

Utjecaj dodatka kakao maslac ekvivalenata na svojstva tamne i mliječne čokolade

Anić, Ivana

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:109:248870>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-07**

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

Ivana Anić

**UTJECAJ DODATKA KAKAO MASLAC EKVIVALENATA NA SVOJSTVA
TAMNE I MLIJEČNE ČOKOLADE**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan, 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 konditorskih i srodnih 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:** doc. dr. sc. *Antun Jozinović***Pomoć pri izradi:** *Veronika Barišić*, mag. ing. techn. aliment.**Utjecaj dodatka kakao maslac ekvivalenata na svojstva tamne i mliječne čokolade***Ivana Anić*, 0113139335**Sažetak:**

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj dodatka kakao maslac ekvivalenata, odnosno palmine i kokosove masti na svojstva tamne i mliječne čokolade. Za proizvodnju čokolada korišten je laboratorijski kuglični mlin, nakon čega su čokolade temperirane, stavljene u kalupe i ohlađene. Utjecaj dodatka kakao maslac ekvivalenata određen je mjerenjem boje, veličine čestica, viskoznosti i tvrdoće. Istraživanjem je utvrđeno da je do veće ukupne promjene boje došlo kod tamnih čokolada nego kod mliječnih te da je dodatkom kakao maslac ekvivalenata u čokolade došlo do manje ukupne promjene boje u odnosu na uzorke bez palmine i kokosove masti. Utvrđeno je da se tvrdoća tamnih i mliječnih čokolada smanjila dodatkom palmine i kokosove masti. Kod tamnih čokolada dodatkom kakao maslac ekvivalenata došlo je do smanjenja vrijednosti za Casson-ovu plastičnu viskoznost i granicu tečenja te je smanjenje najviše izraženo kod uzorka u koji je dodana kokosova mast. Kod mliječnih čokolada, vrijednost Casson-ove plastične viskoznosti najviša je u uzorku s palminom masti, a Casson-ova granica tečenja najveća je kod uzorka bez dodanih ekvivalenata. Najveće povećanje veličine čestica uočeno je kod tamne čokolade s palminom masti, dok u uzorcima mliječnih čokolada dodatkom kakao maslac ekvivalenata nije došlo do značajnije promjene u veličini čestica.

Ključne riječi: čokolada, kuglični mlin, palmina mast, kokosova mast**Rad sadrži:** 54 stranice
22 slike
6 tablica
0 priloga
50 literaturnih referenci**Jezik izvornika:** hrvatski**Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:**

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

Datum obrane: 12. rujna 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 Technologies
Subdepartment of Carbohydrates Technology
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 Products

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: Antun Jozinović, PhD, assistant prof.

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

Effect of Addition of Cocoa Butter Equivalents on the Properties of Dark and Milk Chocolate

Ivana Anić, 0113139335

Summary:

The aim of this study was to investigate the effect of addition of cocoa butter equivalents (palm and coconut oil) on the properties of dark and milk chocolate. Laboratory ball mill was used for the production of chocolates after which the chocolates were tempered, moulded and cooled. The effect of adding cocoa butter equivalents was determined by measuring colour, particle size, viscosity and hardness. The study found that a larger colour change occurred in dark chocolates than in milk ones and that by adding cocoa butter equivalents to chocolate, colour change was minor in comparison to samples without the equivalents. The hardness of dark and milk chocolates was reduced by adding palm and coconut oil. In dark chocolate with the addition of cocoa butter equivalents, Casson's plastic viscosity and yield value decreased, and the decrease was the most pronounced in the sample with coconut oil. In milk chocolates, the value of Casson's plastic viscosity was highest in the sample with palm oil and Casson's yield value was highest in the sample without added equivalents. The largest particle size increase was observed in dark chocolate with palm oil, and milk chocolates did not show significant changes in particle size.

Key words: chocolate, ball mill, palm oil, coconut oil

Thesis contains: 54 pages
20 figures
6 tables
0 supplements
50 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

Defense date: September 12, 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.

Hvala mentoru doc. dr. sc. Antunu Jozinoviću na pomoći i uloženom trudu tijekom izrade ovoga rada, ali i na prenesenom znanju tijekom svih ovih godina. Također, veliko hvala suradnici Veroniki Barišić koja je svojim trudom i uložnim vremenom uvelike pomogla u izradi rada.

Hvala svim prijateljima, kolegama i svima ostalima koji su me podržavali, vjerovali u mene i uljepšali mi ovaj dio života. Uz Vas je sve bilo lakše, a studentski život postao je nezaboravno životno iskustvo!

Hvala Krešimiru, koji mi je uvijek davao vjetar u leđa i bio beskrajna podrška.

Hvala mojoj majci, bez koje ne bih bila to što jesam.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. ČOKOLADA	3
2.2. SIROVINE ZA PROIZVODNJU ČOKOLADE	4
2.2.1. Kakaovo zrno i proizvodi kakaovog zrna	4
2.2.2. Šećeri	9
2.2.3. Mliječne sirovine	10
2.2.4. Zamjenske masti	10
2.2.5. Emulgatori	14
2.2.6. Arome	17
2.3. TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE ČOKOLADE	17
2.4. REOLOŠKA SVOJSTVA ČOKOLADE	24
2.4.1. Reologija i podjela tekućina	24
2.4.2. Reološka svojstva čokolade	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO	28
3.1. ZADATAK RADA	29
3.2. MATERIJALI	29
3.3. METODE	29
3.3.1. Izrada čokolada	29
3.3.2. Određivanje boje uzoraka čokolade	31
3.3.3. Određivanje teksture	33
3.3.4. Određivanje veličine čestica	34
3.3.5. Mjerenje viskoznosti u uzorcima čokolada	34
4. REZULTATI I RASPRAVA	36
4.1. BOJA TAMNE I MLIJEČNE ČOKOLADE	37
4.2. TEKSTURA MLIJEČNE I TAMNE ČOKOLADE	39
4.3. VELIČINA ČESTICA TAMNIH I MLIJEČNIH ČOKOLADA	41
4.4. VISKOZNOST ČOKOLADA	42
5. ZAKLJUČCI	46
6. LITERATURA	48

Popis oznaka, kratica i simbola

CBE's - kakao maslac ekvivalenti (engl. *cocoa butter equivalents*)

CBI's - kakao maslac poboljšivači (engl. *cocoa butter improvers*)

CBR's - zamjene za kakaov maslac (engl. *cocoa butter replacers*)

CBS's - kakao maslac nadomjesci (engl. *cocoa butter substitutes*)

PGPR - poliglicerol poliricinoleat

POP - 2-oleodipalmitat

POS - 2-oleopalmitostearat

SOS - 2-oleodistearat

WI - indeks bjeline (engl. *whiteness index*)

ΔE - ukupna promjena boje

1. UVOD

Čokolada je kompleksna suspenzija dobivena prvenstveno od kakaove mase uz dodatak kakaova maslaca, šećera, emulgatora i drugih dodataka kao što je mlijeko, ukoliko se radi o mliječnoj čokoladi. Za dobivanje kvalitetne čokolade koja će konstantno privlačiti potrošače, konditorska industrija pokušava optimirati proizvodne procese, uvesti nove tehnologije u proizvodnju čokolade i korištenjem novih sirovina proizvesti stabilan i senzorski privlačan proizvod.

Kako bi se skratio proces proizvodnje, industrija sve češće u proizvodnji koristi i kuglične mlinove koji kombiniraju procese valcanja i končiranja odjednom. Osim primjene ovih tehnologija, proizvođači i korištenjem novih sirovina pokušavaju smanjiti troškove proizvodnje bez utjecaja (ili uz minimalan utjecaj) na kvalitetu gotovog proizvoda.

Iako je kakaov maslac zbog svojih svojstava idealna sirovina za korištenje u proizvodnji čokolade, zbog svoje cijene i dostupnosti pokušavaju se pronaći alternativna rješenja. Zbog toga, industrija sve više koristi zamjenske masti. Prema svom sastavu, mogu se podijeliti u dvije skupine: temperirajuće i netemperirajuće masti (Norberg, 2006; De Clercq i sur., 2016). Najčešće korištene zamjenske masti su kakao maslac ekvivalenti, u čiju skupinu pripadaju kokosova mast, palmina mast, illipe maslac, shea maslac i mast sjemenke manga.

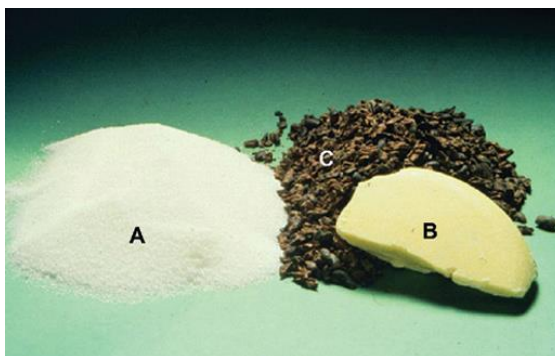
Palmi i kokosova mast imaju odličnu oksidativnu stabilnost i nisku temperaturu tališta, zbog čega se mogu koristiti u proizvodnji čokolade i povoljno utjecati na svojstva samog proizvoda (O' Brien, 2004; Gunstone, 2011).

Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati mogućnost dodatka palmine i kokosove masti kao kakao maslac ekvivalenta u tamnu i mliječnu čokoladu proizvedenu u kugličnom mlinu i ispitati njihov utjecaj na svojstva tamne i mliječne čokolade.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ČOKOLADA

Čokolada, odnosno čokoladna masa homogeni je proizvod dobiven obradom šećera s dijelovima kakaovog zrna, točnije kakaovim lomom, kakaovim prahom, kakaovom masom i kakaovim maslacem, koji su prikazani na **Slici 1**. Prema Pravilniku o kakau i čokoladnim proizvodima, čokolade moraju sadržavati najmanje 35 % ukupne suhe tvari kakaovih dijelova, od čega minimalno 18 % kakaova maslaca i 14 % bezmasne suhe tvari kakaovih dijelova (MPŠVG, 2005). Osim šećera i kakaovog zrna te njegovih dijelova, u čokoladu je moguće dodati i mlijeko (najčešće mlijeko u prahu), čime se dobije mliječna čokolada. Temeljni zahtjev kakvoće za mliječnu čokoladu prema Pravilniku je da mora sadržavati minimalno 25 % ukupne suhe tvari kakaovih dijelova i najmanje 14 % suhe tvari mlijeka (MPŠVG, 2005). U sastav čokolade ulaze i emulgatori i šećeri. Emulgatori su površinski aktivne tvari koje omogućavaju stvaranje stabilnih emulzija, upotrebljavaju se u malim koncentracijama, a u proizvodnji čokolade koriste se kako bi omogućili bolje procesiranje i skladištenje proizvoda. Velik udio u sastavu čokolade imaju i šećeri, najčešće se koristi saharoza, a potom glukoza (Škrabal, 2009). U industrijskoj proizvodnji čokolade sve se više koriste i zamjenske masti koje zbog svoje cijene i dostupnosti djelomično mogu zamijeniti kakaov maslac. Zamjenske masti dodaju se u udjelu do 5 %, a njihovim korištenjem moguće je djelovati na određena svojstva čokolade. Kako bi se poboljšao i/ili dopunio okus čokolade dodaju se različite arome od kojih je danas najkorišteniji vanillin. Sve korištene sirovine i dodaci bitno utječu na organoleptička, fizikalna i reološka svojstva čokolade zbog čega je važno pravilno voditi proces proizvodnje (Gutierrez, 2017).



Slika 1 Sirovine za proizvodnju tamne čokolade: A - šećer, B - kakaov maslac i C - kakaova zrna (Beckett i sur., 2017)

Osim mliječne i tamne čokolade, postoje još i bijele čokolade, čokolade s dodacima, punjene čokolade te čokolada u prahu i čokoladni preljevi. Kao punjenja u čokoladama mogu se koristiti marcipan, žele ili ledena punjenja, a od mogućih dodataka dodati se mogu orašasti plodovi, kava, sušeno voće ili primjerice ekspandirana riža. Svi ti dodani sastojci moraju se obvezno naznačiti na pakiranju (Pravilnik o kakau i čokoladnim proizvodima, 2005).

Na sobnoj temperaturi čokolada je u krutom stanju, dok se u ustima vrlo lako topi, a samo topljenje uzrokovano je prisutnošću kakaovog maslaca kao glavne masti u čokoladi (Beckett, 2008).

U povijesti čokolada se prvo konzumirala kao piće. Asteci u Meksiku i Inke u Peruu uzgajale su drvo kakaovca i od njega pravili piće zvano „chocolatl“. Prva kakaova zrna u Europu donio je Kristofor Kolumbo, a Europljani su u takvo čokoladno piće dodavali šećer kako bi smanjili gorak okus (Beckett, 2008). Piće koje se sastojalo od čokolade i šećera sadržavalo je puno masti zbog kakaovog maslaca te je zbog toga bilo potrebno unaprijediti taj proizvod. Joseph Fry je 1847. godine proizveo prvu čokoladu u krutom stanju, spremnu za konzumaciju u obliku bloka, a i do danas je ostao način proizvodnje i konzumacije čokolade u tom obliku (Beckett i sur., 2017).

2.2. SIROVINE ZA PROIZVODNJU ČOKOLADE

2.2.1. Kakaovo zrno i proizvodi kakaovog zrna

Osnovna sirovina za proizvodnju čokolade je zrno kaka, plod drveta kakaovca (*Theobroma cacao* L.), prikazan na **Slici 2**. Drvo kakaovca potječe iz Srednje i Južne Amerike, iz područja s visokom prosječnom temperaturom tijekom cijele godine, no danas se uzgaja u području 20 ° sjeverno i 20 ° južno od ekvatora. Područja u kojima se najviše uzgaja su zapadna Afrika, jugoistočna Azija i Južna Amerika (Fowler i Coutel, 2017).



Slika 2 Zreli plodovi kakaovca (Beckett i sur., 2017)

Kad su plodovi zreli, ubiru se, a unutar njih nalaze se zrna prekrivena pulpom. Svako zrno sastoji se od kotiledona i klice koji se nalaze unutar ljuske (Beckett, 2008). Za proizvodnju čokolade koriste se fermentirana i pržena zrna prikazana na **Slici 3**. Ova dva procesa potrebna su kako bi se od kakaovog zrna odvojila ljuska, uklonio višak vode i kako bi se stvorili prekursori arome (Gutierrez, 2017).



Slika 3 Pržena kakaova zrna (Ačkar, 2013)

Nakon prženja, kakaova zrna drobe se i melju kako bi nastao kakaov lom, a iz njega kakaova masa. Osim toga, drugi cilj mljevenja je razoriti tkivo kotiledona kako bi se oslobodio kakaov maslac zatvoren u stanicama (Gutierrez, 2017). Dobivena kakaova masa je u tekućem stanju, a hlađenjem prelazi u kruto stanje.

Codex standardi nalažu da bi kakaova masa trebala sadržavati od 47 – 60 % kakaovog maslaca i najviše 5 % ljuske i klice (FAO, 1983), a kakaov maslac maksimalno 1,75 % slobodnih masnih kiselina (izraženih kao oleinska kiselina) i najviše 0,7 % neosapunjive tvari (FAO, 1981).

Prešanjem kakaove mase nastaje kakaova pogača čijim drobljenjem nastaje kakaov prah. Kakaov prah najčešće se koristi za pripremu kakaova napitka, a kako bi mu se povećala svojstva dispergiranja u mlijeku, prah mora proći proces alkalizacije. Alkalizacija uključuje obradu kakaova loma razrijeđenom otopinom lužnatog sredstva. Takvi alkalizirani proizvodi nisu pogodni za korištenje u proizvodnji čokoladnih proizvoda zbog sapunskog okusa koji nastaje (Ačkar, 2013).

Kakaov maslac čini velik dio stanica kotiledona i vrlo je bitan zbog tečenja čokolade i njenog topljenja u ustima (Gutierrez i Perez, 2015). Kamphuis (2017) navodi da kakaova masa sadrži od 47 do 56 % kakaovog maslaca koji se izdvaja iz mase da bi nastao i maslac i prah. Kakaov maslac najčešće se izdvaja prešanjem kakaove mase. Za prešanje se mogu koristiti alkalizirane i nealkalizirane kakaove mase. Osim prešanog kakaovog maslaca, postoje još ekspeler kakaov maslac i rafinirani kakaov maslac (Škrabal, 2009). Rafinacija kakaovog maslaca podrazumijeva deodorizaciju tijekom koje se izdvajaju aromatske tvari uz djelovanje vodene pare pod vakuumom. Ekspeler kakaov maslac nastaje prešanjem sirovih zrna s primjesama i također prolazi rafinaciju (Ačkar, 2013). U proizvodnji čokolade najčešće se koristi prešani kakaov maslac. Najkvalitetniji kakaov maslac dobiva se korištenjem hidrauličkih preša za prešanje. Za prešanje se koristi tlak od 40 – 50 MPa (Gutierrez i Perez, 2015). Na početku procesa kakaova masa sadrži oko 55 % kakaovog maslaca, no više od polovice izdvaja se prešanjem. Ostatak kakaove mase zaostaje u obliku kakaove pogače koja može sadržavati 8 – 24 % masti (Gutierrez, 2017).

Kakaov maslac je bijelo-žute boje i nema utjecaja na boju proizvedene čokolade (Kamphuis, 2017). O kakaovom maslacu u najvećoj mjeri ovise svojstva čokolade poput teksture, sjaja, viskoznosti, ali i topljivosti u ustima.

Glavninu sastava kakaova maslaca čine triacilgliceroli u udjelu od 98 % (Škrabal, 2009). Triacilgliceroli su esteri masnih kiselina i alkohola glicerola. Najvažnije i najdominantnije masne kiseline u sastavu kakaovog maslaca su palmitinska, stearinska i oleinska kiselina. Udjeli svake masne kiseline u maslacu ovise o podrijetlu kakaovca, ali i o okolišnim uvjetima,

odnosno uvjetima uzgoja i branja (Alvarez, 2015), a njihov udio prikazan je u **Tablici 1**. Palmitinska i stearinska kiselina kao ravnolančane zasićene kiseline gusto su i pravilno poslagane, čime omogućuju pravilno oblikovanje čokoladnih proizvoda, dok je oleinska kiselina vezana na središnji atom glicerola i tvori tri dominantna triglicerida: 2-oleodipalmitat (POP), 2-oleopalmitostearat (POS) i 2-oleodistearat (SOS). Upravo ta tri triglicerida čine oko 80 % kakaovog maslaca (Ačkar, 2013; Talbot, 2017).

Tablica 1 Sastav kakaovog maslaca (Škrabal, 2009; Henry, 2009)

Triglicerid	%	Masna kiselina	%
trizasićeni trigliceridi	2	oleinska kiselina	35
2-oleodistearat (SOS)	20	stearinska kiselina	35
2-oleopalmitostearat (POS)	55	palmitinska kiselina	26
2-oleodipalmitat (POP)	5	linolna kiselina	3
monozasićeni trigliceridi	18		

Zbog takvog sastava triglicerida, kakaov maslac ostaje u krutom stanju do temperature između 25 i 30 °C, dok je pri 35 °C u tekućem stanju (Talbot, 2017).

Prema europskoj Direktivi 2000/36/EC kakaov maslac treba sadržavati maksimalno 1,75 % slobodnih masnih kiselina (izraženih kao oleinska kiselina) i maksimalno 0,5 % neosapunjive tvari, osim za prešani kakaov maslac gdje je najviše dopušteno 0,35 % (EP, 2000).

Osim utjecaja na agregatno stanje, sastav triglicerida utječe i na polimorfizam kakaova maslaca. Polimorfizam označava svojstvo kakaovog maslaca da kristalizira u šest polimorfnih oblika koji imaju jedinstvena svojstva. Polimorfni oblici označavaju se rimskim brojevima od I do VI i grčkim slovima α , β i γ . Kristalni oblici kakaovog maslaca nastaju hlađenjem. Ovi kristalni oblici razlikuju se po točki tališta, a za proizvodnju čokolade poželjni su oni stabilniji i s višim talištima (Beckett, 2008). Svojstva polimorfnih oblika kakaovog maslaca vidljiva su u **Tablici 2**.

Polimorfni oblici dijele se na ovih šest oblika:

- I ili γ oblik:
 - nastaje vrlo brzim hlađenjem na niskim temperaturama, jako je nestabilan i brzo prelazi u oblik II,
 - ima točku tališta oko 17 °C,
- II ili α oblik:
 - nastaje iz γ oblika, temperatura tališta je od 22 – 24 °C i prelazi u $\beta 2'$ oblik,
- III ili $\beta 2'$ oblik:
 - nastaje iz α oblika ili prelaskom čokoladne mase u kruti oblik na temperaturama 17 – 24 °C,
 - ima temperaturu tališta u rasponu od 24 – 26 °C,
- IV ili $\beta 1'$ oblik:
 - nastaje iz $\beta 2'$ oblika ili prelaskom čokoladne mase u kruti oblik na temperaturi iznad 24 °C,
 - ima temperaturu tališta 26 – 28 °C,
- V ili $\beta 2$ oblik:
 - nastaje iz $\beta 1'$ oblika,
 - ima temperaturu tališta 32 – 34 °C,
- VI ili $\beta 1$ oblik:
 - potpuno stabilan i pravilan kristalni oblik,
 - ima temperaturu tališta 34 – 36 °C,
 - nastaje u dobro temperiranoj čokoladi i samo taljenjem prelazi u druge oblike.

Tablica 2 Svojstva polimorfni oblika kakaovog maslaca (Škrabal, 2009)

Wille i Lutton (1966)				Mercken (1980)		Dimick (1986)	
DSC oblik	Kristalni oblik	Latentna toplina (kJ/kg)	Temperatura taljenja (°C)	Kristalni oblik	Temperatura taljenja (°C)	DSC oblik	Temperatura taljenja (°C)
I	γ	-	17,3	γ	17	I	13,1
II	α	86	23,3	α	21 – 24	II	17,7
III	β'	113	25,5			III	22,4
IV	β'	118	27,3	β'	28	IV	26,4
V	β	137	33,8	β	34 – 35	V	30,7
VI	β	148	36,3			VI	33,8

Na fizikalna svojstva čokolade i masti utječu veličina kristala, njihova orijentacija i raspored unutar kakaovog maslaca.

Ovisno o temperaturi i uvjetima temperiranja, ali i skladištenja gotove čokolade, jednom nastali kristali mogu prelaziti iz jednog oblika u drugi.

Kristalizacija kakaovog maslaca odvija se u tri faze koje uključuju nukleaciju, rast kristala i skrućivanje. Tijekom nukleacije bitno je da nastane što više stabilnih oblika, odnosno što više V i VI oblika (Ačkar, 2013).

2.2.2. Šećeri

Oko 50 % sastava čokolade čini šećer, najčešće u obliku saharoze, disaharida koji se sastoji od glukoze i fruktoze. Saharoza se proizvodi iz šećerne repe i šećerne trske i dobro se otapa u vodi, a topljivost ovisi o temperaturi. Osim saharoze, koriste se i glukoza, fruktoza i laktoza, a u današnje vrijeme sve se više teži korištenju sladila s manjom kalorijskom vrijednošću (Krüger, 2017).

Šećeri dodani u čokoladu doprinose okusu i slatkoći same čokolade, ali mogu imati utjecaj i na proces proizvodnje (Gutierrez, 2017). Osim toga, šećer također doprinosi povećanju mase čokolade, dok druga sladila mogu smanjiti masu, ali i utjecati na svojstva tečenja.

U proizvodnji čokolade najčešće se koristi konzumni šećer u obliku praha ili u obliku kristalnog šećera s najmanje 99,8 % saharoze (Škrabal, 2009). Kristalni šećer ima čistoću i do 99,9 %, a u industriji čokolade najčešće se koristi šećer sa srednjom veličinom čestica, odnosno veličinom čestica do 1 mm (Gutierrez, 2017).

Glukoza ili dekstroza je monosaharid koji se proizvodi hidrolizom škroba. Za proizvodnju čokolade koristi se bezvodna glukoza jer takva ne utječe na reološka svojstva same čokolade. Čokolade u kojima se kao sladilo koristi samo glukoza imaju drugačiji okus od standardnih čokolada sa saharozom (Krüger, 2017). Glukoza ima manji intenzitet slatkoće od saharoze, a utječe na povišenje viskoznosti i temperaturu tališta čokolade (Škrabal, 2009).

Fruktoza je monosaharid, higroskopna je i ima veći intenzitet slatkoće od saharoze (Krüger, 2017). Fruktoza se često koristi u proizvodnji čokolada koje su pogodne za dijabetičare jer imaju niži glikemijski indeks.

Laktoza ili mliječni šećer je disaharid koji se sastoji od molekula glukoze i galaktoze. Najčešće se proizvodi izolacijom iz sirutke te kristalizira u dva oblika kristala: α -laktozu i β -laktozu. Nije higroskopna, a ima i do pet puta manju slatkoću od saharoze (Škrabal, 2009). Osim na slatkoću, korištenje laktoze kao šećera u čokoladi utječe i na točku tališta, granulometrijski sastav i aromu čokolade jer laktoza sudjeluje u Maillardovim reakcijama (Krüger, 2017).

2.2.3. Mliječne sirovine

Dodatkom mliječnih sirovina u čokoladu poboljšavaju se okus i druga senzorska svojstva same čokolade. Mliječne sirovine svojim dodatkom direktno utječu na boju, teksturu, svojstva tečenja, ali i stabilnost gotove čokolade (Skytte i Kaylegian, 2017). Mliječne sirovine koje se koriste u proizvodnji čokolade dobivaju se isključivo od kravljeg mlijeka.

Proizvodnjom mliječne čokolade u gotovom proizvodu je osim kakaovog maslaca prisutna i mliječna mast koja dovodi do omekšavanja čokolade, ali i pridonosi okusu čokolade (Skytte i Kaylegian, 2017).

Mliječne čokolade sadrže 20 – 25 % krutih čestica mlijeka (Skytte i Kaylegian, 2017). Mliječne sirovine najčešće se dodaju u obliku mlijeka u prahu, a osim tog oblika, često se koristi i kondenzirano mlijeko (Škrabal, 2009).

Kondenzirano zaslađeno mlijeko dobiva se uparavanjem mlijeka uz dodatak šećera kako bi se produljila trajnost samog mlijeka, ali i povećala količina ukupne suhe tvari (Škrabal, 2009).

Za proizvodnju mlijeka u prahu najčešće se koristi obrano mlijeko, a mlijeko u prahu može se proizvesti sušenjem na valjcima ili raspršivanjem (Gutiérrez, 2017).

2.2.4. Zamjenske masti

U industriji čokolade osim kakaovog maslaca, kao izvor masti sve se češće koriste i zamjenske masti. Prema Pravilniku o kakau i čokoladnim proizvodima dopušteno je dodati do 5 %

zamjenskih masti u čokoladu. Zamjenske masti znatno su jeftinije od kakaovog maslaca, a njihovim dodatkom skraćuje se proizvodni proces i snižavaju se troškovi proizvodnje čokolade (Ačkar, 2013).

Zamjenske masti korištene u proizvodnji čokolade mogu se podijeliti u dvije skupine:

- temperirajuće masti i
- netemperirajuće masti.

U skupinu temperirajućih masti spadaju kakaov maslac ekvivalenti (CBE's) i kakaov maslac poboljšivači (CBI's). Temperirajuće masti karakteristične su po tome što sadrže iste trigliceride kao i kakaov maslac.

CBE's i CBI's pripadaju nelaurinskim biljnim mastima koje imaju slična kemijska i fizikalna svojstva u usporedbi s kakaovim maslacem i u proizvodnji čokolade s kakaovim maslacem se mogu miješati u svim omjerima (De Clercq i sur., 2016). Dodatkom temperirajućih masti nema promjene svojstava kao što su taljenje u ustima ili izgled čokolade (Norazura i Noor, 2017).

Kakaov maslac ekvivalenti (CBE's) mogu se koristiti u svim vrstama čokolada, tamnoj i mliječnoj, ali i proizvodima poput pralina (Norberg, 2006). U skupinu CBE's biljnih masti pripadaju kokosova mast, palmino ulje, sal maslac, illipe maslac, shea maslac i mast sjemenke manga (Lipp, 1998), a sastav navedenih masti prikazan je u **Tablici 3**. Da bi se kokosova mast koristila kao CBE's mora proći proces rafinacije (Škrabal, 2009).

Skupina CBI's slična je CBE's skupini biljnih masti, ali sadrži veliku količinu 2-oleodistearata, koji povećava tvrdoću čokolade (De Clercq i sur., 2016).

Tablica 3 Trigliceridni sastav kakaov maslac ekvivalenata (Talbot, 2012)

	POP (%)	POS (%)	SOS (%)	Ukupan udio mononezasićenih triglicerida (%)
Kakaov maslac	16	37	26	79
Palmina mast	26	3	<1	29
Illipe maslac	7	34	45	80
Sal maslac	5	16	36	67
Shea maslac	<1	6	30	36
Mast sjemenke manga	6	13	18	37

Drugu skupinu zamjenskih masti čine netemperirajuće masti koje imaju drugačiji sastav triglicerida od kakaovog maslaca, ali u čokoladi pokazuju slična svojstva kao i kakaov maslac. U netemperirajuće masti pripadaju zamjene za kakaov maslac (CBR's) i kakaov maslac nadomjesci (CBS's).

Netemperirajuće masti kristaliziraju u najstabilnijem obliku te stoga nije potrebno provoditi temperiranje (Škrabal, 2009). Njihovom kristalizacijom nastaju mali kristali koji su odgovorni za dobar sjaj čokolade te dobru stabilnost prilikom skladištenja (Norberg, 2006).

Zamjene za kakaov maslac (CBR's) dobivaju se iz ulja sjemenki pamuka, repičinog, sojinog i palminog ulja, a osim za proizvodnju čokolade, koriste se i u proizvodnji različitih punjenja i preljeva u konditorskim proizvodima (Norberg, 2006). Najkvalitetniji CBR's dobivaju se procesima djelomične hidrogenacije i frakcioniranja, čime pozitivno utječu na senzorska i fizikalna svojstva čokolade (Norazura i Noor, 2017).

Kakaov maslac nadomjesci (CBS's) uključuju laurinske biljne masti s drugačijim trigliceridnim sastavom od kakaovog maslaca i mogu se koristiti jedino za potpunu zamjenu kakaovog maslaca (Jozinović, 2012). U CBS's spadaju ulje palmine koštice i kokosovo ulje. Ovi nadomjesci daju čokoladi dobar sjaj, otporni su na oksidacijske procese i imaju kraće vrijeme kristalizacije nego kakaov maslac (Norberg, 2006).

Palmina mast, odnosno palmino ulje dobiva se od plodova palme *Elaeis guineensis* koja godišnje daje najveću količinu ulja u usporedbi s ostalim biljkama uljaricama (Sambanthamurthi i sur., 2000). Palma daje dvije vrste ulja: mesnati dio daje palmino ulje koje se koristi u prehrambene svrhe, dok palmina koštica daje ulje koje se koristi u oleokemijskoj industriji (Sambanthamurthi i sur., 2000).

Najveći udio u sastavu palmine masti imaju trigliceridi, točnije 95 % (Sambanthamurthi i sur., 2000). Glavne masne kiseline u ovoj masti su palmitinska (44 – 45 %), oleinska (39 – 40 %) i linolna kiselina u udjelu 10 – 11 % (Gunstone, 2011). Najdominantniji triglicerid u sastavu palmine masti je 2-oleodipalmitat (POP).

Palmina mast je žuto-narančaste boje, a boja potječe od karotenoidnih pigmenata. U palminoj masti nalazi se 24 – 42 % α -karotena i 50 – 60 % β -karotena (Ghazani i Marangoni, 2016).

Također, palmina mast sadrži i tokole, od kojih 70 % predstavljaju tokotrienoli, a najveći predstavnik tokoferola je γ -tokoferol s udjelom od 46 % (Ghazani i Marangoni, 2016). Palmina mast sve se više koristi kao CBE's u konditorskoj industriji, kako zbog sastava masnih kiselina, tako i zbog kristalizacije u obliku β' kristala, ali i zbog prisutnosti tokola čime je spriječena oksidacija i kvarenje palminog ulja. Ima točku tališta na 32 – 40 °C, a na sobnoj temperaturi je u polukrutom stanju (Gunstone, 2011).

Palmino ulje može se frakcionirati na različite derivate od kojih su najvažniji i najkorišteniji palm olein i palm stearin. Palm olein sadrži veći udio oleinske i linoleinske kiseline u usporedbi s palminim uljem, dok palm stearin sadrži više zasićenih masnih kiselina i triglicerida (Gunstone, 2011). Također, palm olein predstavlja tekuću frakciju palmine masti. Daljnjim frakcioniranjem mogu nastati novi derivati iz gore već navedena dva derivata. Refrakcioniranjem palm stearina u obliku gornje frakcije izdvajaju se trigliceridi koji u sastavu sadrže tristearin i nakon te faze ostaje srednja frakcija koju čini velika količina 2-oleodipalmitata i 2-oleopalmitostearata koji se onda koriste kao CBE's u proizvodnji čokolade (Talbot, 2017).

Kokosova mast je proizvod koji se sve više koristi i u prehranbene, ali i neprehranbene svrhe. Kokosovo ulje dobiva se iz kopre (osušene jezgre kokosa) koja sadrži oko 60 – 65 % ulja, a 92 % sastava čine zasićene masne kiseline. Ovo ulje poželjno je zbog svoja dva svojstva: visokog stupnja zasićenosti i visoke stabilnosti (Amri, 2011). Na nižim temperaturama kokosova mast je u čvrstom stanju, ali ima temperaturu tališta ispod 30 °C. Upravo zbog niskog tališta, ova mast može se koristiti u proizvodnji različitih konditorskih proizvoda.

Kokosova mast spada u skupinu laurinskih ulja jer je ova kiselina glavni sastojak ovog ulja. Zbog preko 90 % zasićenih masnih kiselina u sastavu, kokosova mast ima odličnu oksidativnu stabilnost, a uz to je i najbogatiji izvor srednje lančanih masnih kiselina (O'Brien, 2004). Sastav palmine i kokosove masti vidljiv je u **Tablici 4**.

Tablica 4 Sastav palmine i kokosove masti (O'Brien, 2004)

	Palmina mast (%)	Kokosova mast (%)
<i>Masna kiselina</i>		
Kaprilna	-	7,8
Dekanska	-	6,7
Laurinska	0,2	47,5
Miristinska	1,1	18,1
Palmitinska	44,0	8,8
Stearinska	4,5	2,6
Oleinska	39,2	6,2
Linolna	10,1	1,6
<i>Sastav triglicerida</i>		
Trizasićeni	10,2	84,0
Dizasićeni	48,0	12,0
Monozasićeni	34,6	4,0
Trinezasićeni	6,8	0

2.2.5. Emulgatori

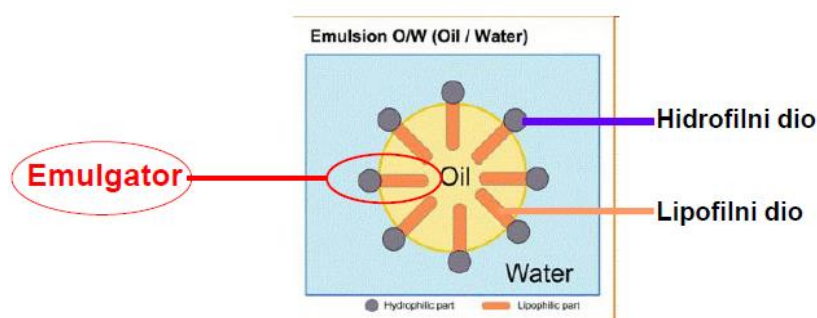
Nezamjenjivi dodaci u proizvodnji čokolade su i emulgatori. Emulgatori su površinski aktivne tvari koje smanjuju površinsku napetost između dvije faze različitog kemijskog sastava, odnosno omogućavaju stvaranje stabilnih emulzija u sustavima voda/ulje ili ulje/voda. Emulgatori posjeduju i hidrofилnu i lipofilnu skupinu (**Slika 4**) i orijentiraju se tako da strukture masti i vode čine kompatibilnijima. Upotrebljavaju se najčešće u koncentracijama 0,1 – 1 % (Beckett, 2008).

**Slika 4** Izgled emulgatora (Roth, 2011)

U proizvodnji čokolade emulgatori se koriste kako bi omogućili bolje procesiranje i skladištenje proizvoda jer utječu na viskoznost čokolade i kristalizaciju masti te djeluju kao inhibitori sivljenja čokolade (Weyland i Hartel, 2008).

Emulgatori se prema podrijetlu dijele na prirodne i sintetske. U skupinu prirodnih emulgatora spada lecitin, jedan od najčešće korištenih emulgatora u proizvodnji čokolade. Neki od sintetskih emulgatora su PGPR i citrem. Osim podjele prema podrijetlu mogu se još podijeliti u četiri skupine: neionske, anionske, amfoterne i kationske emulgatore (Weyland i Hartel, 2008). Lecitin, koji se najčešće koristi u proizvodnji čokolade, pripada amfoternim emulgatorima.

Da bi nastala stabilna emulzija, potrebno je dispergirati jednu tekuću fazu u drugoj, a za nastanak i dispergiranje kapljica potrebno je utrošiti određenu količinu rada i energije. Upravo dodatak emulgatora smanjuje količinu potrebnog rada za stvaranje emulzije. Ovisno o vrsti emulzije koja se želi dobiti, emulgator se može prvo otopiti u vodenoj ili organskoj fazi nakon čega se faze pomiješaju i pritom nastaju velike kapljice koje se moraju razbiti, što se omogućuje dodatkom emulgatora (**Slika 5**). Nakon što su se velike kapljice razbile, emulgator se razdjeljuje na granici faza voda/ulje (Škrabal, 2009).



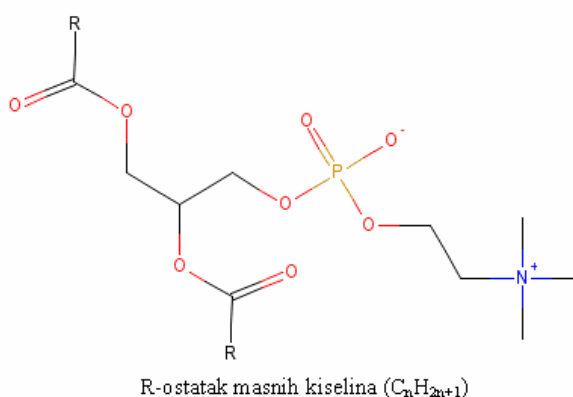
Slika 5 Položaj emulgatora u emulziji ulja u vodi (web izvor 1)

U čokoladnoj masi emulgatori su smješteni na granici tekuće faze, odnosno kakaovog maslaca i čvrste faze (čestice kaka, šećera i mlijeka u prahu).

Lecitin je prirodni emulgator koji se primarno dobiva iz soje, a može i iz suncokreta. Ima vrlo veliku površinsku aktivnost i svojstva plastičnosti. Lecitin je prirodni fosfolipid, a sastoji se od

fosfatidil - kolina, fosfatidil - etanolamina (kolamin) i fosfatidil – inozitola (Škrabal, 2009). Strukturna formula lecitina prikazana je na **Slici 6**. Ima žuto smeđu boju, osjetljiv je na djelovanje kiselina i enzima, a pri 200 °C se razgrađuje. Komercijalni lecitin je smjesa 65 % sirovog lecitina i 35 % sojinog ulja koje je potrebno dodati jer štiti sirovi lecitin od oksidacijskih i enzimskih promjena (Jozinović, 2012).

Fosfatidilna skupina lecitina je hidrofilna komponenta koja preferira vodenu fazu i zato se orijentira prema hidrofilnim krutim česticama šećera, a lanac s dvije molekule masnih kiselina je lipofilna molekula orijentirana prema disperznoj (masnoj) fazi (Weyland i Hartel, 2008).



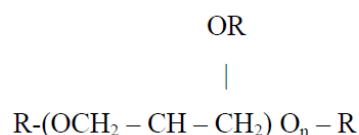
Slika 6 Strukturna formula lecitina (Jozinović, 2012)

U čokoladu se najčešće dodaje 0,3 – 0,5 % lecitina. Osim u tekućem stanju, može se proizvesti i lecitin u prahu. Lecitin u prahu bolje se dispergira u vodi od tekućeg lecitina, lakše se dozira i ima manji utjecaj na okus proizvoda, ali je potrebno dodati manju količinu ovog oblika emulgatora (Beckett, 2008). Ako se lecitin u čokoladu doda u prevelikom udjelu, može doći do mekšanja čokolade.

Ukoliko se u čokoladu doda 0,5 % lecitina, utjecaj na smanjenje viskoznosti čokolade bit će jednak kao i ukoliko bi se dodalo 5 % kakaovog maslaca ili druge biljne masti (Weyland i Hartel, 2008). Lecitin se ne dodaje na početku procesa proizvodnje zbog kontakta s česticama kaka čime bi izgubio svoje pozitivne učinke na čokoladu. Najbolji učinak postiže se ako se lecitin doda prije kraja končiranja (Weyland i Hartel, 2008).

Poslije lecitina, emulgator koji se najčešće koristi u proizvodnji čokolade je poliglicerol poliricinoleat (PGPR) čija je strukturna formula vidljiva na **Slici 7**. Proizvodi se djelomičnom

esterifikacijom ugušćenih masnih kiselina ricinusovog ulja s poliglicerolom. Na sobnoj temperaturi PGPR je viskozna tekućina, netopljiva u hladnoj vodi, a topljiva u uljima i mastima (Škrabal, 2009). PGPR se najčešće koristi zajedno s lecitinom, a njegovim dodatkom u čokoladu, bitno se snižava granica tečenja. Korištenjem kombinacije lecitina u udjelu od 0,5 % i PGPR-a u udjelu od 0,25 % postiže se najbolje djelovanje i snižava se viskoznost čokolade (Škrabal, 2009).



R – zasićene i nezasićene masne kiseline

Slika 7 Strukturna formula PGPR-a (Škrabal, 2009)

2.2.6. Arome

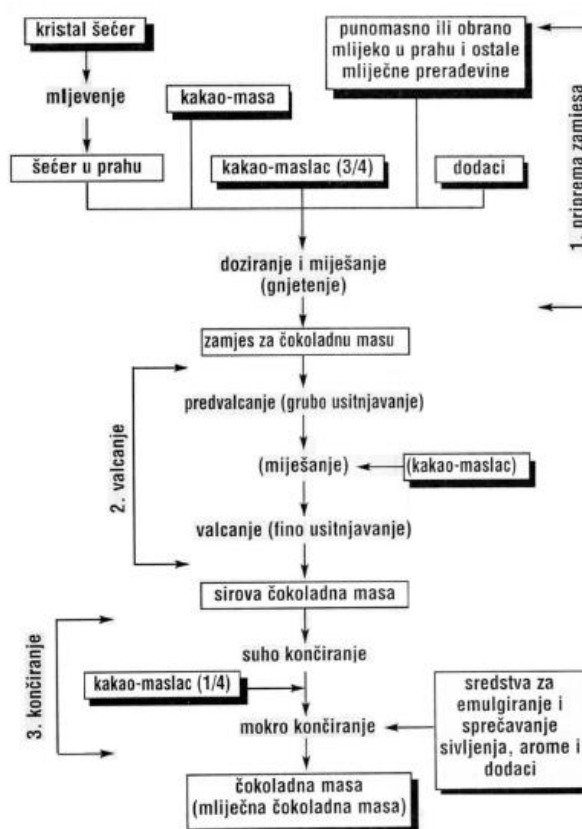
Aromatične tvari ili arome su aditivi koji se dodaju prehrambenim proizvodima u vrlo maloj koncentraciji zbog dopune mirisa i/ili okusa. Prema podrijetlu mogu se podijeliti na prirodne aromatične tvari, prirodno identične aromatične tvari i umjetne aromatične tvari. Najčešće korištena aromatična tvar u proizvodnji čokolade je vanilin koji pripada prirodno identičnim aromatičnim tvarima (Jozinović, 2012).

2.3. TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE ČOKOLADE

Proizvodnja čokolade vrši se s čokoladnom masom u tekućem obliku koja tek na kraju procesa proizvodnje prelazi u kruti oblik u kojem se konzumira. Glavne sirovine koje se koriste u proizvodnji tamne čokolade su šećer, kakaova masa i kakaov maslac uz dodatak emulgatora i arome. Za proizvodnju mliječne čokolade koristi se mlijeko, najčešće u obliku praha (Beckett i sur., 2017).

Tri glavne faze u proizvodnji čokolade su miješanje sastojaka, valcanje i končiranje (**Slika 8**). Glavni cilj miješanja sastojaka je izrada zamjesa miješanjem ili gnjetenjem sirovina (Škrabal, 2009).

Za miješanje se koriste melanžeri ili kontinuirane gnjetilice i mješači. Proces započinje dodavanjem sirovina tako da se prvo doda cjelokupna količina kakaove mase, zatim kakaov maslac u udjelu 2/3 ili 3/4 količine određene recepturom kako bi se omogućio izlazak nepoželjnih hlapljivih tvari iz bezmasne suhe tvari kakaovih dijelova. Nakon toga dodaju se šećer u prahu i mlijeko u prahu za mliječnu čokoladu. Miješanjem sastojaka oni se usitnjavaju čime konačan proizvod ne daje osjećaj pjeskovitosti u ustima (Beckett, 2008). Miješanje se obično vrši 20 do 30 minuta i tim postupkom se postiže odgovarajuća konzistencija čokoladne mase (Škrabal, 2009).



Slika 8 Shema tehnološkog postupka proizvodnje čokoladne mase (Goldoni, 2004)

Nakon izrade zamjesa, čokoladna masa odlazi na valcanje. Valcanje je postupak usitnjavanja krutih čestica čokoladne mase obradom smjese na mlinovima (Ačkar, 2013). Valcanje je vrlo bitan proces u proizvodnji jer olakšava daljnju izradu čokolade, ali i omogućava bolja organoleptička svojstva čokolade.

Najčešće se za valcanje koriste mlinovi s valjcima i to najčešće petovaljci (**Slika 9**). Valjci su izrađeni od čelika, a unutar njih nalazi se temperirana voda. Proces se sastoji od predvalcanja i valcanja. Tijekom predvalcanja koristi se dvovaljak koji usitnjava čestice na veličinu između 100 i 150 mikrona i masa dobiva finiju teksturu (Beckett, 2008). Petovaljci usitnjavaju čestice čokoladne mase na 15 do 35 mikrona, a veličina čestica uvelike utječe na svojstva tečenja čokolade, ali i na okus i teksturu proizvoda. Ukoliko su u čokoladnoj masi prisutne krupnije čestice, prilikom konzumacije u ustima će biti prisutan osjećaj pjeskovitosti i muljevitosti i neće biti potpuna topljivost čestica (Ačkar, 2013).

Petovaljci koji se koriste imaju dužinu od 2,5 metra. Najdonji valjak ima najmanju brzinu okretanja i on prvi preuzima čokoladnu masu, a svaki sljedeći valjak ima sve veću brzinu okretanja. Kako čokoladna masa prelazi s donjeg valjka prema najgornjemu, postaje sve tanja. Da bi se dobila što finija čokoladna masa moguće je podesiti razmak između valjaka i brzinu njihove rotacije (Beckett, 2008).



Slika 9 Prikaz petovaljaka (Beckett, 2008)

Usitnjavanjem čestica čokoladne mase povećava se ukupna površina krute faze (Škrabal, 2009). Zbog povećavanja površine krute faze čokoladna masa prelazi u praškasti oblik jer kakaov maslac ne može obavijati sve krute čestice (Ziegler i Hogg, 2017).

Na učinak valcanja znatno utječe i temperatura valjaka. Prvi i peti valjak imaju najnižu temperaturu (25 °C), drugi i treći valjak imaju temperaturu 35 °C, dok četvrti valjak ima temperaturu do 40 °C. Ukoliko temperatura valjaka nije pravilno postavljena bit će loš prijelaz mase s valjka na valjak i doći će do lijepljenja (Ačkar, 2013).

Izvalcana masa odvodi se na končiranje koje predstavlja završni postupak u izradi čokoladne mase. Tijekom končiranja razvija se željena čokoladna aroma i praškasta izvalcana masa prelazi u tekuće stanje. Proces končiranja također ima bitan utjecaj i na viskoznost čokoladne mase (Beckett, 2008).

Tijekom končiranja dolazi do oblikovanja čokoladne arome. Maillardovim reakcijama nastaju tvari čokoladne arome, dolazi do smanjenja gorčine, a poboljšavaju se i tečnost i viskoznost mase te sama masa postaje više homogena (Beckett, 2008).

Končiranje se provodi na temperaturama od 60 do 70 °C, ovisno o vrsti čokolade. Mliječne čokolade se končiraju na temperaturama do 60 °C (Škrabal, 2009).

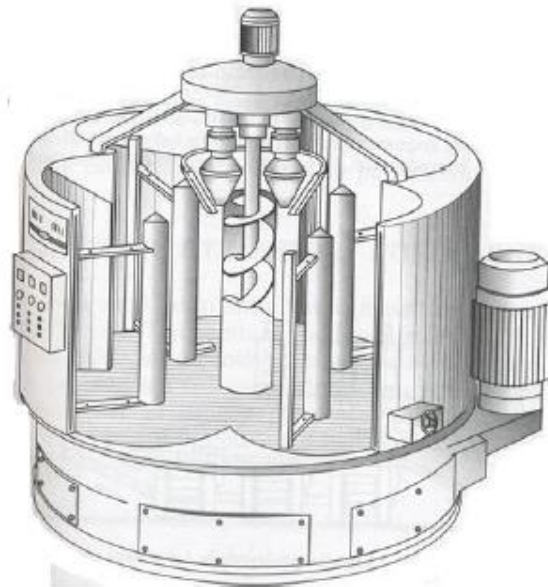
Proces končiranja sastoji se od tri faze:

- suhog končiranja,
- pastozne faze i
- mokrog končiranja.

U fazi suhog končiranja čokoladna masa je još uvijek u praškastom obliku i sadrži višak vode koja u ovoj fazi otparava, a također dolazi i do uklanjanja nepoželjnih hlapljivih tvari. Povišenjem temperature dolazi do sve većeg otapanja čestica kakaovog maslaca koje obavijaju čestice bezmasne suhe tvari. Tijekom ove faze trenjem se razvija toplina, veće su sile smicanja i postupno se smanjuje viskoznost čokoladne mase (Beckett i sur., 2017). Faza suhog končiranja traje tri do četiri sata i masa poprima pastozni oblik (Škrabal, 2009). Tijekom pastozne faze potrebno je održavati stalnu temperaturu, i dalje otparava voda i dolazi do sve veće homogenizacije mase (Škrabal, 2009).

Posljednja faza je mokro končiranje tijekom kojeg se na početku dodaje preostali dio kakaovog maslaca predviđen recepturom, a kada je temperatura mase 50 °C dodaju se arome i emulgatori. Čokoladna masa prelazi u tekuće stanje i postaje homogena (Beckett, 2008).

Za končiranje se koriste uzdužne (valjčane), kontinuirane i rotacijske konče, od kojih je jedna prikazana na **Slici 10**. U modernoj industriji čokolade najčešće se koriste rotacijske i kontinuirane konče koje omogućavaju otparavanje vode i nepoželjnih hlapljivih tvari, ali i povećavaju homogenizaciju mase (Beckett i sur., 2017).



Slika 10 Prikaz Clover konče (Goldoni, 2004)

Osim proizvodnje čokoladne mase korištenjem petovaljaka i konči, u novijoj industriji čokolade za proizvodnju se koriste i kuglični mlinovi koji kombiniraju procese valcanja i končiranja u jednom procesu. Kuglični mlinovi su spremnici od nehrđajućeg čelika (**Slika 11**) u čijem središnjem dijelu se nalazi lopatica koja se okreće određenom brzinom i time usitnjava materijal koji se nalazi unutar spremnika (Zarić i sur., 2012; Alamprese i sur., 2007). Spremnik ima dvostruke stijenke unutar kojih se nalazi vruća voda koja zagrijava materijal u mlinu čime olakšava njegovo usitnjavanje (Toker i sur., 2016). Za usitnjavanje materijala koriste se kuglice od nehrđajućeg čelika ili keramike (Toker i sur., 2016; Lucisano i sur., 2006). Čestice čokoladne

mase koje se nalaze između kuglica se usitnjavaju tako da čestice masti prvo obavijaju manje čestice bezmasne suhe tvari (Gutierrez, 2017). Konstantnim kretanjem kuglica kroz čokoladnu masu, čestice čokoladne mase podvrgavaju se sili trenja i smicanja te se stoga veličina čestica smanjuje (Lucisano i sur., 2006).

Reguliranjem temperature vode, količine kuglica, vremena okretanja mase i brzine okretanja lopatice u spremniku može se utjecati na veličinu nastalih čestica čokoladne mase i na reološka svojstva dobivene mase (Alamprese i sur., 2007).

U usporedbi s procesima valcanja i končiranja, korištenje kugličnog mlina u proizvodnji čokolade smanjuje troškove održavanja uređaja, troškove energije potrebne za proces proizvodnje i skraćuje vrijeme trajanja procesa (Alamprese i sur., 2007; Zarić i sur., 2012).



Slika 11 Duyvis Wiener kuglični mlin (web izvor 2)

Završna obrada čokoladne mase uključuje temperiranje, stavljanje u kalupe i hlađenje. Temperiranje je jedan od ključnih koraka u proizvodnji kvalitetne čokolade. Sve do upotrebe čokoladna masa čuva se u spremnicima te se neprestano miješa (Beckett, 2008). Ručno temperiranje prikazano je na **Slici 12a**.

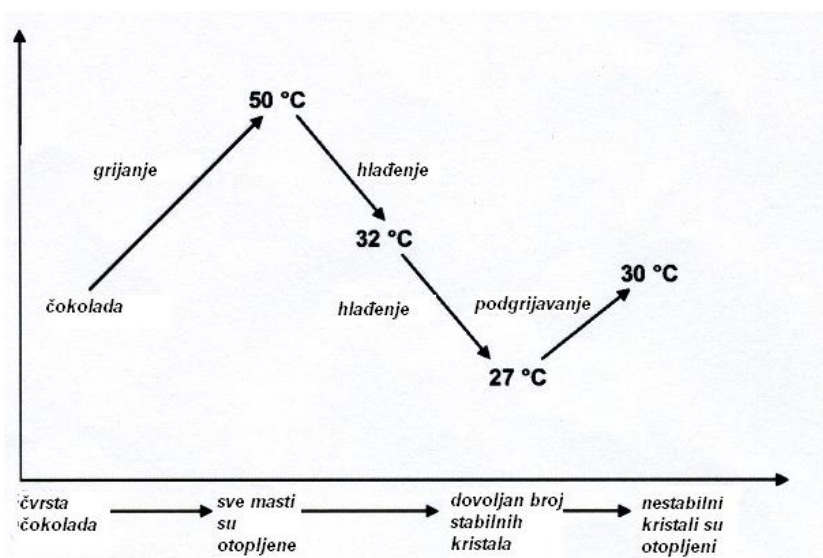
Glavni ciljevi temperiranja su postizanje ujednačene teksture čokolade uz dobar lom i sjaj čokolade, ali i nastanak stabilnih kristala kakaovog maslaca. Na početku temperiranja potrebno je ohladiti čokoladnu masu na 26 do 29 °C, a nakon toga daljnjim sporim hlađenjem

postupno dolazi do razvoja β oblika kristala kakaovog maslaca. Nakon što je stvorena dovoljna količina stabilnih kristala, potrebno je čokoladnu masu zadržati na određenoj temperaturi, a promjene temperature tijekom temperiranja prikazane su na **Slici 12b**.

a)



b)



Slika 12 a) ručno temperiranje (Beckett, 2008); b) kristalizacija masti s promjenom temperature (Škrabal, 2009)

Za stvaranje stabilnih oblika kristala masti važno je provoditi temperiranje dovoljno dugo inače će u čokoladnoj masi biti prisutni i nestabilni oblici. Najčešće za proizvode oblikovane u kalupima vrijeme temperiranja iznosi 10 do 12 minuta (Windhab, 2017). Ukoliko je temperiranje nepravilno provedeno čokolada neće imati dovoljan sjaj, imat će neprimjerenu boju uz moguću pojavu cvjetanja masti na površini čokolade (Beckett, 2008).

Nakon pravilno provedenog temperiranja čokoladna masa odlazi na lijevanje u kalupe čija temperatura mora biti za do 5 °C niža od temperature same čokoladne mase kako ne bi došlo do stvaranja nestabilnih oblika kakaovog maslaca (Windhab, 2017). Nakon što je čokolada dozirana u kalupe, kalupi se protresaju kako bi se istisnuli mjehurići zraka, nakon čega čokolada odlazi na hlađenje (Beckett, 2008).

2.4. REOLOŠKA SVOJSTVA ČOKOLADE

2.4.1. Reologija i podjela tekućina

Reologija je znanstvena disciplina koja proučava svojstva tečenja i deformacije krutih i tekućih materijala. Osnovna reološka svojstva su elastičnost, plastičnost i viskoznost. Viskoznost je svojstvo tekućih materijala, dok su elastičnost i plastičnost svojstva krutih materijala (Škrabal, 2009). Viskoznost predstavlja unutarnje trenje koje nastaje uslijed gibanja tekućina (Beckett, 2008). Svojstva tečenja čokolade vrlo su bitna zbog kvalitete gotovog proizvoda i zbog osjećaja koji se javlja u ustima tijekom konzumacije čokolade (Wolf, 2017). Okus kojeg potrošač osjeća u ustima tijekom konzumiranja čokolade uvelike ovisi i o viskoznosti koja utječe na brzinu doticanja čestica čokolade s receptorima u ljudskim ustima (Wolf, 2017).

Ovisno o viskoznosti, tekućine mogu biti newtonovske i ne-newtonovske. Viskoznost newtonovskih tekućina mijenja se samo s promjenom temperature i tlaka, a viskoznost ne-newtonovskih tekućina mijenja se s promjenom brzine smicanja, a može ovisiti i o vremenu smicanja (Škrabal, 2009). Gibanje ne-newtonovskih tekućina još se naziva i plastično gibanje (strujanje). Ne-newtonovske tekućine mogu se podijeliti na stacionarne, nestacionarne i maxwellove.

2.4.2. Reološka svojstva čokolade

Iako je kakaov maslac pri temperaturi od 40 °C newtonovska tekućina, dodatkom krutih čestica dolazi do povećanja viskoznosti. Krute čestice koje su dodane ometaju tečenje i tekućina prelazi u ne-newtonovski oblik zbog sve veće viskoznosti. Čokolada pripada binghamovskom tipu plastičnih ne-newtonovskih tekućina kod kojih će do tečenja doći nakon što se postigne određeni prag naprezanja **(1)**, odnosno kada počne djelovati tolika sila da je moguće tečenje. Prije postizanja praga naprezanja, čokolada se deformira (Chevalley, 1975).

Za binghamovske tekućine vrijedi **(1)**:

$$\tau = m \cdot D + \tau_0 \quad (1)$$

pri čemu je:

τ = napon smicanja (Pa);

D = brzina smicanja (s^{-1});

m = koeficijent konzistencije ($Pa \cdot s^n$);

τ_0 = prag naprezanja (Pa).

Za svojstva tečenja čokolade koristi se Cassonov izraz **(2, 3)**:

$$\sqrt{\mu_{CA}} = \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau_{CA}}}{\sqrt{D}} \quad (2)$$

$$\sqrt{\mu_{CA}} = \frac{(\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau_{CA}})^2}{D} \quad (3)$$

pri čemu je:

μ_{CA} = plastična viskoznost (Pas);

τ_{CA} = granica tečenja (Pa);

D = brzina (s^{-1});

τ = smično naprezanje (Pa).

Iz Cassonovog izraza mogu se definirati i pojmovi plastične viskoznosti te granice tečenja.

Plastična viskoznost predstavlja graničnu vrijednost viskoznosti kod beskonačno velike brzine smicanja (**2, 3**). Također predstavlja energiju koja je potrebna kako bi se održalo tečenje tekućine (Škrabal, 2009). Afoakwa i sur. (2007a) navode da su plastična viskoznost i veličina čestica obrnuto proporcionalne te da povećanjem veličine čestica dolazi do smanjenja plastične viskoznosti.

Granica tečenja je granična vrijednost smicanja koju je potrebno postići da dođe do tečenja (Škrabal, 2009). Kao i kod plastične viskoznosti, granica tečenja obrnuto je proporcionalna s veličinom čestica, ali i količinom masti i lecitina (Afoakwa i sur., 2007a).

Kakaov maslac i mliječna mast omogućuju tečenje čokolade, a povećanjem udjela masti viskoznost se smanjuje jer se povećava udaljenost između krutih čestica čokolade (Wolf, 2017). Također, što je veći udio slobodne masti, bit će manja plastična viskoznost.

Gotovo polovicu sastava čokolade čini šećer. Da bi došlo do promjene viskoznosti čokolade, potrebno je usitniti kristale šećera. U usporedbi dviju suspenzija (kakaove čestice – kakaov maslac i šećer – kakaov maslac), višu viskoznost ima suspenzija šećer – kakaov maslac te će na tu suspenziju emulgatori jače djelovati (Škrabal, 2009). Osim saharoze, čokolade kao šećer mogu sadržavati i glukozu. U usporedbi utjecaja tih dvaju šećera na viskoznost čokolade, Chevalley (1975) navodi da veću viskoznost imaju čokolade s glukozom jer kakaov maslac bolje obavija čestice glukoze od čestica saharoze.

Sastojci koji na viskoznost čokolade imaju najveći utjecaj su emulgatori koji se dodaju zbog sniženja viskoznosti i stabiliziranja emulzije. Emulgatori se sastoje od hidrofилnog i lipofilnog dijela od kojih se lipofilni orijentira prema masnoj fazi, a hidrofилni prema krutoj (Weyland i Hartel, 2008). U proizvodnji čokolade najčešće se dodaje lecitin u udjelu od 0,1 do 0,3 % što ima isti utjecaj na sniženje viskoznosti kao kada se doda deset puta veća količina kakaovog maslaca (Chevalley, 1975). Također, najveći udio u sastavu lecitina imaju fosfolipidi koji imaju hidrofилna i hidrofobna svojstva te mogu stvoriti film na površini nemasnih čestica poput šećera čime je smanjen otpor čokolade prema tečenju (Chevalley, 1975).

Optimalna reološka svojstva čokolade postižu se kada se emulgatori dodaju pri kraju procesa končiranja. Tijekom procesa končiranja viskoznost se smanjuje, a najveće smanjenje uočava

se u prvih 10 – 24 sata končiranja (Chevalley, 1975). Također, povećanjem udjela vode u čokoladama dolazi i do povećanja viskoznosti.

Prema istraživanju koje su proveli Schantz i Rohm (2005), najveće smanjenje viskoznosti uočeno je kod tamne čokolade u koju je dodan lecitin, za oko 40 %, a najveće smanjenje smičnog naprezanja uočeno je kod uzoraka tamne čokolade u kojima je emulgator PGPR (90 %). Toker i sur. (2016) ustanovili su da dodatak velike količine PGPR-a u čokoladnu masu dovodi do newtonovskog ponašanja čokolade.

Ako se za proizvodnju čokolade koristi kuglični mlin, parametri proizvodnje u kugličnom mlinu također imaju utjecaj na viskoznost. Povećanjem brzine okretanja lopatice u mlinu i povećanjem vremena okretanja čokoladne mase u kugličnom mlinu, dolazi do povećanja viskoznosti (Toker i sur, 2016). Usitnjavanjem čestica u kugličnom mlinu dolazi do njihove aglomeracije i nastaje više dodirnih točaka između čestica što također utječe na povećanje viskoznosti (Glicerina i sur., 2013).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK RADA

Cilj ovog diplomskog rada bio je:

- ispitati mogućnost dodatka kakao maslac ekvivalenata (palmina i kokosova mast) u udjelu od 5 % u tamnu i mliječnu čokoladu proizvedenu u kugličnom mlinu i
- ispitati utjecaj kakao maslac ekvivalenata na svojstva tamne i mliječne čokolade određivanjem sljedećih parametara: boje, tvrdoće, veličine čestica i viskoznosti.

3.2. MATERIJALI

Za provođenje istraživanja korišteni su sljedeći materijali:

- kakaova masa, tvrtka DGF, Francuska; na tržište stavlja tvrtka Gourmandise, Hrvatska;
- kakaov maslac, tvrtka DGF, Francuska; na tržište stavlja tvrtka Gourmandise, Hrvatska;
- šećer u prahu, tvrtka Gourmandise;
- mlijeko u prahu, tvrtka Dukat, Hrvatska;
- ekstra djevičansko kokosovo ulje, zemlja podrijetla Šri Lanka, na tržište stavlja tvrtka Priroda i društvo d.o.o., Hrvatska;
- palmino ulje, tvrtka Rapunzel, Njemačka;
- tekući sojin lecitin, tvrtka Azelis Croatia d.o.o., Hrvatska;
- vanilin, tvrtka Acros organics, Belgija.

3.3. METODE

3.3.1. Izrada čokolada

Čokolade su pripremljene na bazi 500 g smjese, a recepture koje su korištene prikazane su u **Tablici 5.**

Tablica 5 Recepture tamnih i mliječnih čokolada

Uzorak	Kakaova masa (%)	Kakaov maslac (%)	Šećer u prahu (%)	Mlijeko u prahu (%)	Palmina mast (%)	Kokosova mast (%)
1	36	21,47	42	-	-	-
2	36	16,47	42	-	5	-
3	36	16,47	42	-	-	5
4	12	22	45	20,47	-	-
5	12	17	45	20,47	-	5
6	12	17	45	20,47	5	-

*kod svih čokoladnih masa: 0,5 % lecitina i 0,03 % vanilina

Za izradu čokoladne mase korišten je laboratorijski kuglični mlin prikazan na **Slici 13** (proizveden u suradnji Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek i D&D metal Osijek). Za proizvodnju čokolada u kugličnom mlinu primijenjeni su sljedeći uvjeti:

- temperatura vodene kupelji: 55 °C,
- brzina okretaja: 60 o/min,
- količina kuglica:
 - za tamnu čokoladu 2,5 kg kuglica i
 - za mliječnu čokoladu 3 kg kuglica.



Slika 13 Laboratorijski kuglični mlin

Nakon izrade mase, provedeni su procesi temperiranja, kalupljenja i hlađenja čokolada na 8 °C koje su potom čuvane na sobnoj temperaturi do provedbi analiza. Temperiranje je provedeno ručno te je mjereno temper indeks koristeći Sollich Tempermeter E3. Vrijednost mjenog temper indeksa bila je u rasponu 4 – 7. Nakon temperiranja, čokolade su stavljene u plastične kalupe i provedeno je protresanje na vibracijskom stolu kako bi se čokolade ravnomjerno rasporedile u kalupe nakon čega je provedeno hlađenje.

3.3.2. Određivanje boje uzoraka čokolade

Za određivanje boje u uzorcima čokolade korišten je kromametar Konica Micolta CR-400 (**Slika 14**). Prije mjerenja kromametar je kalibriran pomoću kalibracijske pločice, a mjerenje je provedeno u sustavu LCh i CIEL*a*b. Za svaki uzorak čokolade mjerenje se vršilo u pet paralela nakon čega su određene standardna devijacija i srednja vrijednost, a rezultati su prikazani u **Tablici 6**. Mjerenje boje vršilo se nakon hlađenja čokolada, 24 h, 48 h i tjedan dana od izrade uzoraka.



Slika 14 Kromametar Konica Minolta CR-400 (Barišić, 2018)

Ukupna promjena boje (ΔE) računa se po formuli **(4)**:

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

Oznake L_0 , a_0 i b_0 su vrijednosti boje za kontrolni uzorak čokolade, a ostali navedeni parametri dobiveni su nakon mjerenja kromametrom:

- L^* – svjetlina; vrijednost 0 označava crnu boju, a vrijednost 100 bijelu boju;
- a^* – ako su dobivene vrijednosti pozitivne, u domeni su crvene boje, a ako su negativne u domeni su zelene boje;
- b^* – ako su dobivene vrijednosti pozitivne, u domeni su žute boje, a ako su negativne u domeni su plave boje;
- h° – ton boje;
- C – zasićenje boje.

Osim određivanja ukupne promjene boje, određivan je i indeks bjeline (*whiteness index*, WI) prema formuli **(5)**:

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

3.3.3. Određivanje teksture

Za određivanje tvrdoće korišten je analizator teksture TA.XT Texture Analyser (Stable Micro systems, Velika Britanija) prikazan na **Slici 15**. Uređaj sadrži radnu platformu i sonde, a tvrdoća je određivana mjerenjem sile (g) potrebne za prelamanje uzorka uz pomoć noža. Za analizu je korišten nastavak „*three point bending rig*“. Uzorci su stavljeni na radnu platformu za lomljenje uzoraka i podvrgavaju se kompresiji. Dobiveni podaci analizirani su s Texture Exponent 32 softverom, izračunata je srednja vrijednost i standardna devijacija, a rezultati su prikazani grafički na **Slici 18**. Mjerenje je vršeno u pet paralela.

Uzorci su podvrgnuti kompresiji pri sljedećim uvjetima:

- brzina noža tijekom mjerenja: 3,0 mm/s,
- put noža: 5,0 mm.



Slika 15 Određivanje tvrdoće čokolade na analizatoru TA.XT Texture Analyser

3.3.4. Određivanje veličine čestica

Veličina čestica mjerena je korištenjem uređaja Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Ujedinjeno Kraljevstvo) metodom laserske difrakcije (**Slika 16**). Temelj metode laserske difrakcije je činjenica da je prostorni raspored difrakcionirane svjetlosti zapravo funkcija veličine čestica analiziranog uzorka. Uređaj se sastoji od optičkog instrumenta, mjernih ćelija Scirocco, HydroS i Hydro μ P, a rezultati se ispisuju uz pomoć programa na računalu. Kako bi se mjerenje moglo provesti, čestice čokolade dispergirane su u biljnom ulju i potom su prošle kroz fokusirani snop svjetlosti i raspršile svjetlost pod različitim prostornim kutovima. Rezultati su prikazani grafički u obliku krivulja na **Slici 19** i **Slici 20**, a prikazuju volumnu distribuciju čestica u postotcima za svaki pojedini uzorak. Veličina čestica izražena je u mikrometrima.



Slika 16 Uređaj za određivanje veličine čestica Mastersizer 2000 (web izvor 3)

3.3.5. Mjerenje viskoznosti u uzorcima čokolada

Za određivanje viskoznosti u uzorcima čokolada korišten je rotacijski reometar Rheo Stress 600 (Haake, Njemačka) prikazan na **Slici 17**. Za provedbu analize, čokolada su rastopljene i korištene u tekućem obliku. Reometar je podešen na 40 °C, a analiza je ukupno trajala sedam minuta. Tijekom prve tri minute brzina smicanja povećavala se od 0 s⁻¹ do maksimalnih 60 s⁻¹, iduću minutu brzina smicanja bila je konstantna na 60 s⁻¹, a posljednje tri minute smanjivala se sa 60 s⁻¹ do 0 s⁻¹. Analizom su dobivene vrijednosti za Casson-ovu granicu tečenja u Pa i Cassonovu plastičnu viskoznost u Pas i prikazane su grafički.



Slika 17 Uređaj za mjerenje viskoznosti Rheo Stress 600 (web izvor 4)

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. BOJA TAMNE I MLIJEČNE ČOKOLADE

Mjerenjem boje korištenjem kromametra određene su promjene nastale na površini uzoraka čokolade nakon hlađenja i tijekom čuvanja uzoraka u periodu tjedan dana od izrade čokolada. Podaci za ukupnu promjenu boje ΔE dobiveni su računski iz **formule 4**, a rezultati su prikazani u **Tablici 6**.

Iz **Tablice 6** vidljivo je da je vremenom u uzorku 1 došlo do smanjenja vrijednosti parametra L^* što znači da je došlo do potamnjenja uzorka. Vrijednosti parametra a^* u uzorku 1 su se također smanjile, no uzorak je i dalje u domeni crvene boje. Prema vrijednostima parametra b^* , uzorak 1 je u domeni žute boje iako se kroz tjedan dana vrijednost ovog parametra smanjila. Vrijednosti parametara C i h° također su se smanjile što predstavlja smanjenje zasićenosti i tona boje. Ukupna promjena boje ΔE povećava se, dok se WI smanjuje.

Rezultati mjerenja boje za uzorak 2 su sljedeći: vrijednost parametra L^* smanjuje se kroz prvih 24 sata od izrade uzorka, nakon čega vrijednost ponovno blago raste. Vrijednost parametra a^* za uzorak 2 također pada u prvih 48 sati od izrade čokolada, ali onda ponovno dolazi do blagog rasta. Uzorak je u domeni crvene boje. Vrijednost b^* smanjuje se u prvih 48 sati nakon čega dolazi do rasta vrijednosti čime uzorak 2 ima veću vrijednost b^* od uzorka 1. Vrijednost parametara C , h° , ΔE i WI smanjuje se.

U uzorku 3 dolazi prvo do smanjenja vrijednosti parametra L^* nakon čega se vrijednost ponovno povećava. Vrijednosti a^* i b^* smanjuju se, ali imaju nešto slabije izraženu žutu i crvenu boju. Vrijednosti za parametre C , h° , ΔE i WI također se smanjuju.

U uzorcima 2 i 3 dodatkom CBE's vrijednost za parametar L^* povećava se u usporedbi s uzorkom 1 što znači da je došlo do blagog posvjetljivanja čokolade. Najveća ukupna promjena boje je kod uzorka 1.

Uzorci 4, 5 i 6 su uzorci mliječnih čokolada te su vrijednosti za L^* , a^* , b^* , C i h° veće u odnosu na izmjerene vrijednosti za tamne čokolade, odnosno uzorke 1, 2 i 3.

Kod uzorka 4 vrijednosti parametara L^* , a^* i b^* s vremenom se smanjuju i dolazi do blagog potamnjenja uzorka. Smanjuje se zasićenje i ton boje. Vrijednost za ukupnu promjenu boje također se smanjila.

U uzorku 5 dolazi do porasta vrijednosti za parametre L^* , a^* i b^* . Iz dobivenih vrijednosti može se zaključiti da je došlo do blagog posvjetljivanja čokolade, a uzorak je u domeni crvene i žute boje.

Do blagog potamnjenja čokolade došlo je u uzorku 6 jer se vrijednost L^* smanjuje nakon tjedan dana. Do vrlo malog rasta došlo je kod vrijednosti za parametar a^* , dok se vrijednost za b^* smanjila s vremenom.

Najveća promjena boje je kod uzorka 4, dok je iz dobivenih vrijednosti vidljivo da je dodatkom palmine i kokosove masti u mliječnu čokoladu došlo do posvjetljivanja čokolade i porasta vrijednosti za parametar W_I .

Uspoređujući uzorke tamne i mliječne čokolade, veće vrijednosti za ukupnu promjenu boje ΔE su u uzorcima tamne čokolade. Afoakwa i sur. (2007b) navode da mliječna mast djeluje kao inhibitor sivljenja čokolade i promjene boje što potvrđuje rezultate dobivene u **Tablici 6**.

Abdul Halim i sur. (2008) i Norberg (2006) utvrdili su da su kakao maslac ekvivalenti dobri inhibitori sivljenja i promjene boje čokolade jer odmah kristaliziraju u β' oblik, a njihovim brzim hlađenjem nastaju mali kristali koji potpomažu dobar sjaj i boju čokolade. Prema dobivenim rezultatima vidljivo je da je u uzorcima u koje su dodani palmina i kokosova mast manja ukupna promjena boje ΔE od kontrolnih uzoraka 1 i 4 koji ne sadrže kakao maslac ekvivalente.

Tablica 6 Utjecaj dodatka kakao maslac ekvivalenata na boju tamne i mliječne čokolade

Mjerenje	Uzorak 1						
	L*	a*	b*	C	h°	ΔE	WI
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
Uzorak 2							
0 h	29,96 ± 0,65	8,51 ± 0,17	8,06 ± 0,26	11,72 ± 0,27	43,43 ± 0,80		28,98 ± 0,55
24 h	29,33 ± 0,64	8,36 ± 0,12	7,57 ± 0,45	11,28 ± 0,39	42,15 ± 1,31	1,02 ± 0,34	28,43 ± 0,52
48 h	29,55 ± 0,56	8,25 ± 0,20	7,48 ± 0,24	11,14 ± 0,28	42,21 ± 0,80	0,84 ± 0,44	26,68 ± 0,47
Tjedan dana	29,60 ± 0,52	8,30 ± 0,08	7,75 ± 0,39	11,36 ± 0,29	42,99 ± 1,41	0,71 ± 0,34	28,69 ± 0,44
Uzorak 3							
0 h	30,66 ± 0,44	8,89 ± 0,19	8,12 ± 0,40	12,05 ± 0,39	42,38 ± 0,96		29,62 ± 0,34
24 h	30,17 ± 0,37	8,74 ± 0,20	7,81 ± 0,33	11,72 ± 0,36	41,77 ± 0,61	0,71 ± 0,28	29,19 ± 0,32
48 h	29,93 ± 0,35	8,61 ± 0,15	7,65 ± 0,23	11,52 ± 0,26	41,62 ± 0,38	0,94 ± 0,32	28,99 ± 0,30
Tjedan dana	30,36 ± 0,38	8,76 ± 0,07	7,97 ± 0,16	11,84 ± 0,15	42,29 ± 0,36	0,50 ± 0,16	29,36 ± 0,32
Uzorak 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
Uzorak 5							
0 h	40,49 ± 0,41	10,58 ± 0,12	14,90 ± 0,26	18,28 ± 0,23	54,61 ± 0,53		37,74 ± 0,32
24 h	41,25 ± 0,40	10,63 ± 0,18	15,19 ± 0,27	18,54 ± 0,25	55,00 ± 0,66	0,86 ± 0,37	38,39 ± 0,31
48 h	40,80 ± 0,24	10,66 ± 0,03	15,08 ± 0,10	18,46 ± 0,09	54,75 ± 0,15	0,39 ± 0,21	37,99 ± 0,20
Tjedan dana	40,80 ± 0,53	10,61 ± 0,12	15,03 ± 0,25	18,39 ± 0,27	54,77 ± 0,27	0,57 ± 0,29	38,00 ± 0,41
Uzorak 6							
0 h	40,83 ± 0,85	10,40 ± 0,22	18,20 ± 0,27	20,95 ± 0,31	60,25 ± 0,48		37,22 ± 0,68
24 h	40,20 ± 0,25	10,54 ± 0,21	17,89 ± 0,22	20,76 ± 0,28	59,48 ± 0,36	0,77 ± 0,17	36,70 ± 0,18
48 h	40,82 ± 0,35	10,52 ± 0,13	18,15 ± 0,44	20,98 ± 0,43	59,89 ± 0,46	0,50 ± 0,20	37,21 ± 0,23
Tjedan dana	40,39 ± 0,33	10,43 ± 0,14	17,99 ± 0,14	20,80 ± 0,16	59,89 ± 0,30	0,56 ± 0,20	36,86 ± 0,24

*1 - tamna čokolada; 2 - tamna čokolada s palminom masti; 3 - tamna čokolada s kokosovom masti; 4 - mliječna čokolada; 5 - mliječna čokolada s kokosovom masti; 6 - mliječna čokolada s palminom masti

4.2. TEKSTURA MLIJEČNE I TAMNE ČOKOLADE

Pored boje i okusa, tekstura proizvoda također je jedan od parametara koji bitno utječe na prihvatljivost proizvoda kod potrošača. Poželjno je da čokolade imaju dobar lom i dobru topljivost u ustima prilikom konzumacije.

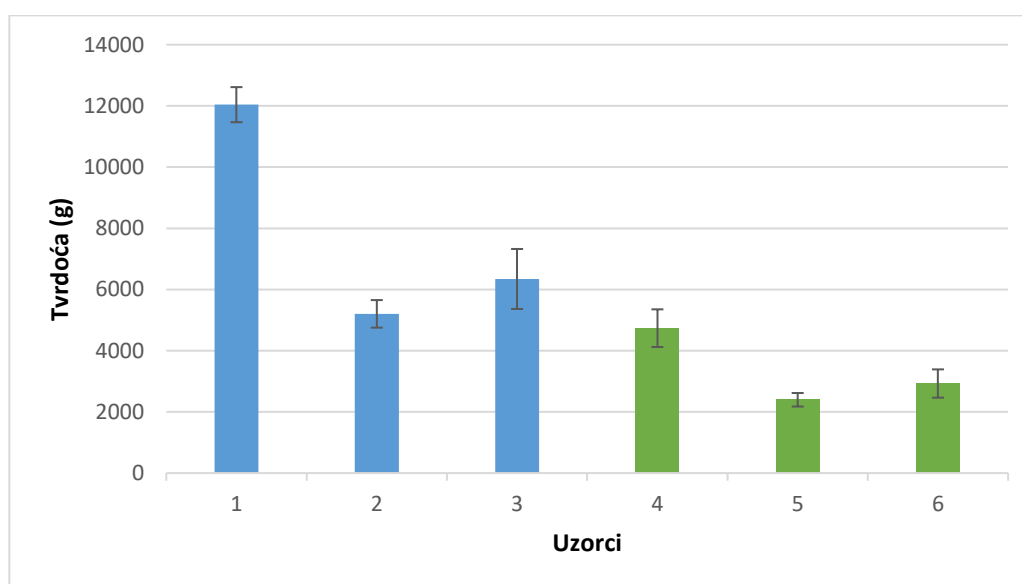
Rezultati dobiveni mjerenjem tvrdoće tamnih i mliječnih čokolada prikazani su na **Slici 18**. Mjerenjem je utvrđeno da najveću tvrdoću ima tamna čokolada u koju nisu dodani CBE's, a

isto vrijedi i za mliječnu čokoladu. Uspoređujući dodane CBE's, kod tamne čokolade veća tvrdoća je kod uzorka 3 u koji je dodana kokosova mast, dok je kod mliječne čokolade veća tvrdoća kod uzorka 6 u koji je dodana palmina mast.

Dobiveni rezultati sukladni su s istraživanjem koje su proveli De Clercq i sur. (2016) u kojima se dodatkom palmine masti tvrdoća čokolade značajno smanjuje u usporedbi s čokoladama bez palmine masti.

Rezultati prikazani na **Slici 18** potvrđuju istraživanje koje su proveli Limbaro i sur. (2017) u kojem navode da se dodatkom palmine i kokosove masti u čokoladu povećava udio nezasićenih masti što dovodi do smanjenja tvrdoće. Limbaro i sur. (2017) također u svom istraživanju navode da dodatak palmine masti u čokolade uzrokuje manji pad tvrdoće u usporedbi s dodatkom kokosove masti zbog sličnijeg sastava triglicerida između palmine masti i kakaovog maslaca što potvrđuje rezultate prikazane na **Slici 18**.

Beckett (2008) također navodi da je zbog prisutnosti mliječne masti u mliječnim čokoladama tvrdoća značajno manja u usporedbi s tamnim čokoladama.



Slika 18 Utjecaj dodatka kacao maslac ekvivalenata na tvrdoću čokolada

(1 - tamna čokolada; 2 - tamna čokolada s palminom masti; 3 - tamna čokolada s kokosovom masti; 4 - mliječna čokolada; 5 - mliječna čokolada s kokosovom masti; 6 - mliječna čokolada s palminom masti)

4.3. VELIČINA ČESTICA TAMNIH I MLIJEČNIH ČOKOLADA

Veličina čestica u čokoladama direktno utječe na osjećaj koji se stvara u ustima tijekom konzumacije čokolade. Ukoliko veličina čestica nije prikladna, topljivost može biti smanjena, a može biti prisutan osjećaj muljevitosti i pjeskovitosti.

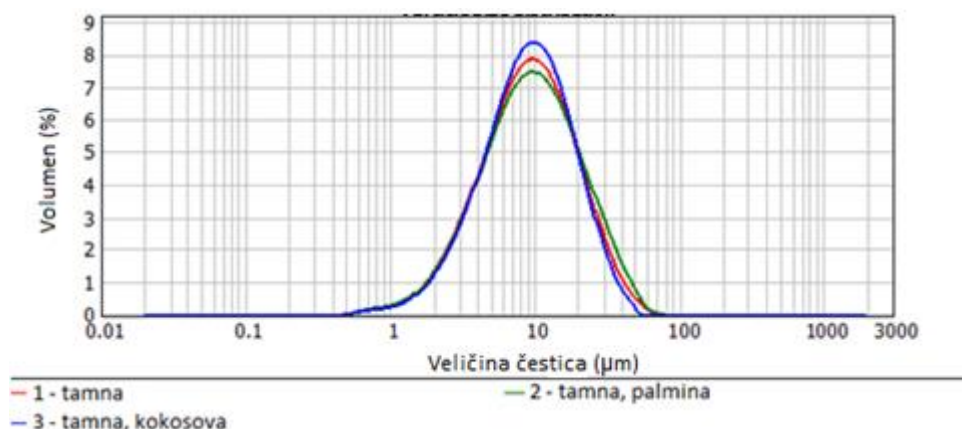
Na **Slici 19** i **Slici 20** prikazani su rezultati mjerenja veličine čestica. Rezultati su prikazani u obliku volumne distribucije čestica u postocima za svaki uzorak.

Kod tamnih čokolada uočeno je da je dodatkom palmine masti došlo do proširenja krivulje, Najuža krivulja uočena je u uzorku 3, kod tamne čokolade u koju je dodana kokosova mast.

Afoakwa i sur. (2007a) navode da povećanjem veličine čestica dolazi do širenja krivulje, a prema rezultatima dobivenima na **Slici 19** vidljivo je da je dodatkom palmine masti u tamnu čokoladu došlo do najvećeg povećanja veličine čestica.

Prema visini krivulje, uočeno je da najveću volumnu distribuciju ima uzorak 3 s kokosovom masti u kojem približno 85 % čestica ima jednaku veličinu. Najmanji postotak čestica s jednakom veličinom je u uzorku 2.

U istraživanju koje su proveli Biswas i sur. (2017), dodatkom palmine masti došlo je do proširenja krivulje u usporedbi s čokoladom u koju nije dodana palmina mast što je u skladu s rezultatima prikazanim na **Slici 19**.



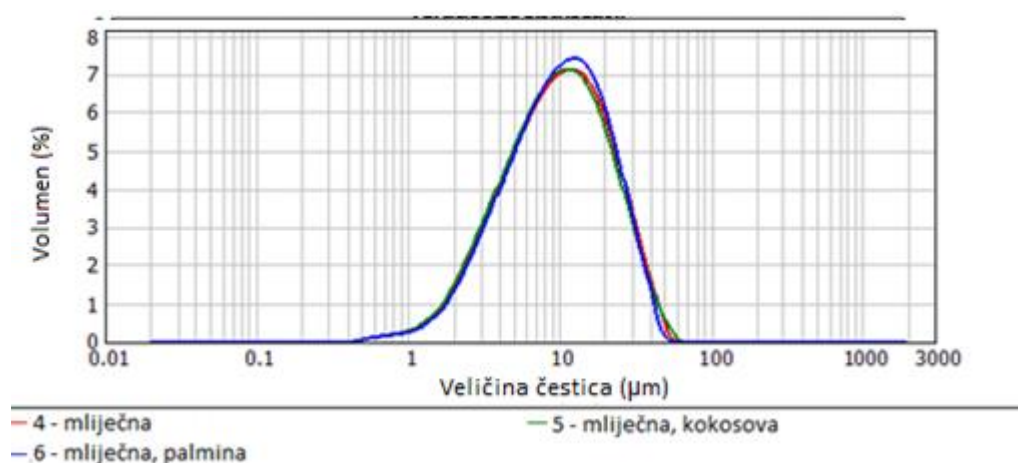
Slika 19 Volumna raspodjela veličine čestica u analiziranim uzorcima tamnih čokolada

Od mliječnih čokolada, najveću volumnu distribuciju čestica ima uzorak 6 u koji je dodana palmina mast, što je i prikazano na **Slici 20**.

Dodatkom CBE's u mliječnu čokoladu nije došlo do značajne promjene u širini krivulje, no kod uzorka 6 s palminom masti uočeno je blago suženje krivulje. U uzorku 6 vidljiva je neznatna promjena širine krivulje u usporedbi s uzorkom 4.

Prema dobivenim rezultatima utvrđeno je da dodatak CBE's nema značajan utjecaj na promjenu veličine čestica kod mliječnih čokolada.

Kako bi čokolada imala dobra senzorska svojstva, poželjno je da je veličina čestica između 15 i 30 μm (Beckett, 2008). Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je kod tamnih čokolada veličina čestica nešto manja od poželjne, dok je kod mliječnih čokolada rezultat bliže poželjnoj vrijednosti.



Slika 20 Volumna raspodjela veličine čestica u analiziranim uzorcima mliječnih čokolada

4.4. VISKOZNOST ČOKOLADA

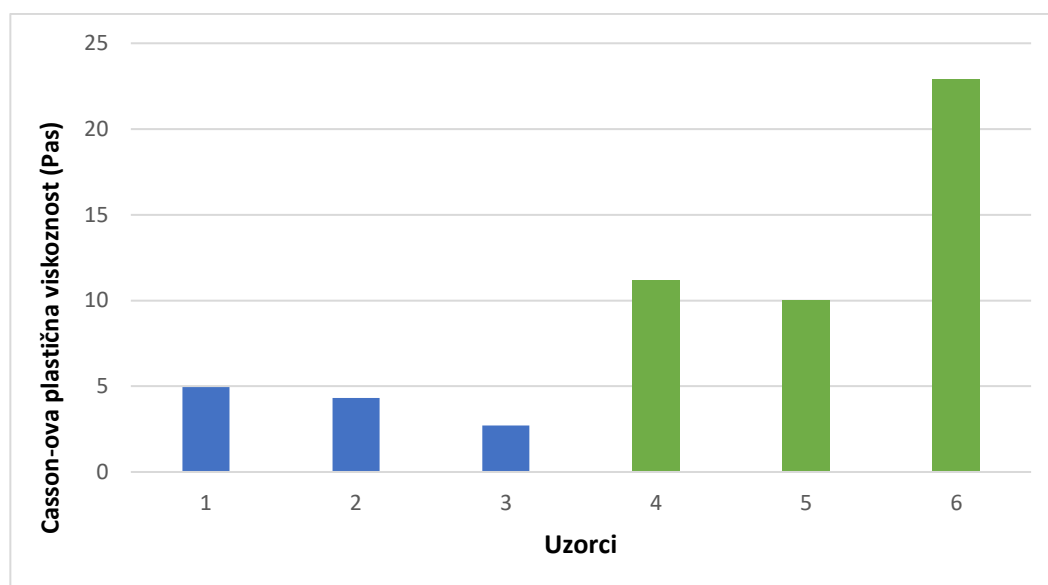
Reološka svojstva čokolade ključna su za dobivanje kvalitetne čokolade i zbog osjećaja koji se javlja u ustima tijekom konzumacije gotove čokolade. Čokolada je ne-newtonovska tekućina, a za opisivanje gibanja čokolade korišten je Cassonov izraz. Iz Cassonovog izraza definirani su Cassonova plastična viskoznost i Cassonova granica tečenja, a rezultati dobiveni istraživanjem prikazani su na **Slici 21** i **Slici 22**.

Iz rezultata dobivenih za vrijednosti Casson-ove plastične viskoznosti vidljivo je da se dodatkom CBE's u tamnu čokoladu vrijednost Casson-ove plastične viskoznosti smanjila. Najveće smanjenje uočeno je kod uzorka 3 u koji je dodana kokosova mast.

Dobiveni rezultati su u skladu s istraživanjem koje su proveli De Clercq i sur. (2016) te Biswas i sur. (2017) koji navode da dodatkom palmine masti u tamnu čokoladu nije došlo do značajne promjene vrijednosti za Casson-ovu plastičnu viskoznost nego se vrijednost također blago smanjila.

Također, dobiveni rezultati sukladni su istraživanju koje su proveli Abdul Halim i sur. (2018) u kojem navode da je dodatkom kokosove masti u čokoladu došlo do značajnog smanjenja Cassonove plastične viskoznosti.

Kod mliječnih čokolada, u uzorku 5 s kokosovom masti vidljivo je blago smanjenje vrijednosti za Casson-ovu plastičnu viskoznost dok u uzorku 6 dodatkom palmine masti dolazi do velikog rasta vrijednosti za Casson-ovu plastičnu viskoznost te je vrijednost približno dva puta veća od uzorka u koji nisu dodani CBE's. Ačkar i sur. (2015) navode da zbog razlike u reakciji mliječne masti s palminom masti, za razliku od reakcije mliječne masti s kakaovim maslacem, dolazi do povećanja viskoznosti kod mliječnih čokolada.



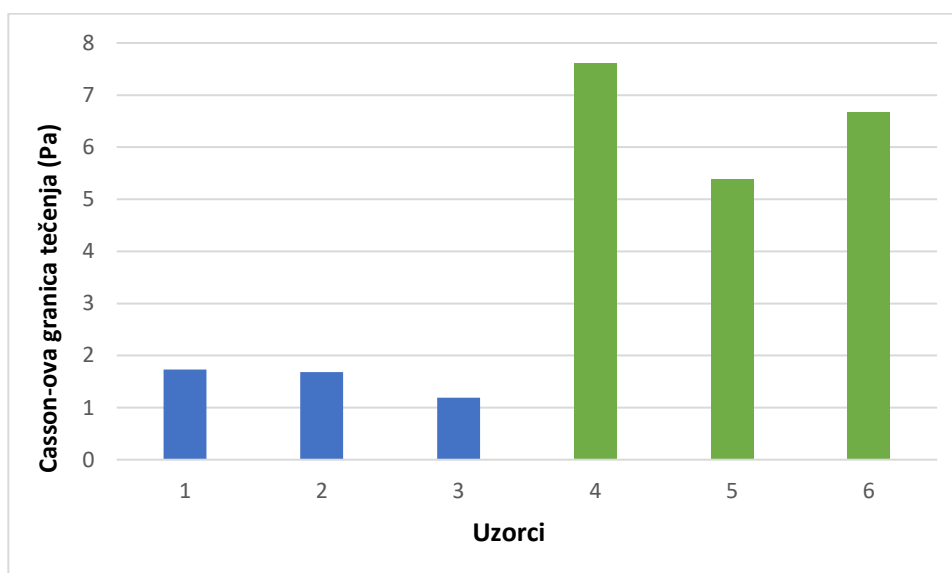
Slika 21 Utjecaj dodatka kacao maslac ekvivalenata na vrijednosti Casson-ove plastične viskoznosti

(1 - tamna čokolada; 2 - tamna čokolada s palminom masti; 3 - tamna čokolada s kokosovom masti; 4 - mliječna čokolada; 5 - mliječna čokolada s kokosovom masti; 6 - mliječna čokolada s palminom masti)

Na **Slici 22** prikazani su rezultati za Casson-ovu granicu tečenja.

Kod uzoraka tamne čokolade, u uzorku 2 s palminom masti uočen je vrlo mali pad vrijednosti u odnosu na uzorak 1, dok je kod uzorka 3 smanjenje vrijednosti jače izraženo. Rezultati su u skladu s istraživanjem koje su proveli De Clercq i sur. (2016) te Biswas i sur. (2017) prema kojima nije došlo do značajnog pada vrijednosti za Casson-ovu granicu tečenja dodatkom palmine masti.

Kod rezultata za uzorke mliječne čokolade najveću vrijednost Casson-ove granice tečenja ima uzorak 4 u koji nisu dodani CBE's. Uspoređujući dodane CBE's, veći pad vrijednosti prisutan je u uzorku 5 s kokosovom masti. U istraživanju koje su proveli Abdul Halim i sur. (2018) dodatkom kokosove masti u čokoladu došlo je do značajnog smanjenja Cassonove granice tečenja što potvrđuje rezultate prikazane na **Slici 22**.



Slika 22 Utjecaj dodatka kakao maslac ekvivalenata na vrijednosti Casson-ove granice tečenja

(1 - tamna čokolada; 2 - tamna čokolada s palminom masti; 3 - tamna čokolada s kokosovom masti; 4 - mliječna čokolada; 5 - mliječna čokolada s kokosovom masti; 6 - mliječna čokolada s palminom masti)

Abdul Halim i sur. (2018) navode da do smanjenja ove dvije veličine dolazi zbog stvaranja β' kristala kokosove i palmine masti jer to utječe na razaranje fine kristalne mreže koju stvaraju β kristali kakaovog maslaca, ali i zbog prisutnosti laurinske kiseline u kokosovoj masti koja ima utjecaj na značajnije snižavanje viskoznosti.

Prema dobivenim rezultatima vidljivo je da mliječne čokolade imaju više vrijednosti Casson-ove plastične viskoznosti i granice tečenja od tamnih, a Lucisano i sur. (2006) navode da mliječne čokolade imaju više vrijednosti navedenih parametara zbog prisutnosti krutih čestica mlijeka, čijim dodatkom u čokoladnu masu dolazi do povećanja udjela vode što dovodi do povećanja viskoznosti.

5. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata ovog istraživanja mogu se donijeti sljedeći zaključci:

1. Dodatkom CBE's u tamne i mliječne čokolade došlo je do manje ukupne promjene boje u usporedbi s uzorcima bez CBE's. Ukupna promjena boje izraženija je kod uzoraka tamnih čokolada. Kod tamnih čokolada došlo je do smanjenja vrijednosti za WI, dok se kod mliječnih čokolada vrijednost za WI povećavala.
2. Tvrdća tamnih i mliječnih čokolada smanjila se dodatkom CBE's. Izraženije smanjenje tvrdoće uočeno je kod tamne čokolade s palminom masti, odnosno mliječne čokolade s kokosovom masti.
3. Kod tamnih čokolada, dodatkom palmine masti došlo je do najvećeg proširenja krivulje, odnosno došlo je do najvećeg povećanja veličine čestica. Dodatkom kokosove masti veličina čestica manja je nego u uzorku bez CBE's. Najveća volumna distribucija čestica postignuta je u uzorku s kokosovom masti. Dodatkom CBE's u mliječnu čokoladu nije došlo do značajnijih promjena u veličini čestica. Blago suženje krivulje uočeno je kod uzorka u koji je dodana palmina mast. Najveća volumna distribucija čestica uočena je u uzorku s palminom masti.
4. Dodatkom CBE's u tamnu čokoladu došlo je do smanjenja vrijednosti za Casson-ovu plastičnu viskoznost te je smanjenje vrijednosti izraženije kod uzorka u koji je dodana kokosova mast. Isto je uočeno i mjerenjem vrijednosti za Casson-ovu granicu tečenja. Vrijednost Casson-ove plastične viskoznosti za mliječne čokolade najveća je za uzorak u koji je dodana palmina mast, dok je najmanja u uzorku s kokosovom masti. Istraživanjem je uočeno da je Casson-ova granica tečenja najveća za uzorak mliječne čokolade bez CBE's, a najmanja vrijednost uočena je u uzorku mliječne čokolade s kokosovom masti.

6. LITERATURA

-
- Abdul Halim HS, Selamat J, Mirhosseini SH, Hussain N: Improvements on sensory preferences and bloom stability of chocolate containing cocoa butter substitute from coconut oil. *Journal of the Saudi Society of agricultural sciences, In Press* (<https://doi.org/10.1016/j.jssas.2018.02.005>), 2018.
- Ačkar Đ: *Materijali s predavanja na kolegiju „Tehnologija konditorskih i srodnih proizvoda“*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2013.
- Ačkar Đ, Škrabal S, Šubarić D, Babić J, Miličević B, Jozinović A: Rheological properties of milk chocolates as influenced by milk powder type, emulsifier, and cocoa butter equivalent additions. *International journal of food properties* 18:1568-1574, 2015.
- Afoakwa EO, Paterson A, Fowler M: Effects of particle size distribution and composition on rheological properties of dark chocolate. *European food research and technology* 226:1259-1268, 2007a.
- Afoakwa EO, Paterson A, Fowler M: Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate – a review. *Trends in food science and technology* 18:290-298, 2007b.
- Alamprese C, Datei L, Semeraro Q: Optimization of processing parameters of a ball mill refiner for chocolate. *Journal of food engineering* 83:629-636, 2007.
- Alvarez C: Fat crystallization in chocolate. U *Chocolate: Cocoa byproducts technology, rheology, styling and nutrition*, str. 77-96. Nova Science Publishers, New York, SAD, 2015.
- Amri IN: The lauric (coconut and palm kernel) oils. U *Vegetable oils in food technology*, str. 169-198. Wiley-Blackwell, Chichester, UK, 2011.
- Barišić V: Fizikalna svojstva i udio ergot alkaloida u kukuruznim snack proizvodima s dodatkom raženih posija. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2018.
- Beckett S: *The science of chocolate*. RSC Publishing, Cambridge, UK, 2008.
- Beckett S, Paggios K, Roberts I: Conching. U *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, str. 241-273. Wiley Blackwell, Chichester, UK, 2017.
-

-
- Biswas N, Cheow Y, Ping Tan C, Fong Siow L: Physical, rheological and sensorial properties, and bloom formation of dark chocolate made with cocoa butter substitute. *LWT – Food science and technology* 82:420-428, 2017.
- Chevalley J: Rheology of chocolate. *Journal of texture studies* 6:177-196, 1975.
- De Clercq N, Kadivar S, Van de Walle D, De Pelsmaeker S, Ghelleyck X, Dewettinck K: Functionality of cocoa butter equivalents in chocolate products. *European Food Research and Technology* 243:309-321, 2016.
- EP, Europski parlament i vijeće: *Direktiva 2000/36/EZ*, 2000.
- FAO, Food and Agriculture Organization: Codex Standard 86-1981, 1981.
- FAO, Food and Agriculture Organization: Codex Standard 141-1983, 1983.
- Fowler M, Coutel F: Cocoa beans: from tree to factory. U *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, str. 9-49. Wiley Blackwell, Chichester, UK, 2017.
- Ghazani SM, Marangoni AG: Healthy fats and oils. U *Encyclopedia of food grains*, str- 257-267. Elsevier Ltd, Oxford, UK, 2016.
- Glicerina V, Balestra F, Dalla Rosa M, Romani S: Rheological, textural and calorimetric modifications of dark chocolate during process. *Journal of food engineering* 119:173-179, 2013.
- Goldoni L: *Tehnologija konditorskih proizvoda - kakao i čokolada*. Kugler, Zagreb, RH, 2004.
- Gunstone F: Production and trade of vegetable oils. U *Vegetable oils in food technology*, str. 1-25. Wiley - Blackwell, Chichester, UK, 2011.
- Gutierrez T, Perez E: Significant Quality Factors in the Chocolate Processing: Cocoa Post Harvest, and in Its Manufacture. U *Chocolate: Cocoa byproducts technology, rheology, styling and nutrition*, str. 1-49. Nova Science Publishers, New York, SAD, 2015.
- Gutierrez T: State of the art chocolate manufacture: A review. *Comprehensive reviews in food science and food safety*. 16:1313-1344, 2017.
-

- Jozinović A: *Materijali s predavanja na kolegiju „Tehnologija konditorskih i srodnih proizvoda“*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2012.
- Kamphuis H: Production of cocoa mass, cocoa butter and cocoa powder. U *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, str. 50-71. Wiley Blackwell, Chichester, UK, 2017.
- Krüger C: Sugar and bulk sweeteners. U *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, str. 72-101. Wiley Blackwell, Chichester, UK, 2017.
- Limbaro R, Santoso H, Witono JR: The effect of coconut oil and palm oil as substituted oils to cocoa butter on chocolate bar texture and melting point. *AIP Conference proceedings* 1840:060001, 2017.
- 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.
- MPŠVG, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnog gospodarstva RH: *Pravilnik o kakau i čokoladnim proizvodima*. Narodne novine 73/05, 2005.
- Norazura A.M.H, Noor L.H.M.D.: Usage of palm oil, palm kernel oil and their fractions as confectionery fats. *Journal of oil palm research* 29:301-310, 2017.
- Norberg S: Chocolate and confectionery fats. U *Modifying lipids for use in food*, str. 488-516. Woodhead publishing, Cambridge, UK, 2006.
- O'Brien R: *Fats and oils: Formulating and processing for applications*. CRC Press LLC, Boca Raton, SAD, 2004.
- Roth A: Emulgatori u proizvodnji čokolade. *Završni rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2011.
- Sambanthamurthi R, Sundram K, Tan Y: Chemistry and biochemistry of palm oil. *Progress in lipid research* 39:507-558, 2000.

- Schantz B, Rohm H: Influence of lecithin-PGPR blends on the rheological properties of chocolate. *LWT – Food science and technology* 38:41-45, 2005.
- Skytte U, Kaylegian K: Ingredients from milk. U *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, str. 102-134. Wiley Blackwell, Chichester, UK, 2017.
- Škrabal S: Utjecaj sastojaka na reološko ponašanje čokoladnih masa i stabilnost čokolada. *Doktorski rad*. Prehrambeno – tehnološki fakultet, Osijek, 2009.
- Talbot G: Chocolate and cocoa butter – structure and composition. U *Cocoa butter and related compounds*, str. 1-33. AOCS Press, Urbana, SAD, 2012.
- Talbot G: Properties of cocoa butter and vegetable fats. U *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, str. 153-184. Wiley Blackwell, Chichester, UK, 2017.
- Toker OS, Zorlucan FT, Konar N, Daglioglu O, Sagdic O, Sener D: Investigating the effect of production process of ball mill refiner on some physical quality parameters of compound chocolate: response surface methodology approach. *International journal of food science and technology* 52:788-799, 2016.
- Web izvor 1: https://seos-project.eu/marinepollution/images/emulsion_o-w_200.jpg [2.9.2019.]
- Web izvor 2: <https://www.mastertech.ro/food-industrial-equipment/chocolate-processing-equipment/dyivis-wiener/wiener-w85> [20.3.2019]
- Web izvor 3: <https://www.malvernpanalytical.com/en/support/product-support/mastersizer-range/mastersizer-2000> [10.6.2019.]
- Web izvor 4: <http://www.rheologysolutions.com/thermo-scientific-haake-rheostress-600-sensor-systems-2/> [10.6.2019.]
- Weyland M, Hartel R: Emulsifiers in confectionery. U *Food emulsifiers and their applications*, str. 285-306. Springer, New York, SAD, 2008.

Windhab E: Tempering. U *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, str. 314-355. Wiley Blackwell, Chichester, UK, 2017.

Wolf B: Chocolate flow properties. U *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, str. 274-297. Wiley Blackwell, Chichester, UK, 2017.

Zarić D, Pajin B, Lončarević I, Šoronja Simović D, Šereš Z: The impact of the manufacturing process on the hardness and sensory properties of milk chocolate. *Acta periodica technologica* 43:139-148, 2012.

Ziegler G, Hogg R: Particle size reduction. U *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, str. 216-240. Wiley Blackwell, Chichester, UK, 2017.