u tamnoj čokoladi lecitin doprinosi većoj viskoznosti, a PGPR više utječe na pad vrijednosti viskoznosti. Kombinacijom emulgatora u mliječnoj čokoladi značajno se snižava njezina plastična viskoznost, a veći utjecaj na plastičnu viskoznost ima PGPR. Utjecaj emulgatora na granicu tečenja za tamnu i mliječnu čokoladu je isti.

6. LITERATURA

- Ačkar Đ: Izoliranje, modificiranje i karakteriziranje škroba pšenice. *Disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2010.
- Ačkar Đ: Materijali s predavanja na kolegiju „*Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda*“. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2013.
- Afoakwa EO, Paterson A, Fowler M: Factors influencing rheological and textural qualities in Chocolate - a review. *Trend in Food Science & Technology*, 18:290-298, 2007.
- Afoakwa EO, Paterson A, Fowler M, Vieira J: Characterization of melting properties in dark chocolates from varying particle size distribution and composition using differential scanning calorimetry. *Food Research International*, 41:751-757, 2008.
- Afoakwa EO, Paterson A, Fowler M, Vieira J: Microstructure and mechanical properties related to particle size distribution and composition in dark chocolate. *International Journal of Food Science and Technology*, 44:111-119, 2009.
- Alamprese C, Datei L, Semeraro Q: Optimization of processing parameters of a ball mill refiner for chocolate. *Journal of Food Engineering*, 83:638-636, 2007.
- Ashkezary MR, Maghsoudlou Y, Vatankhah A, Todaro A, Yeganehzad S: Effect of different emulsifiers and refining time on rheological and textural characteristics of compound chocolate. *Italian Journal of Food Science*, 30:26-36, 2018.
- Babić J: Materijali s predavanja na kolegiju „*Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda*“. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2016.
- Babić J, Jokić S, Strelec I, Jozinović A: *Katalog opreme*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2018.
- Beckett ST: *Industrial chocolate manufacture and use*. Blackwell Science, Oxford, 1999.
- Beckett ST: *The Science of Chocolate*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2008.
- Beckett ST, Fowler M, Ziegler G: *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*. Wiley Blackwell, Chichester, 2017.
- Barišić V: Fizikalna svojstva i udio ergot alkaloida u kukuruznim snack proizvodima s dodatkom raženih posija. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2018.
- Chevalley J: Chocolate flow properties. U *Industrial chocolate manufacture and use*, str. 139-155. Springer, Boston, MA, 1994.
- Coutel F, Fowler SM: Cocoa beans: from tree to factory. U *Beckett's industrial manufacture and use*, str. 10-30. Wiley Blackwell, Chichester, 2017.
- Directive 2000/36/EC: *Official Journal L 197*, str. 19 – 25, 2000.

- Džakić M: Utjecaj lecitina na svojstva namaza od kikirikija. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2016.
- Garti N, Aserin A: Effect of Emulsifiers on Cocoa Butter and Chocolate Rheology, Polymorphism, and Bloom. U *Cocoa Butter and Related Compounds*, str. 275-305. The Ratner Chair of Chemistry, Israel, 2012.
- Gutiérrez T, Pérez E: Significant Quality Factors in the Chocolate Processing Cocoa Post Harvest, and in Its Manufacture. U *Cocolate: cocoa byproducts technology, rheology, styling and nutrition*, str. 2-26. Nova Science Publishers, Inc, New York, 2015.
- Gutiérrez T: State of the Art Chocolate Manufacture. A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16:1313-1344, 2017.
- IOCCC, International Office of Cocoa, Chocolate, and Sugar Confectionery. *Viscosity of cocoa and chocolate products*. Analytical method 46. Available from CAOBISCO, Belgija, 2000.
- Jozinović A: Svojstva kukuruznih snack proizvoda obogaćenih s nusproizvodima prehrambene industrije. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2015.
- Krüger C: Sugar and bulk sweetener. U *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, str. 36-56. Blackwell Science, Oxford, 1999.
- Krüger C: Sugar and bulk sweeteners. U *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, str. 72-101. Wiley Blackwell, Chichester, 2017.
- Hasenhuettl GL, Hartel RW: *Food Emulsifiers and Their Applications*. Chapman & Hall, New York, 1997.
- Höfs M, Taschke H: Emulgatoren: Hilfsmittel mit vielfältigen Wirkmechanismen. *Zucker – und Süßwarenwirtschaft*, 55:6-8, 2002.
- Lončarević, I, Pajin B, Fišteš A, Šaponjac T, V, Petrović J, Jovanović P, Vulić J, Zarić D: Enrichment of white chocolate with blackberry juice encapsulate: Impact on physical properties, sensory characteristics and polyphenol content, *LWT – Food Science and Technology*, 2018.
- Lucisano M, Casiraghi E, Mariotti M: Influence of formulation and processing variables on ball mill refining of milk chocolate. *European food research and technology*, 223:797-802, 2006.
- Minifie WB: *Chocolate, Cocoa and Confectionery: Science and technology third edition*, str. 85-90. Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- Mokhtari S, Esmaili M: The effect of different concentrations of three types of emulsifier on color of an industrial-made dark chocolate. *Scientific Information Database*, Iran, 2013.

- Norberg S: Chocolate and confectionery fats. U *Modifying lipids for use in food*, str. 488-561. Woodhead publishing, Cambridge, 2006.
- Pajin B, Dokića Lj, Omorjana R, Lončarevića I, Simovića Š, Šereš Z: Influence of emulsifiers on the optimization of processing parameters of refining milk chocolate in the ball mill. *Acta Periodica Tehnologica*, 42:101-110, 2011.
- Pastor C, Santamaria J, Chiralt A, Aquilera JM: Gloss and colour of dark chocolate during storage. *Food science and technology international*, 13(1):27-34, 2007.
- Pichler A: Materijali s predavanja na kolegiju „Procesi u prehrambenoj industriji“. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2017.
- Pravilnik o kakau i čokoladnim proizvodima, «Narodne novine» broj 73/05.
- Roth A: Emulgatori u proizvodnji čokolade. *Završni rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2011.
- Schantz B, Rohm H: Influence of lecthin – PGPR blends on the rheological properties of chocolate. *LWT- Food science and technology*, 38:41-45, 2005.
- Schantz B, Linke L, Rohm H: Effects of diferent emulsifiers on rheological and physical properties of chocolate. *Proceedings of 3rd International Symposium on Food Rheology & Structure*, Zürich, Switzerland, 2006.
- Schuster G: *Emulgatoren in Lebensmitteln*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, Akademie Verlag, 1985.
- Skytte U, Kaylegian EK: Ingredients from milk. U *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, str. 103-118. Wiley Blackwell, Chichester, 2017.
- Škrabal S: Utjecaj sastojaka na reološko ponašanje čokoladnih masa i stabilnost čokolada. *Doktorski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2009.
- Toker OS, Zorlucan FT, Konar N, Dağlıoğlu O, Sagdic O, Sener D: Investigating the effect of production process of ball mill refiner on some physical quality paremeters of compound chocolate: response surface methodology aproach. *International journal od food science and tecnology*, 52:788-799, 2016.
- Trgovac M: Utjecaj dodatka šećera na stabilnost vanilina tijekom skladištenja. *Završni rad*. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2018.
- Wilson R, Van Schie BJ, Howes D: Overview of the Preparation, Use and Biological Studies on Polyglycerol Polyricinoleate (PGPR). *Food and Chemical Toxicology*, 36:9-10, 1998.
- Web izvor 1:
https://www.seeds-gallery.shop/1046-home_default/kakaovac-kakao-seme.jpg
[25.06.2019.]

Web izvor 2:

https://seos-project.eu/marinepollution/images/emulsion_o-w_200.jpg [26.06.2019.]

Web izvor 3:

http://www.lamba.hr/lmb/wp-content/uploads/2011/05/vanilin_prah.png [25.06.2019.]

Web izvor 4:

<https://www.google.com/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjw7L6yonjAhUSCuwKHdmPBSgQjRx6BAGBEAQ&url=%2Furl%3Fsa%3Di%26rct%3Dj%26q%3D%26esrc%3Ds%26source%3Dimages%26cd%3D%26ved%3D%26url%3Dhttps%253A%252F%252Fzir.nsk.hr%252Fislandora%252Fobject%252Fvup%253A389%252Fpreview%26psig%3DAOvVaw1nZN7niY9X77jL615glGoi%26ust%3D1561722244064556&psig=AOvVaw1nZN7niY9X77jL615glGoi&ust=1561722244064556> [26.06.2019.]

Web izvor 5:

http://www.rheologysolutions.com/wpcontent/uploads/2011/05/ts_rheostress_6000.jpg
[17.06.2019.]

Web izvor 6:

<https://malvern.ssl.cdn.sdlmedia.com/636216726422062137XQ.jpg> [17. 06. 2019.]

Windhab JE: Tempering. U *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, str. 315-352, Wiley Blackwell, Chichester, 2017.

Zarić BD, Pajin SB, Rakin BM, Šereš IZ, Dokić PLj, Tomić MJ: Effect of soya milk on nutritive, antioxidative, reological and textural properties of chocolate produced in a ball mill. *Hemjska industrija*, 65(5):563-573, 2011.