

Utjecaj dodatka kakaove ljuske na svojstva tamne čokolade

Vincek, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:109:290436>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-15**

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 Vincek

**UTJECAJ DODATKA KAKAOVE LJUSKE NA SVOJSTVA TAMNE
ČOKOLADE**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, lipanj, 2020.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za tehnologiju ugljikohidrata
Franje Kuhača 18, 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 VII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2019./2020. održanoj 29. svibnja 2020.**Mentor:** doc. dr. sc. *Antun Jozinović***Pomoć pri izradi:** *Veronika Barišić*, mag. ing. techn. aliment.**Utjecaj dodatka kakaove ljsuske na svojstva tamne čokolade***Ivana Vincek, 0113142374*

Sažetak: Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj dodatka kakaove ljsuske na svojstva tamne čokolade. Kakaova ljsuska je tretirana visokonaponskim električnim pražnjenjem kroz 15 minuta u koncentraciji od 3 % i na frekvenciji 40 Hz. Čokolade s tretiranom i netretiranom ljsuskom u udjelima od 5, 10 i 15 % proizvedene su u laboratorijskom kugličnom mlinu uz primjenu sljedećih uvjeta: temperatura kupelji 55 °C; 2,5 kg kuglica i brzina okretaja 60 o/min. Nakon procesa miješanja u kugličnom mlinu, čokolade su temperirane i oblikovane u kalupima. Nakon hlađenja (8 °C) dobivenim čokoladama su određeni sljedeći parametri: boja (nakon hlađenja, nakon tjedan dana, mjesec i dva mjeseca), tvrdoća, veličina čestica i viskoznost. Rezultati su pokazali da se dodatkom kakaove ljsuske povećava viskoznost i veličina čestica, a smanjuje tvrdoća čokolada. Također dodatkom ljsuske čokolade su bile tamnije u usporedbi s čokoladom bez dodane kakaove ljsuske. Nakon dva mjeseca više su posvijetlile čokolade s kakaovom ljsuskom.

Ključne riječi: kakaova ljsuska, visokonaponsko električno pražnjenje, tamna čokolada**Rad sadrži:** 39 stranica
16 slika
5 tablica
0 priloga
56 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: 29. lipnja 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 18, 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 18, 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 Council at its session no. VII held on May 29, 2020.

Mentor: *Antun Jozinović*, PhD, assistant prof.

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

Effect of Addition of Cocoa Shell on Properties of Dark Chocolate

Ivana Vincek, 0113142374

Summary: The aim of this study was to determine the effect of addition of cocoa shell on the properties of dark chocolate. The cocoa shell was treated with high voltage electrical discharge for 15 minutes at concentration of 3% and at frequency of 40 Hz. Chocolates with treated and untreated cocoa shell were produced with addition of 5, 10 and 15 %. The chocolate production process was carried out in a laboratory ball mill using the following conditions: bath temperature 55 °C; 2.5 kg balls and speed 60 rpm. After the mixing process, chocolates were tempered and moulded. After cooling (8 °C), following parameters were determined: colour (after cooling, one week, one month and two months), hardness, particle size and viscosity. The results showed that addition of cocoa shell in chocolate increases viscosity and particle size, and decreases hardness. Also, addition of cocoa shell chocolates were darker compared with chocolate without added cocoa shell. After two months chocolates with cocoa shell were brighter.

Key words: cocoa shell, high voltage electrical discharge, dark chocolate

Thesis contains: 39 pages
16 figures
5 tables
0 supplements
56 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

Defense date: June 29, 2020

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

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

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. Emulgatori.....	7
2.2.4. Aroma	9
2.2.5. Kakaova ljuska	9
2.3. TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE ČOKOLADE	10
2.3.1. Kuglični mlin	13
2.4. REOLOŠKA SVOJSTVA	14
2.5. VISOKONAPONSKO ELEKTRIČNO PRAŽNENJE	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	18
3.1. ZADATAK	19
3.2. MATERIJALI	19
3.3. METODE	19
3.3.1. Priprema kakaove ljuske	19
3.3.2. Proizvodnja čokolade.....	20
3.3.3. Određivanje boje	21
3.3.4. Određivanje teksture	22
3.3.5. Određivanje veličine čestica.....	23
3.3.6. Određivanje viskoznosti	23
3.3.7. Statistička analiza	24
4. REZULTATI I RASPRAVA	25
4.1. BOJA ČOKOLADE	26
4.2. TEKSTURA ČOKOLADE	28
4.3. VELIČINA ČESTICA	29
4.4. CASSON-OVA PLASTIČNA VISKOZNOST I GRANICA TEČENJA	30
5. ZAKLJUČCI	33
6. LITERATURA	35

Popis oznaka, kratica i simbola

D[3,4]	srednja vrijednost promjera svih čestica
HVED	visokonaponsko električno pražnjenje (engl. <i>high voltage electrical discharge</i>)
SSA	ukupna površina čestica
WI	indeks bjeline (engl. <i>whiteness index</i>)
ΔE	ukupna promjena boje

1. UVOD

Čokolada je proizvod bogat mastima, proteinima, ugljikohidratima, polifenolima i drugim spojevima, a vole ga konzumirati sve generacije (Barišić i sur., 2019a). Kao složena emulzija, predstavlja hranu koja tijekom konzumacije izaziva niz podražaja koji aktiviraju zadovoljstvo u ljudskom mozgu (Da Silva i sur., 2017). Za kvalitetu čokolade je od velike važnosti topljivost, odnosno stabilnost na sobnoj temperaturi i rastapanje na temperaturi tijela, odnosno tijekom konzumacije. Raspodjela veličine čestica i receptura imaju važnu ulogu u oblikovanju reoloških i senzorskih svojstava (Afoakwa i sur., 2007). Tamna čokolada je disperzija kakaovih bezmasnih dijelova suhe tvari i saharoze u masnoj fazi koja je prvenstveno sastavljena od kakaovog maslaca (Da Silva i sur., 2017).

Gotovo sav kakao u svijetu se melje u mlinovima od nehrđajućeg čelika, a jedan od njih je i kuglični mlin. Takav mlin sadrži velik broj kuglica koje se nalaze u spremniku s mješačem u središnjoj osi. Rotacija mješača u središnjoj osi uzrokuje sudaranje kuglica jedne u drugu. Time se čestice koje su zarobljene između kuglica usitnjavaju. Kada se koriste manje kuglice, brzina rotacije je veća (Gutiérrez, 2017).

Kakaova ljuska je nusproizvod industrije čokolade koji se uklanja prije ili nakon prženja kakaovog zrna. Smatra se nusproizvodom koji se nedovoljno iskorištava. Kakaova ljuska ima visoku hranjivu vrijednost zbog prisutnosti različitih biokomponenti, poput fenolnih spojeva, prehrambenih vlakana, teobromina i lipidnog profila sličnog profilu kakaovog maslaca. Zbog svojih svojstava pokazala se obećavajućim sastojkom u prehrambenoj industriji (Okiyama i sur., 2017).

Visokonaponsko električno pražnjenje (HVED) je tehnika netermičke obrade koja ima mehanički i električni učinak na proizvod što može rezultirati nižim troškovima proizvodnje te povećanjem funkcionalnih svojstava. To je inovativna tehnika koja je predložena kao alternativa konvencionalnim tehnikama ekstrakcije poput destilacije ili ekstrakcije otapalima zbog kraćeg vremena obrade, kontrole Maillardovih reakcija i poboljšanja kvalitete proizvoda, a može se koristiti i za dekontaminaciju hrane, obradu otpadnih voda i ekstrakciju bioaktivnih tvari poput fenola i proteina (Barišić i sur., 2019b).

Cilj ovog rada bio je ispitati fizikalna svojstva tamne čokolade proizvedene u kugličnom mlinu s različitim udjelima netretirane i kakaove ljuske tretirane visokonaponskim električnim pražnjenjem. Ispitana je promjena boje, tekstura, veličina čestica te viskoznost čokolada s dodatkom kakaove ljuske u odnosu na čokoladu bez dodane ljuske.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ČOKOLADA

Čokolada je najpoželjniji slatki proizvod koji ima jedinstveno privlačan okus, a može biti koristan i za zdravlje. Popularnost ovog proizvoda uglavnom je posljedica njegovog potencijala da pobudi osjetilni užitek i pozitivne emocije u ljudskom mozgu (El-kalyoubi i sur., 2011).

Čokolada ima veliku kalorijsku vrijednost, iako se danas sve više pojavljuju i čokolade sa smanjenim udjelom šećera. Kalorijska vrijednost takvih čokolada i dalje ostaje poprilično visoka jer je količina masti ostala nepromijenjena (Prosapio i Norton, 2019). Aroma, okus, sjaj, topljivost u ustima i tekstura su karakteristike koje definiraju čokoladu. Uz razlike između sorti kakaovca, dodani sastojci i metode koje su korištene u različitim fazama proizvodnje također imaju utjecaj na gotovi proizvod. Svaki od ovih čimbenika mora biti kontroliran kako bi se dobila čokolada visoke kvalitete.

Prema definiciji, okus je skup olfaktornih, taktilnih i kinestetičkih percepcija koji omogućuju potrošaču prepoznavanje hrane i uspostavljanje stupnja zadovoljstva ili nezadovoljstva koje on donosi. Konačni okus čokolade odnosi se na njezinu senzorsku kvalitetu i određen je gore navedenim parametrima poput arome ili teksture (Gutiérrez, 2017).

Odabrana sorta kakaovca i njegova fermentacija su neki od glavnih čimbenika koji utječu na konačni okus čokolade. To je zato što se tijekom fermentacije stvaraju prekursori potrebni za stvaranje spojeva karakterističnih za čokoladu. Ovi prekursori sudjeluju u kemijskim reakcijama tijekom sušenja i prženja i prelaze u spojeve koji definiraju senzorske karakteristike čokolade. Nakon sušenja i prženja provodi se niz procesa poput mljevenja, končiranja, temperiranja i kalupljenja, koji će pojačati ili umanjiti ove karakteristike. Tijekom končiranja se primjerice razvija aroma, dok temperiranje utječe na teksturu, ali i reološka svojstva čokolade (Gutiérrez, 2017). Proces temperiranja odnosi se na kontrolirano topljenje i hlađenje čokolade kako bi se postigla pravilna kristalna struktura kakaovog maslaca (Debaste i sur., 2008). Polimorfni oblik kakaovog maslaca ima odlučujuću ulogu u definiranju željenih svojstava čokolade. Kakaov maslac ima 6 polimorfnih oblika (od I do VI) različitih svojstava i temperatura taljenja, ali oblik V je najpoželjniji (Prosapio i Norton, 2019). Uslijed polimorfnih prijelaza kakaovog maslaca i razdvajanja faza mogu nastati nepoželjne promjene na čokoladi poput sivljenja čokolade. Sivljenje je velik problem u konditorskoj industriji jer se time gube senzorska svojstva poput sjaja i teksture. Ovu pojavu još može uzrokovati i nepravilno temperiranje, dodatak nekompatibilnih masti te fluktuacije temperature tijekom skladištenja

(Škrabal, 2009). Reološka mjerenja pokazala su smanjenje prividne viskoznosti čokolade kako se povećava sadržaj masnih čestica i smanjuje količina nemasnih kakaovih čestica i krutih tvari u sastavu. Prema istraživanjima, uz jednake sadržaje lecitina, vanilina i veličine čestica, sadržaj kakaovih čestica, sladila i ukupnih masti su tri najvažnija parametra koji utječu na reološko ponašanje čokolade te morfologiju konačnog proizvoda (Vasquez i sur., 2019).

2.2. SIROVINE U PROIZVODNJI ČOKOLADE

2.2.1. Kakaovo zrno, kakaova masa i kakaov maslac

Osnovna sirovina za proizvodnju kakaovih proizvoda je kakaovo zrno, odnosno osušene fermentirane sjemenke kakaovca. Masa ploda može biti od 200 grama do preko 1 kilograma, a svaki plod ima četrdesetak kakaovih zrna. Glavni proizvođači kakaovog zrna su zemlje Zapadne Afrike (Obala Bjelokosti, Gana i Nigerija), Jugoistočne Azije (Indonezija) i Južne Amerike (Brazil) s godišnjom proizvodnjom od 60 000 tona (Babić, 2016). Na **Slici 1** prikazane su najpoznatije vrste kakaovog zrna:

- Criollo,
- Forastero → od ove vrste se proizvodi većina čokolada i
- Trinitario → hibrid između Criollo i Forastero.



Slika 1 Različite vrste kakaovog zrna: a) Criollo, b) Forastero i c) Trinitario (Fonsso i sur., 2016)

Kakaova zrna moraju biti fermentirana i osušena do udjela vode od 5 do 7,5 %, ne smiju sadržavati primjese, strane mirise, žive insekte, slomljena zrna i slično. Primarna prerada kakaovog zrna obuhvaća branje ploda kakaovca, vađenje kakaovog zrna, fermentaciju, sušenje kakaovog zrna te transport. Obrada kakaovog zrna započinje čišćenjem kakaovog zrna nakon čega slijedi proces prženja zrna, kako bi se dobila tamnija boja kakaovog zrna, smanjio udio vode zbog nastanka poželjne karakteristične arome te smanjila čvrstoća zrna radi olakšanog

odvajanja ljuske. Odmah nakon prženja slijedi proces drobljenja zrna, odnosno odvajanja klice i ljuske, a dobivena frakcija se naziva kakaov lom. Jezgra kakaovog zrna, kakaov lom, usitnjava se u kakaovu masu fine homogene strukture (Babić, 2016). Provodi se proces mljevenja kakaovog zrna pri čemu prvo nastupa grubo mljevenje u kojem dolazi do oslobađanja kakaovog maslaca iz stanica, nakon čega se on tali te kakaova masa prelazi u tekuće stanje. Nakon grubog mljevenja slijedi fino mljevenje, gdje se pomoću mlinova s valjcima vrši usitnjavanje do željene veličine čestica: $<30 \mu\text{m}$. Konzistencija dobivene kakaove mase je tekuća do polutekuća, tamnosmeđe boje te se čuva na temperaturi oko $40 - 45 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ačkar, 2013).

Kakaov maslac (**Slika 2**) proizvodi se prešanjem kakaove mase, alkalizirane kakaove mase, kakaovog loma i alkaliziranog kakaovog loma. Uslijed tehnološkog procesa proizvodnje, kakaov maslac se dijeli na prešani kakaov maslac, ekspeler kakaov maslac i rafinirani kakaov maslac (Jozinović, 2012). Svojstva maslaca ponajviše ovise o vrsti kakaovca i području njegova uzgoja. Trigliceridi su njegov glavni sastojak i to u udjelu od 98 %. Palmitinska, stearinska i oleinska kiselina su dominantne masne kiseline u trigliceridima, odnosno esterima glicerola i masnih kiselina (Jozinović, 2012).



Slika 2 Proizvodi prešanja kakaove mase: kakaov maslac i kakaov prah (web izvor 1)

2.2.2. Šećeri

Konzumni šećer je kristalizirani saharid ekstrahiran iz šećerne repe ili trske, kemijskog naziva saharoza. Saharoza je disaharid koji se sastoji od dva monosaharida: glukoze i fruktoze. Kiselinom hidrolizom ili enzimom invertazom (β -fruktofuranozidaza) ova se veza razlaže na fruktozu i glukozu, a dobivena smjesa se zove invertni šećer. U proizvodnji čokolade zbog svog slatkog okusa saharoza je najvažniji šećer. Postoje i druga sladila koja se koriste za zamjenu

saharozu poput sorbitola i ksilitola. Zbog sve veće potražnje za niskokaloričnim proizvodima ova sladila postaju sve popularnija. U **Tablici 1** prikazani su stupnjevi slatkoće različitih šećera (Beckett i sur., 2017).

Tablica 1 Relativni stupanj slatkoće različitih saharida i šećernih alkohola (Beckett i sur., 2017)

Šećer	Relativna slatkoća
Saharozu	1,0
Ksilitol	1,0
Fruktoza	1,2
Maltitol	0,8
Eritriol	0,7
Sorbitol	0,6
Manitol	0,6
Izomaltuloza	0,5
Izomalt	0,45
Laktitol	0,35
Inulin	0,10

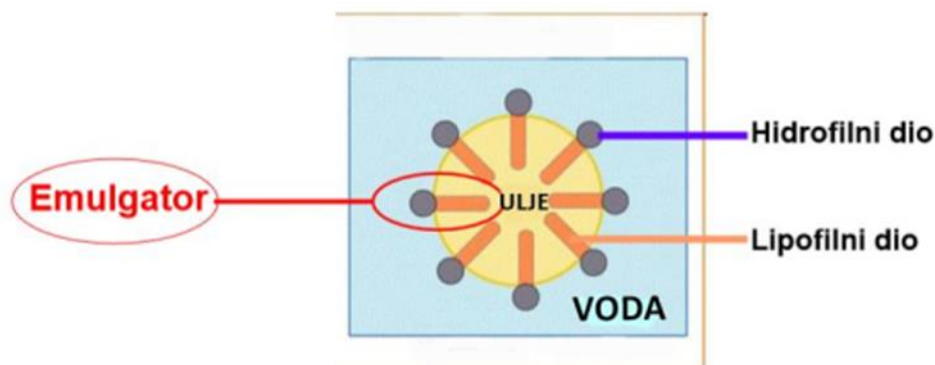
Glukoza ili groždani šećer proizvodi se industrijskom hidrolizom škroba. Čokoladni proizvodi zaslađeni samo glukozom nisu postali popularni zbog razlike u okusu u odnosu na saharozu. Saharozu je gotovo dvostruko slađa od glukoze, međutim glukoza se u malim količinama može koristiti zajedno sa saharozom (Beckett i sur., 2017).

Fruktoza ili voćni šećer je zajedno s glukozom prisutan u većini voća kao i u medu (invertni šećer). Higroskopna je i slađa od saharoze. Laktoza ili mliječni šećer je disaharid sastavljen od monosaharida glukoze i galaktoze, a nalazi se u svim vrstama mlijeka. Laktoza se koristi u proizvodnji mliječne čokolade kao sastavni dio punomasnog ili obranog mlijeka u prahu. Nije higroskopna, a tvori kristale tvrđe od saharoze (Beckett i sur., 2017).

2.2.3. Emulgatori

Emulzija je smjesa dviju tekućina koje se međusobno ne miješaju, a u kojoj je dispergirana faza raspršena u kontinuiranoj fazi u obliku sitnih kapljica. Dva su tipa emulzija, ulje u vodi i voda u ulju, što ukazuje da obje tekućine mogu biti i disperzna i kontinuirana faza (Roth, 2011). Voda

i ulje stvaraju emulziju koja se po prestanku miješanja odmah razdvaja (**Slika 3**). Stoga je svrha emulgiranja stabilizirati ovu emulziju tako da se smanji veličina raspršenih čestica, gustoća disperzije i zaštiti površina kapljica ulja (web izvor 2). U čokoladnoj masi emulgatori se smještaju na granici tekuće (kakaovog maslaca) i krute faze, odnosno kakaovih čestica i šećera. Stoga im je glavna uloga u proizvodnji čokolade snižavanje površinske napetosti, što ima za posljedicu smanjenje viskoznosti (Jurašinović, 2019).



Slika 3 Položaj emulgatora u emulziji ulja u vodi (Jurašinović, 2019)

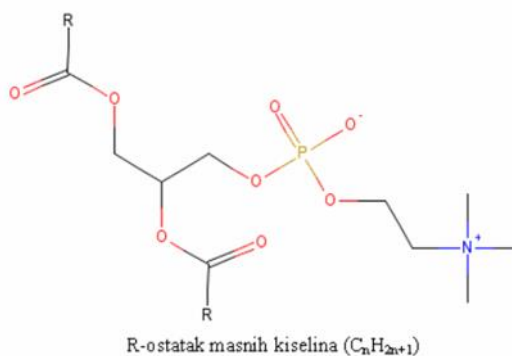
Dodatak emulgatora u čokoladu utječe na:

- poboljšanje reoloških svojstava, odnosno tečenje mase,
- brzinu kristalizacije i polimorfnih prijelaza kakaovog maslaca i ostalih masti i
- migraciju masti čime inhibira sivljenje čokolade.

Na svojstva čokoladnih masa utječu i vrsta i udio odabranog emulgatora. Najčešći emulgatori u konditorskoj industriji su lecitin, citrem i PGPR (poliglicerol poliricinoleat). Lecitin i citrem se dodaju prema dobroj proizvođačkoj praksi, a dodavanje PGPR-a je regulirano Zakonom o prehranbenim aditivima, aromama i prehranbenim enzimima (MZSS, 2018).

Lecitin je mekan, žutosmeđe boje i sadrži podjednak broj lipofilnih i hidrofilnih skupina pa se svrstava u tzv. emulgatore ravnoteže (**Slika 4**). Vrlo je učinkovit te se stoga dodaje u vrlo maloj količini. U čokoladi se dodaje u udjelu 0,3 - 0,5 % (Škrabal, 2009). Zbog svojih svojstava i niske cijene lecitin je najčešće korišten emulgator u proizvodnji čokolade. Komercijalni lecitin proizvodi se iz soje, a predstavlja mješavinu fosfolipida i proteina. Lecitin značajno mijenja vrijednost Casson-ove granice tečenja i plastične viskoznosti. Otkrio ga je Théodore Nicolas

Gobley izolirajući ga iz žumanjka jajeta i identificirao kao tvar koja je omogućila miješanje ulja i vode (Garti i Aserin, 2012).



Slika 4 Strukturna formula lecitina (Škrabal, 2009)

2.2.4. Aroma

Aroma je ukupan organoleptički osjećaj u ustima koji nastaje unošenjem hrane. Na aromu hrane utječu zastupljene bjelančevine, masti i ugljikohidrati, a njezinu specifičnost određuju spojevi poput aldehida i ketona, alkohola i drugih heterocikličkih spojeva (Trgovac, 2018). Aroma obuhvaća sve fizičke, kemijske i neurofiziološke aspekte, a slatko, slano, gorko, kiselo i umami čine skupinu od pet osnovnih okusa (Mouritsen, 2015).

Vanilin je najčešće korištena aroma u hrani i piću. Glavni je aromatski spoj u vaniliji, a može se sintetizirati iz jeftinih materijala poput 2-metoksifenola, eugenola i lignina (Ohashi i sur., 2007). Vanilin se obično pojavljuje u obliku bijelih ili blago žutih iglica. Slatkastog je mirisa i okusa poput vanilije. Poznati je prehrambeni i kozmetički dodatak zbog svojih antioksidativnih i antimutagenih svojstava, a pretpostavlja se da ima i antifungalno djelovanje (web izvor 3).

2.2.5. Kakaova ljuska

U prehrambenoj industriji nastaje mnogo nusproizvoda, a njihovo odbacivanje utječe na zagađivanje okoliša. Stoga je potrebno u što većoj mjeri taj otpad iskoristiti u neku svrhu, kako zbog očuvanja okoliša tako i zbog rastuće populacije koja uzrokuje sve manju dostupnost hrane. Jedan od primjera vrijednog nusproizvoda s bogatom hranjivom vrijednošću i vrijednim bioaktivnim tvarima je kakaova ljuska (**Slika 5**). Iako se najčešće koristi kao hrana za životinje, zbog visoke vrijednosti prehrambenih vlakana zajedno s fenolnim spojevima sve je zanimljivija u proizvodnji prehrambenih proizvoda. Ljuska nastaje kao nusproizvod prerade kakaovog zrna,

a odvaja se od kotiledona prije ili nakon procesa prženja (Panak Balentić i sur., 2018). Kakaova ljuska se može koristiti kao izvor prehrambenih vlakana koji mogu mijenjati viskoznost i strukturu hrane. Također, ljuska ima smeđu boju i čokoladni okus, što omogućuje primjenu ovog proizvoda kao prirodnog bojila ili arome. Osim toga, ljuska sadrži i određeni udio masti čiji je lipidni profil zanimljiv budući da je sličan onome kakaovog maslaca (Okiyama i sur., 2017). Stoga se zbog svojih svojstava može primijeniti i u ljudskoj prehrani, a sadrži više od 50 % prehrambenih vlakana, oko 11 - 18 % proteina i 1,8 - 5,8 % polifenola (Jozinović i sur., 2018). Kakaova ljuska se u klasičnom tehnološkom procesu proizvodnje čokolade koristi u udjelu do 5 %. Iako u Europskoj uniji udio ljuske nije ograničen legislativom, proizvođači i dalje drže taj udio zbog poteškoća u tehnološkom procesu koje se događaju pri višim udjelima ljuske (problemi s viskoznošću).



Slika 5 Kakaova ljuska (web izvor 4)

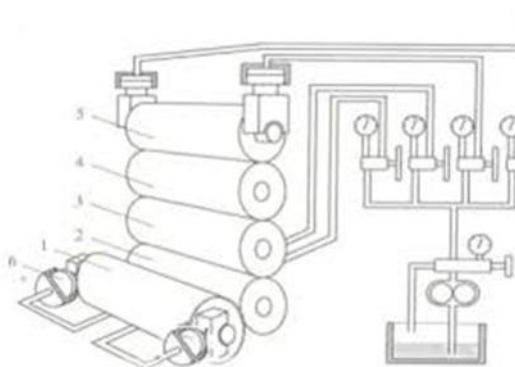
2.3. TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE ČOKOLADE

Proizvodnja čokolade sastoji se od tri glavne operacije, a to su miješanje sastojaka dok se ne postigne homogena struktura, valcanje za izgladivanje mase i uklanjanje aglomerata te končiranje radi uklanjanja kiselosti i gorčine (**Slika 6**) (Gutierrez, 2017). „Čokolada je proizvod dobiven od kakaovih proizvoda i šećera koji sadrži najmanje 35 % ukupne suhe tvari kakaovih dijelova, uključujući najmanje 18 % kakaovog maslaca i najmanje 14 % bezmasne suhe tvari kakaovih dijelova“ (MPŠVG, 2005).



Slika 6 Shematski prikaz proizvodnje čokolade (Škrabal, 2009)

U miješalicu se dodaje kakaova masa, kakaov maslac (2/3 ili 3/4, a ostatak tijekom končiranja) i šećer u prahu. Da bi se dobila homogena masa, smjesa se određeno vrijeme miješa nakon čega je pogodna za sljedeći proces - valcanje. Valcanje je proces usitnjavanja krutih čestica, gdje je cilj dobiti čestice manje od 30 μm . Proces se odvija na petovaljcima; ukoliko se koristio kristalni šećer zamjes prvo ide na predvalcanje koje se provodi na dvovaljcima, ali ako se koristi šećer u prahu masa odmah ide na petovaljke (Slika 7). To su mlinovi s glatkim šupljim valjcima koji, grijani vodom, omogućavaju grijanje/hlađenje. Najmanjom brzinom se kreće donji valjak koji je ujedno i najhladniji (25 °C), a svaki sljedeći ima veći broj okretaja i višu temperaturu (2. i 3. valjak su temperature 35 °C, 4. 40 °C i 5. 25 °C). Stupanj usitnjavanja podešava se zazorom među valjcima. Na kraju procesa masa je praškasta zbog povećanja ukupne površine krutih čestica pa kakaov maslac više ne može obaviti sve krute čestice (Ačkar, 2013).



Slika 7 Prikaz petovaljka (Banović, 2017)

Nakon toga slijedi končiranje, a to je operacija u kojoj se čokoladna masa miješa pri povišenoj temperaturi. Osnovni cilj končiranja je razviti okus i aromu, ukloniti hlapive kiseline te smanjiti viskoznost i sadržaj vlage.

To se provodi u 3 faze:

1. u prvoj (suhoj) fazi uslijed miješanja isparava vlaga, hlapljivi spojevi se uklanjaju, a krute čestice su prekrivene slojem masti;
2. tijekom druge faze, koja se još naziva pastoznom fazom, vlaga potpuno nestaje, a okus se pojačava - bitno je održavati temperaturu konstantnom;
3. u zadnjoj fazi, kao posljedica homogenizacije i dodatka emulgatora, čokoladna pasta postaje tekuća (Gutierrez, 2017).

Neki od uređaja koji se koriste za postupak končiranja su uzdužna ili valjčana konča, rotacijska i kontinuirana konča (Jurašinović, 2019).

Temperiranje je postupak u kojem se čokoladna masa izlaže temperaturnom režimu kako bi se dobila frakcija homogeno dispergiranih, visoko stabilnih kristala masti koji su pravilnog oblika i veličine. Glavni ciljevi temperiranja su olakšavanje oblikovanja čokolade, dugoročna stabilnost čokolade, dobar lom, sjaj i boja (Beckett i sur., 2017).

Šest je polimorfni oblika kakaova maslaca. Polimorfni oblici označavaju se rimskim brojevima od I do VI ili grčkim slovima. Tako I ili γ -oblik nastaje hlađenjem tekuće čokoladne mase, a točka tališta mu je 17 °C. Iz tog oblika nastaje II ili α -oblik, točke tališta 22 – 24 °C, a stajanjem, odnosno skrućivanjem mase pri toj temperaturi nastaje III ili β_2' -oblik, točke taljenja 24 – 26 °C. Skrućivanjem mase pri temperaturi iznad one za α -oblik nastaje IV ili β_1' -oblik (tališta 26 – 28 °C), a iz tog oblika nastaje V ili β_2 -oblik točke tališta 32 – 34 °C. Zadnji, VI ili β_1 -oblik,

ima točku tališta na temperaturi 34 – 36 °C, a samo taljenjem može prijeći u druge oblike (Ačkar, 2013).

Nepravilno temperiranje ima za posljedicu stvaranje kristala oblika IV koji lako prelazi u oblik V, što ima velik utjecaj na boju. Također, nepravilno temperirana čokolada je mekane konzistencije i ne može se pravilno oblikovati. Vrijeme temperiranja je od velike važnosti budući da predugim temperiranjem kakaova masa postaje kruta uslijed prevelike količine očvrsnulog kakaovog maslaca, a prekratkim se temperiranjem stvara mali broj centara kristalizacije s velikim kristalima koji su nepoželjni. Sam postupak provodi se u uređaju koji se zove temperirka. Čokoladna masa temperature 45 – 50 °C ulazi u prvi dio uređaja te se miješajući u drugom dijelu pothlađuje na 29 °C. Masa zagrijana na 30 – 32 °C ide na oblikovanje u zadanu formu (Grčić, 2017).

2.3.1. Kuglični mlin

Kuglični mlin (**Slika 8**) je vrsta mlina koja se koristi za miješanje i mljevenje rasutih materijala u sitne čestice koristeći kuglice različite veličine. Veličina čestica može se kontrolirati ovisno o broju i veličini kuglica, materijalu od kojeg su kuglice napravljene, brzini rotacije i o izboru materijala koji se melje (Kumar i sur., 2018). Kuglični mlin sadrži posudu s dvostrukom stjenkom unutar koje se nalaze mješač i čelične kuglice. Okomiti mješač s vodoravnim krakovima svojim okretanjem pokreće čelične kuglice koje prilikom okretanja usitnjavaju prisutne čestice i homogeniziraju masu (web izvor 5). Sudaranjem kuglica jedne u drugu usitnjavaju se čestice koje su zarobljene između kuglica. Korištenjem kuglica manje veličine postiže se veća brzina rotacije (Gutierrez, 2017). Proces mljevenja i končiranja čokoladne mase u kugličnom mlinu se odvijaju istovremeno. Ovisno o vremenu mljevenja dobiva se optimalna veličina čestica. Kvaliteta proizvedene čokolade ovisi o korištenom promjeru, broju i težini kuglica, brzini rotacije mješača, temperaturi, brzini recirkulacije (volumenu pumpe za recirkulaciju) te udjelu sastojaka (udio masti, emulgatora i krutih čestica). Prednosti kugličnog mljevenja su kraće vrijeme i manje kapitalnih ulaganja, a čokolada se melje i končira istovremeno. Također, sam postupak proizvodnje mnogo je lakši. Moguće je dodavanje masti i emulgatora u dijelovima, kao i simulirati proces končiranja promjenom broja okretaja, temperature ili broja kuglica. Sustav kontrole temperature (opremljen temperaturnim sensorima i termoregulatorima kojima se upravlja preko električne ploče) omogućava početno

topljenje čvrstih masti, osigurava da se proizvod toplinski ne ošteti odnosno da ne dođe do neželjenih pojava poput zagaranja tvari arome ili degradacije mliječnih sastojaka, a također se koristi i za tradicionalno končiranje (Toker i sur., 2016). Tehnologija kugličnih mlinova se koristi širom svijeta iako ima neke nedostatke u usporedbi s konvencionalnim tehnologijama. Teže je ukloniti vlagu i neželjene hlapljive tvari za razliku od klasičnog končiranja. Također, postoji potreba za poboljšanjem kvalitete proizvoda optimirajući procesne uvjete kugličnog mlina (Toker i sur., 2016).



Slika 8 Prikaz kugličnog mlina (web izvor 5)

2.4. REOLOŠKA SVOJSTVA

Reologija, kao grana fizike, je znanstvena disciplina koja proučava deformaciju i strujanje (tečenje) tekućina, krutih i praškastih materijala koji su podvrgnuti djelovanju sile. Dobivena je od riječi *rheo* (teći) i *logos* (nauka). Od posebnog je značenja za prehrambenu industriju zbog specifičnih svojstava njezinih proizvoda i polupreradevina, ali se primjenjuje i u mnogim drugim industrijama. Idealna svojstva materijala su elastičnost, plastičnost i viskoznost (Pichler, 2017.; Moslavac i Pozderović, 2019). Viskoznost je trenje koje nastaje strujanjem fluida, odnosno tekućine ili plina, zbog različite brzine gibanja njegovih slojeva. Idealna viskoznost opisuje se Newtonovim zakonom **(1)**:

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

pri čemu je:

τ = smično naprezanje (Pa), μ = koeficijent proporcionalnosti ili viskoziteta (Pa s) i D = brzina smicanja (s^{-1}).

Tekućine za koje vrijedi ovaj zakon nazivaju se newtonovske tekućine. Primjeri takvih tekućina su voda, mlijeko i med. Nasuprot njima, tekućine koje se ne ponašaju prema Newtonovom zakonu zovu se nenevtonovske tekućine. Za razliku od viskoznog strujanja koje opisuje newtonovsku tekućinu, ovaj tip tekućine opisuje plastično strujanje. Nenevtonovske tekućine mogu biti vremenski zavisne (reopektičke i tiksotropne) ili nezavisne (pseudoplastične, dilatantne, binghamovske i kvazioplastične). Također se mogu podijeliti i na stacionarne i nestacionarne. U stacionarne nenevtonovske tekućine se ubrajaju pseudoplastične, dilatantne i plastične (binghamovske i nebinghamovske), a svojstvo takvih tekućina je da se napon smicanja s promjenom brzine smicanja mijenja, dok se s vremenom smicanja ne mijenja (Pichler, 2017; Moslavac i Pozderović, 2019).

Tekuća čokolada je suspenzija krutih čestica (kristala šećera i kakaovih tvari) u kontinuiranoj tekućoj masnoj fazi (kakaov maslac). Svojstva tečenja čokolade tijekom različitih faza obrade vrlo su važna kako bi se dobio konačni proizvod koji je karakteriziran pravilnom teksturom i izgledom. Postoje tri vrste čokolade, a to su mliječna, tamna i bijela čokolada. Udio kakaovih dijelova u čokoladi kontrolira se dodavanjem kakaove mase i kakaovog maslaca, ili u slučaju bijele čokolade samo kakaovog maslaca. Uglavnom je kakaov maslac zajedno s raspodjelom veličine čestica odgovoran za reološka svojstva čokolade. Povećanjem sadržaja masnih tvari i smanjenjem količine bezmasnih kakaovih čestica te krutih tvari dolazi do smanjenja viskoznosti (Vasquez i sur., 2019).

Čokolada ima određenu granicu tečenja pa je potrebno uložiti veliku silu kako bi se pokrenuo njezin protok. Stoga ona pripada binghamovskoj tekućini. Ponašanje takvih tekućina definirano je Binghamovim izrazom **(2)**:

$$\tau = k \cdot \gamma + \tau_0 \quad (2)$$

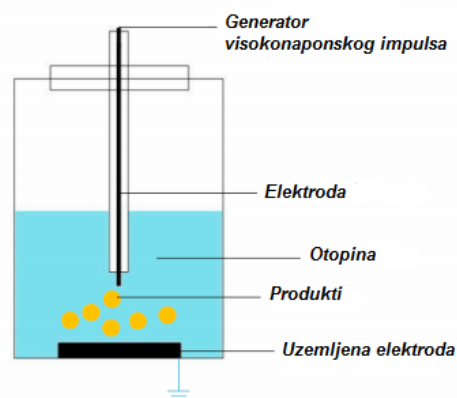
pri čemu je: τ - napon (brzina) smicanja, τ_0 – prag naprezanja, γ - brzina smicanja i k – koeficijent konzistencije (Pichler, 2017; Moslavac i Pozderović, 2019).

Reološki, tekuća čokolada pokazuje nenevtonovsko ponašanje koje je okarakterizirano Casson-ovom granicom tečenja i Casson-ovom plastičnom viskoznosti. Granica tečenja je količina energije koja je potrebna da bi došlo do tečenja, dok je plastična viskoznost energija potrebna za održavanje tečenja. Na tečenje tekuće čokolade utječe obrada (valcanje,

končiranje i temperiranje) kao i formulacija (raspodjela veličine čestica, količina masti, količina i vrsta emulgatora) (De Graef i sur., 2011).

2.5. VISOKONAPONSKO ELEKTRIČNO PRAŽNjenje

Prehrambena industrija svakodnevno nastoji usavršiti svoje procese s ciljem povećanja kvalitete proizvoda. Tako se kao alternativa procesu sterilizacije uvodi korištenje visokonaponskog električnog pražnjenja (HVED), čime se pri nižoj temperaturi postižu učinci sterilizacije (Mišković, 2016). HVED predstavlja tretman netermičke i niskoenergetske obrade koji ima veliki potencijal za uporabu nusproizvoda u prehrambenoj industriji pa se tako može koristiti za ekstrakciju vrijednih spojeva iz kakaove ljuske, kao i za dekontaminaciju otpadnih materijala. HVED tehnologija se temelji na fizikalno-kemijskim procesima koji nastaju prilikom kontakta generatora električnog pražnjenja i vode. Primjenom visokog napona i kratkotrajnog impulsa između dvije elektrode uronjene u tekućini dolazi do ionizacije, pri čemu se odvijaju tri faze, a to su stvaranje električnog impulsa, trenutno pražnjenje i stvaranje električnog luka. Postupak se ubrzava mjehurićima prisutnim u otopini ili nastalim tijekom zagrijavanja. HVED sustavi se dijele na serijske, kontinuirane i cirkulirajuće. Njihov osnovni mehanizam je jednak, ali razlikuju se po načinu koncentracije električnog polja. **Slika 9** prikazuje shemu uređaja za visokonaponsko električno pražnjenje. Uređaj koji je korišten u ovom istraživanju sastoji se od: generatora visokonaponskog impulsa, komore za tretman (s dvije elektrode; jedne spojene na generator visokog napona i druge, elektrode uzemljenja), spremnika energije (kondenzatora), prekidača visokog napona i automatske upravljačke jedinice koja daje mogućnost kontrole vremena tretmana, frekvencije pulsa i brzine miješanja. Visokonaponske elektrode se nalaze u komori za obradu te su pričvršćene na nosač elektroda s mogućnošću podešavanja udaljenosti između elektroda. Visokonaponska elektroda od nehrđajućeg čelika i ploča (ili uzemljena elektroda) uronjene su tijekom tretmana u otopinu. Udaljenost između elektroda podešava se prema vodljivosti uzorka koji se tretira, što ovisi i o vrsti i koncentraciji otopine. Visina elektroda također se može podešavati.



Slika 9 Shema uređaja za visokonaponsko električno pražnjenje (Zongming i sur., 2019)

Prilikom uporabe HVED tehnologije važna su dva parametra, a to su ukupno trajanje HVED tretmana i HVED unos energije. Tijekom tretmana dolazi do fotonske disocijacije vode što dovodi do emisije UV svjetla i OH radikala. UV svjetlo može inaktivirati stanice mikroorganizama oštećujući DNK, pri čemu stvoreni udarni valovi fragmentiraju tkivo proizvoda koji se tretira. HVED se najčešće koristi za ekstrakciju polifenola, proteina i pektina iz otpadnih materijala. Moguće je korištenje HVED-a i za istovremenu dekontaminaciju i ekstrakciju. HVED se može koristiti za inaktivaciju bakterija kao što su *Salmonella*, *Escherichia coli*, *Listeria* i druge. Zhao i sur. (2020) su proveli istraživanje gdje su koristeći uređaj za pražnjenje dielektrične barijere uspješno uklonili *S. aureus* s površine voća, bez oštećenja površine ploda. Zbog stvaranja različitih radikala i UV zračenja, HVED može biti učinkovit i u tekućim medijima pri uništenju bakterija poput *E. coli*. Reaktivne vrste kisika i vodikov peroksid nastaju tijekom tretmana te izazivaju oksidativni stres koji ima velik utjecaj na inaktivaciju mikroorganizama, oksidirajući membranske komponentne mikroorganizama. HVED tretman se pored uništenja patogenih mikroorganizama može koristiti i za uklanjanje teških metala, policikličkih aromatskih ugljikovodika, hidroksimetilfurfurala i akrilamida, odnosno za dekontaminaciju raznih prehrambenih proizvoda (Barišić i sur., 2020).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti fizikalna svojstva (boja, tekstura, viskoznost i veličina čestica) tamne čokolade s dodatkom netretirane i kakaove ljuske tretirane visokonaponskim električnim pražnjenjem.

3.2. MATERIJALI

Za proizvodnju tamne čokolade korištene su sljedeće sirovine:

- kakaova masa (tvrtka DGF iz Francuske, na tržište stavlja tvrtka Gourmandise);
- netretirana kakaova ljuska (nusproizvod nakon prženja kakaovog zrna pri 135 °C, 55 minuta);
- kakaova ljuska tretirana visokonaponskim električnim pražnjenjem;
- kakaov maslac (tvrtka DGF iz Francuske, na tržište stavlja tvrtka Gourmandise);
- šećer u prahu (tvrtka DGF iz Francuske, na tržište stavlja tvrtka Gourmandise);
- lecitin (tvrtka Azelis Croatia d.o.o.).

3.3. METODE

3.3.1. Priprema kakaove ljuske

Kakaova ljuska je dobivena odvajanjem od fermentiranog i prženog (135 °C, 55 minuta) kakaovog zrna. Netretirana kakaova ljuska je dobivena mljevenjem na laboratorijskom mlinu (IKA M20) i prosijavanjem kroz sita na analitičkom vibrirajućem uređaju za prosijavanje. Dobivena frakcija ispod 71 µm je korištena za pripremu čokolada. Tretirana kakaova ljuska je dobivena tretiranjem na generatoru visokonaponskog električnog pražnjenja (Inganiare CPTS1 u suradnji s Prehrambeno-tehnološkim fakultetom Osijek) u vodenoj otopini. Tretman je proveden kroz 15 minuta na 40 Hz i u koncentraciji ljuske od 3 %. Generator visokonaponskog električnog pražnjenja (30 kV) se sastoji od komore koja sadrži cilindričnu iglu izboja od nehrđajućeg čelika i elektrode uzemljenja u obliku pločice. Udaljenost između elektroda tijekom tretmana je bila 2 cm, a miješanje je provedeno magnetskom miješalicom. Nakon tretmana ljuska je liofilizirana i samljevena na isti način kao i netretirana kakaova ljuska.

3.3.2. Proizvodnja čokolade

Čokolada je proizvedena u laboratorijskom kugličnom mlinu koji je napravljen u suradnji Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek i D&D metal Osijek. Tijekom proizvodnje u kugličnom mlinu su primijenjeni sljedeći uvjeti:

- 55 °C vodena kupelj;
- brzina mješača - 60 okretaja u minuti;
- 2,5 kg kuglica.

Proizvedeno je ukupno 7 vrsta čokolade, a to su tamna čokolada bez dodatka kakaove ljuske, tamna čokolada s 5, 10 i 15 % netretirane kakaove ljuske i tamne čokolade s istim udjelima tretirane ljuske. Proizvodnja tamne čokolade započinje miješanjem ukupne količine kakaovog maslaca i kakaove mase u kugličnom mlinu. Temperatura kugličnog mlina se kontrolira cirkulirajućom vodenom kupelji tako da se održava temperatura od 55 °C. Ukupno vrijeme miješanja bilo je 3 h, a sat vremena prije kraja dodan je ukupan lecitin dok je pola sata prije završetka dodan vanilin. Tako pripravljene čokoladne mase su ručno temperirane i temperindeks (4-7) je mjereno na tempermetru Sollich Tempermeter E3. Nakon toga čokolade su kalupljene uz protresanje na vibracijskom stolu. Nakon hlađenja određeni su sljedeći parametri: boja, viskoznost, tekstura i veličina čestica te je čokolada zamotana u aluminijsku foliju čuvana na sobnoj temperaturi do sljedećeg ispitivanja koje je provedeno nakon 2 tjedna te 1 i 2 mjeseca. Proizvodnja ostalih 6 vrsta tamne čokolade razlikovala se od opisanog postupka samo u tome da su netretirana, odnosno tretirana ljuska i maslac dodani pola sata prije ostalih sirovina, a ukupno vrijeme miješanja iznosilo je pola sata više, dakle 3,5 h. Recepture uzoraka prikazane su u **Tablici 2**, a pripravljano je po 500 g smjese.

Tablica 2 Recepture tamnih čokolada s 0, 5, 10 i 15 % netretirane i tretirane kakaove ljske

	T0 (%)	TN5 (%)	TN10 (%)	TN15 (%)	TT5 (%)	TT10 (%)	TT15 (%)
Kakaova masa	36	31	26	21	31	26	21
Netretirana kakaova ljska	-	5	10	15	-	-	-
Tretirana kakaova ljska	-	-	-	-	5	10	15
Kakaov maslac	21,57	21,57	21,57	21,57	21,57	21,57	21,57
Šećer u prahu	42	42	42	42	42	42	42
Lecitin	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Vanilin	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03

*T0 - tamna čokolada, TN5 - tamna čokolada s 5 % netretirane kakaove ljske, TN10 - tamna čokolada s 10 % netretirane kakaove ljske, TN15 - tamna čokolada s 15 % netretirane kakaove ljske, TT5 - tamna čokolada s 5 % tretirane kakaove ljske, TT10 - tamna čokolada s 10 % tretirane kakaove ljske, TT15 - tamna čokolada s 15 % tretirane kakaove ljske

3.3.3. Određivanje boje

Boja čokolade određena je pomoću kromametra Konica Minolta CR-400 (**Slika 10**). Prije mjerenja uređaj je kalibriran standardnom bijelom pločicom. SCE način rada (bez spekularne svjetlosti) korišten je s bojom izraženom u CIEL*a*b* sustavu. Za svaki uzorak mjerenje je provedeno 5 puta nakon čega je određena aritmetička sredina i standardna devijacija. Mjerenje je izvršeno nakon hlađenja, 2 tjedna, mjesec dana i 2 mjeseca od izrade čokolade.



Slika 10 Kromametar Konica Minolta CR-400 (web izvor 6)

Izraz (3) po kojem se računa ukupna promjena boje (ΔE):

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (b - b_0)^2 + (a - a_0)^2} \quad (3)$$

- L^* → oznaka za svjetlinu, pri čemu 0 označava crnu, a 100 bijelu boju;
- a^* → pozitivne vrijednosti prikazuju domenu crvene boje, a negativne vrijednosti zelene boje;
- b^* → pozitivne vrijednosti prikazuju domenu žute boje, a negativne vrijednosti plave boje;
- h° → ton boje;
- C → zasićenje boje;
- ΔE → ukupna promjena boje.

Indeks bjeline (WI) **(4)** pokazuje stvaranje bijelih i sivih mrlja te gubitka sjaja koji su tipični za cvjetanje masti. Prema Bricknell i Hartel (1998), ove mrlje ukazuju na formiranje kristala po cijeloj površini, što dovodi do difuzije reflektirane svjetlosti i ometa kolorimetrijska svojstva (Da Silva i sur., 2017).

$$WI = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{0.5} \quad (4)$$

3.3.4. Određivanje teksture

Tekstura čokolade određena je pomoću analizatora teksture TA.XT Texture Analyser (Stable Micro Systems, Velika Britanija) korištenjem nastavka *three point bending rig* **(Slika 11)**. Tvrdća je određena mjerenjem sile (g) koja je potrebna da bi nož prelomio uzorak čokolade pri 20 °C, uz primjenu visine noža od uzorka od 3 mm i brzinom 1 mm/s. Princip rada zasniva se na tome da se uzorak čokolade stavi na podlogu za lomljenje uzorka koji se podvrgava kompresiji. Mjerenje je provedeno u 5 paralela. Dobiveni podaci su analizirani s Texture Exponent 32 softverom nakon čega je izračunata aritmetička sredina i standardna devijacija.



Slika 11 Mjerenje tvrdoće čokolade na analizatoru TA.XT Texture Analyser (Anić, 2019)

3.3.5. Određivanje veličine čestica

Veličina čestica određena je pomoću uređaja Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Ujedinjeno Kraljevstvo) metodom laserske difrakcije (**Slika 12**). Metoda se temelji na činjenici da je prostorni raspored difrakcionirane svjetlosti funkcija veličine čestica mjenjenog uzorka. Optički instrument, mjerne ćelije Scirocco, Hydro μ P i HydroS su sastavni dijelovi uređaja, a pomoću računalnog programa se ispisuju rezultati. Kako bi se omogućilo mjerenje, čestice čokolade moraju biti dispergirane u biljnom ulju i zatim prolaze kroz fokusirani snop svjetlosti te raspršuju svjetlost pod različitim kutovima. Mjerenje je provedeno u 5 paralela, nakon čega je izračunata aritmetička sredina i standardna devijacija.



Slika 12 Određivanje veličine čestica pomoću Mastersizer 2000 (web izvor 7)

3.3.6. Određivanje viskoznosti

Viskoznost čokolade određena je pomoću rotacijskog reometra Rheo Stress 600 (Haake, Njemačka) prikazanog na **Slici 13**. Analiza je provedena na 40 °C. Tijekom prvih 180 sekundi brzina smicanja se povećavala od 0 s⁻¹ do 60 s⁻¹. Nakon toga brzina smicanja je održavana

konstantnom na 60 s^{-1} kroz 60 sekundi i nakon toga se smanjivala od 60 s^{-1} do 0 s^{-1} kroz 180 sekundi. Analizom su dobivene vrijednosti za Cassonovu plastičnu viskoznost (Pas) i Cassonovu granicu tečenja (Pa), a rezultati su prikazani su grafički.



Slika 13 Uređaj za određivanje viskoznosti Rheo Stress 600 (web izvor 8)

3.3.7. Statistička analiza

Statistička analiza provedena je u programu Statistica®, verzija 13.4.0.14 (1984-2018 TIBCO 156 Software Inc). Određen je Pearsonov koeficijent korelacije kako bi se utvrdio odnos između nezavisnih varijabli ($p < 0,05$).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. BOJA ČOKOLADE

Boja je jedno od najvažnijih svojstava čokolade jer utječe na izgled i prihvatljivost proizvoda kod potrošača. Rezultati promjene boje kod ispitivanih uzoraka čokolade prikazani su u **Tablici 3**.

Uspoređujući dobivene vrijednosti za tamnu čokoladu s dodatkom tretirane i netretirane ljske može se vidjeti da je ukupna promjena boje (ΔE) nakon dva mjeseca najveća kod tamne čokolade s 10 % tretirane kakaove ljske, a slijedi ju čokolada s 10 % netretirane kakaove ljske. Sve vrijednosti parametara a^* i b^* su pozitivne, što znači se nalaze u domeni crvene, odnosno žute boje. Najmanji indeks bjeline (WI) pokazuje čokolada s 10 % netretirane kakaove ljske, i to nakon 2 mjeseca. Kod svih čokolada s dodatkom kakaove ljske ΔE se s vremenom povećao, jedino se kod tamne čokolade bez dodatka ljske smanjio. Čokolada s 5 % netretirane ljske je potamnila više nego čokolade s tretiranom ljskom, čokolada s 10 % netretirane ljske potamnila je nakon 2 mjeseca dok je u istom vremenu čokolada s istim udjelom tretirane ljske posvijetlila, a obje vrste čokolade s 15 % ljske su potamnile. Najveću vrijednost L^* ima čokolada s 10 % tretirane ljske i to nakon 2 mjeseca, što znači da je ta čokolada najviše posvijetlila. Aidoo i sur. (2015) proveli su istraživanje svojstava čokolade bez šećera s dodatkom smjese inulina i polidekstroze zaslađenih stevijom i taumatinom. Rezultati su pokazali da je zamjena saharoze inulinom i polidekstrozom rezultirala tamnijim čokoladama. Moguće da je do ovakve promjene došlo jer polisaharidi ubrzavaju karamelizaciju i Maillardove reakcije i tako ubrzavaju stvaranje tamnije boje. Pretpostavka je da se isto dogodilo i u čokoladama kojima je dodana ljska, dakle sve su potamnile u odnosu na referentni uzorak. Kako je rastao postotak ljske u čokoladi tako je dolazilo do potamnjivanja. Shourideh i sur. (2012) su također došli do zaključka da čokolade koje sadrže najviše inulina imaju najtamniju boju. Inulin apsorbira vlagu, odbija svjetlost, smanjuje svjetlinu i tako čini čokoladu tamnijom. Budući da je ljska poput inulina prehrambeno vlakno, ona apsorbira vlagu pa je to mogući razlog koji je doveo do tamnije čokolade. Također jedan od mogućih razloga zbog kojeg je čokolada s kakaovom ljskom tamnija je i gubitak sjaja koji se moga dogoditi zbog manje stabilnosti takvih čokolada ili utjecaja ljske na kristalnu strukturu kakaovog maslaca.

Iz statističke analize (**Tablica 4**) je vidljivo da je vrijednost L^* u korelaciji s indeksom bjeline WI, kao i s vrijednostima a^* , b^* i C. Budući da se vrijednost WI izračunava iz formule **(4)** kojoj se

koriste ovi parametri, može se zaključiti da je i to razlog ove korelacije. Kako raste vrijednost za WI, tako rastu i vrijednosti za a^* , b^* , C i L^* .

Tablica 3 Utjecaj dodatka netretirane i tretirane kakaove ljske na boju tamne čokolade

Uzorak	Vrijeme mjerenja	L^*	a^*	b^*	C	h^*	ΔE	WI
T0	0 h	29,71±0,40	7,94±0,12	7,48±0,14	10,91±0,17	43,30±0,34		28,86±0,35
	2 tjedna	27,96±0,62	7,42±0,12	6,39±0,27	9,79±0,25	40,70±0,93	2,13±0,59	27,30±0,53
	1 mjesec	27,97±0,66	7,25±0,10	6,29±0,36	9,64±0,27	40,87±1,31	2,23±0,62	27,33±0,56
	2 mjeseca	28,36±0,42	7,39±0,14	6,39±0,35	9,77±0,32	40,85±1,22	1,83±0,46	27,70±0,35
TN5	0 h	28,68±0,18	6,50±0,07	6,43±0,15	9,14±0,13	44,71±0,65		28,10±0,15
	2 tjedna	28,26±0,40	6,70±0,09	6,20±0,10	9,13±0,12	42,80±0,37	0,59±0,27	27,68±0,35
	1 mjesec	29,05±0,32	6,06±0,11	5,73±0,20	8,34±0,22	43,44±0,52	0,96±0,12	28,57±0,27
	2 mjeseca	27,66±0,78	5,92±0,13	5,52±0,29	8,09±0,29	42,89±0,88	1,60±0,47	27,21±0,68
TN10	0 h	29,38±0,33	6,01±0,12	6,00±0,20	8,49±0,21	44,97±0,80		28,87±0,31
	2 tjedna	27,50±0,31	5,72±0,18	5,22±0,26	7,74±0,29	42,40±0,90	2,07±0,34	27,09±0,25
	1 mjesec	27,75±0,22	5,66±0,12	5,46±0,16	7,87±0,18	43,98±0,63	1,76±0,15	27,32±0,21
	2 mjeseca	26,22±0,18	5,57±0,20	5,14±0,25	7,58±0,31	42,72±0,62	3,31±0,18	25,83±0,16
TN15	0 h	27,60±0,13	5,04±0,10	4,95±0,15	7,06±0,18	44,50±0,33		27,25±0,10
	2 tjedna	26,89±0,44	5,30±0,20	4,61±0,30	7,03±0,35	40,95±0,85	0,89±0,41	26,55±0,36
	1 mjesec	27,28±0,37	4,86±0,15	4,34±0,19	6,51±0,21	41,77±0,99	0,76±0,28	26,99±0,32
	2 mjeseca	26,16±0,71	4,63±0,18	4,13±0,28	6,21±0,32	41,72±1,06	1,79±0,44	25,90±0,65
TT5	0 h	28,10±0,34	6,01±0,17	5,71±0,21	8,29±0,25	43,56±0,58		27,62±0,28
	2 tjedna	27,85±0,11	6,06±0,13	5,51±0,17	8,19±0,21	42,27±0,52	0,59±0,12	27,12±0,09
	1 mjesec	28,30±0,18	5,70±0,11	5,24±0,16	7,82±0,18	43,19±0,78	0,63±0,15	27,88±0,17
	2 mjeseca	28,33±0,38	5,46±0,21	4,88±0,21	7,41±0,34	42,88±0,36	1,08±0,26	27,96±0,35
TT10	0 h	27,17±0,23	5,18±0,11	4,86±0,18	7,11±0,16	43,13±1,10		26,83±0,20
	2 tjedna	27,47±0,25	5,60±0,20	4,90±0,18	7,44±0,26	41,16±0,73	0,61±0,09	27,08±0,23
	1 mjesec	28,21±0,32	5,02±0,10	4,75±0,12	6,91±0,10	43,45±1,07	1,06±0,28	27,87±0,29
	2 mjeseca	31,09±0,72	4,07±0,32	3,82±0,32	5,58±0,44	43,13±0,75	4,21±0,73	30,87±0,67
TT15	0 h	27,87±0,62	4,98±0,22	5,19±0,30	7,19±0,28	46,16±1,91		27,51±0,54
	2 tjedna	27,94±0,08	5,49±0,07	5,50±0,12	7,79±0,11	45,12±0,62	0,61±0,09	27,53±0,07
	1 mjesec	27,50±0,37	4,71±0,10	4,55±0,25	6,55±0,23	44,03±1,31	0,82±0,33	27,20±0,31
	2 mjeseca	27,15±0,65	4,66±0,15	4,45±0,29	6,44±0,30	43,69±1,13	1,14±0,53	26,87±0,57

*T0 - tamna čokolada, TN5 - tamna čokolada s 5 % netretirane kakaove ljske, TN10 - tamna čokolada s 10 % netretirane kakaove ljske, TN15 - tamna čokolada s 15 % netretirane kakaove ljske, TT5 - tamna čokolada s 5 % tretirane kakaove ljske, TT10 - tamna čokolada s 10 % tretirane kakaove ljske, TT15 - tamna čokolada s 15 % tretirane kakaove ljske

Tablica 4 Pearsonov koeficijent korelacije

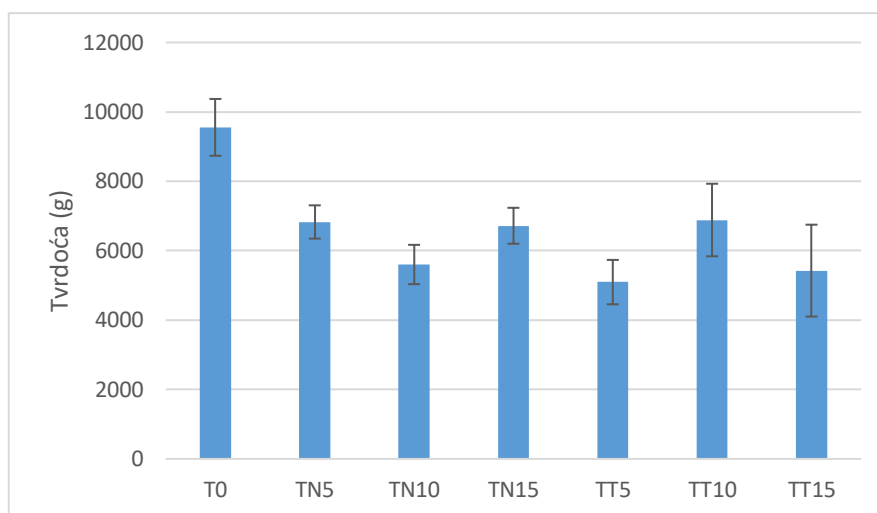
	Udio kakaove ljske	Tekstura	SSA	D[4,3]	Casson-ova plastična viskoznost	Casson-ova granica tečenja	L*	a*	b*	C	h*	WI
Udio kakaove ljske	1,000											
Tekstura	-0,570	1,000										
SSA	-0,630	0,112	1,000									
D[4,3]	0,773	-0,552	-0,678	1,000								
Casson-ova plastična viskoznost	0,836	-0,388	-0,896	0,853	1,000							
Casson-ova granica tečenja	0,653	-0,453	-0,024	0,466	0,230	1,000						
L*	-0,642	0,425	0,808	-0,869	-0,821	-0,347	1,000					
a*	-0,921	0,704	0,701	-0,917	-0,881	-0,568	0,845	1,000				
b*	-0,858	0,640	0,765	-0,952	-0,924	-0,448	0,906	0,981	1,000			
C	-0,897	0,679	0,734	-0,937	-0,905	-0,515	0,876	0,996	0,994	1,000		
h*	0,617	-0,504	0,073	0,136	0,098	0,790	-0,002	-0,418	-0,235	-0,336	1,000	
WI	-0,564	0,341	0,800	-0,824	-0,777	-0,300	0,994	0,779	0,853	0,817	0,075	1,000

*Zatamnjene vrijednosti su značajne pri $p < 0,05$

4.2. TEKSTURA ČOKOLADE

Tekstura čokolade, uz njezin izgled, je jedan od bitnijih faktora u potrošačkom izboru i prihvatljivosti proizvoda (Jurašinović, 2019). Čokoladna tekstura je kombinacija strukture triglicerida (polimorfa), mikrostrukturnih svojstava, raspršenih čestica, raspodjele veličine čestica i udjela masti (Nightingale i sur., 2011). Rezultati mjerenja prikazani su na **Slici 14**.

Iz rezultata je vidljivo da uzorak T0, odnosno uzorak bez dodane kakaove ljske ima najveću tvrdoću. To ukazuje da se dodatkom kakaove ljske u proizvodnji čokolade tvrdoća smanjuje. Lee i sur. (2009) su proveli istraživanje kako zobeni hidrokolid bogat β -glukanom, odnosno C-trim30, kao zamjena za kakaov maslac utječe na svojstva čokolade. Istraživanje je pokazalo da je tvrdoća referentnog uzorka bila najveća te da se povećanjem koncentracije C-trim30 kod ostalih uzoraka smanjivala. Poznato je da pravilno temperirane čokolade imaju dobar lom, sjaj i dobru stabilnost. To se pripisuje β -obliku kakaovog maslaca. Stoga je zamjena kakaovog maslaca sa C-trim30 mogla utjecati na proces temperiranja i stvaranja stabilnih kristala masti, što je u konačnici moglo rezultirati omekšavanjem teksture. C-trim30 sadrži vlakna, kao i kakaova ljska, što može značiti da je dodatak ljske također mogao utjecati na proces temperiranja, omekšavajući teksturu čokolade.



Slika 14 Utjecaj dodatka netretirane i tretirane kakaove ljuske na tvrdoću čokolade

*T0 - tamna čokolada, TN5 - tamna čokolada s 5 % netretirane kakaove ljuske, TN10 - tamna čokolada s 10 % netretirane kakaove ljuske, TN15 - tamna čokolada s 15 % netretirane kakaove ljuske, TT5 - tamna čokolada s 5 % tretirane kakaove ljuske, TT10 - tamna čokolada s 10 % tretirane kakaove ljuske, TT15 - tamna čokolada s 15 % tretirane kakaove ljuske

4.3. VELIČINA ČESTICA

Veličina čestica je važna za svojstva tečenja čokolade i uglavnom se kreće između 17 i 30 μm . Veličina čestica iznad 30 μm uzrokuje osjećaj pjeskovitosti u ustima, dok manje čestice poboljšavaju osjetilna svojstva čokolade, ali također utječu i na svojstva tečenja povećavajući ukupnu površinu čvrstih čestica (Barišić i sur., 2019a). Iz **Tablice 5** vidljivo je da sve čokolade koje sadrže ljusku imaju veću srednju veličinu čestica ($D[3,4]$) od kontrolnog uzorka. Bolenz i sur. (2006) su proveli istraživanje u kojem su došli do zaključka da uporaba celuloze i pšeničnih vlakana u čokoladi uzrokuje veću veličinu čestica, što je potvrđeno i u mnogim drugim istraživanjima. Kakaova ljuska, koja sadrži celulozu, također uzrokuje veće vrijednosti veličine čestica kod čokolada s dodanom ljuskom u odnosu na referentni uzorak bez ljuske.

Inače, kada je srednja veličina čestica u čokoladi veća, SSA (ukupna površina čestica po jedinici mase materijala) je manja. Razlog tome je činjenica da što su čestice manje, to im je ukupna površina veća. To je vidljivo i iz eksperimentalnih podataka prikazanih u tablici. Također, čokolada s dodatkom tretirane ljuske ima veće čestice od čokolada s istim udjelom netretirane ljuske. Pretpostavlja se da je uzrok tome taj što je tretirana kakaova ljuska bila krupnija. Budući da su i tretirana i netretirana ljuska mljevene i prosijane na isti način, može se zaključiti da je

proces usitnjavanja u kugličnom mlinu imao manji utjecaj na čestice tretirane ljuske, odnosno, da je tretmanom kakaova ljuska postala otpornija na usitnjavanje. To se može povezati sa istraživanjem koje su proveli Belščak-Cvitanović i sur. (2012), u kojem su dodali liofilizirani ekstrakt iz listova crvene maline u čokoladu. Dodatkom tog ekstrakta povećala se veličina čestica u tamnoj čokoladi.

Tablica 5 Utjecaj dodatka netretirane i tretirane kakaove ljuske na veličinu čestica

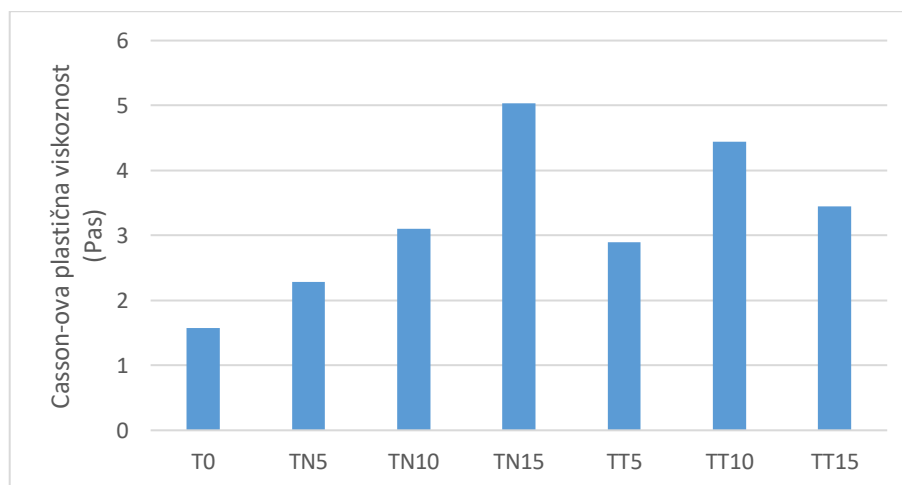
Uzorak	SSA	D[3,4]
T0	0,853 ± 0,007	12,827 ± 0,115
TN5	0,788 ± 0,003	15,186 ± 0,171
TN10	0,826 ± 0,049	17,457 ± 0,347
TN15	0,686 ± 0,001	19,107 ± 0,18
TT5	0,817 ± 0,01	17,568 ± 0,249
TT10	0,715 ± 0,003	22,452 ± 0,244
TT15	0,801 ± 0,011	20,028 ± 0,386

*SSA - ukupna površina čestica po jedinici mase materijala, D[3,4] - srednja veličina čestica, T0 - tamna čokolada, TN5 - tamna čokolada s 5 % netretirane kakaove ljuske, TN10 - tamna čokolada s 10 % netretirane kakaove ljuske, TN15 - tamna čokolada s 15 % netretirane kakaove ljuske, TT5 - tamna čokolada s 5 % tretirane kakaove ljuske, TT10 - tamna čokolada s 10 % tretirane kakaove ljuske, TT15 - tamna čokolada s 15 % tretirane kakaove ljuske

4.4. CASSON-OVA PLASTIČNA VISKOZNOST I GRANICA TEČENJA

Slika 15 prikazuje plastičnu viskoznost tamne čokolade s različitim udjelima tretirane i netretirane kakaove ljuske. Tamna čokolada s 15 % netretirane kakaove ljuske je imala najveću vrijednost plastične viskoznosti (5,033 Pas), dok je tamna čokolada bez ljuske imala izrazito malu vrijednost plastične viskoznosti (1,573 Pas). Također, svi uzorci koji sadrže kakaovu ljusku imali su veću plastičnu viskoznost od uzorka bez ljuske. Prema tome se može zaključiti da dodatak kakaove ljuske doprinosi povećanju plastične viskoznosti čokolade. Dobiveni rezultati su u skladu s istraživanjem koje su proveli Kiumarsi i sur. (2020) koji navode da plastična viskoznost, koja je povezana s konzistencijom čokolade, pokazuje porast kada je modificirani inulin (polisaharid koji spada u grupu vlakana) zamijenio saharozu. Viša vrijednost viskoznosti s modificiranim inulinom povezana je s većim udjelom krute frakcije u čokoladi, što povećava interakciju između čestica, smanjujući njihovu pokretljivost uslijed čega se viskoznost

povećava. To je također mogući slučaj i u ovom istraživanju. Budući da je ljuškom zamijenjen jedan dio kakaove mase koja se sastoji od oko 50 % kakaovog maslaca, time je povećan udio bezmasne suhe tvari. Također, istraživanja koja su proveli Shah i sur. (2010) i Aidoo i sur. (2013) dovela su do zaključka da čokolade koje sadrže inulin imaju veću plastičnu viskoznost u usporedbi s kontrolnim uzorkom.



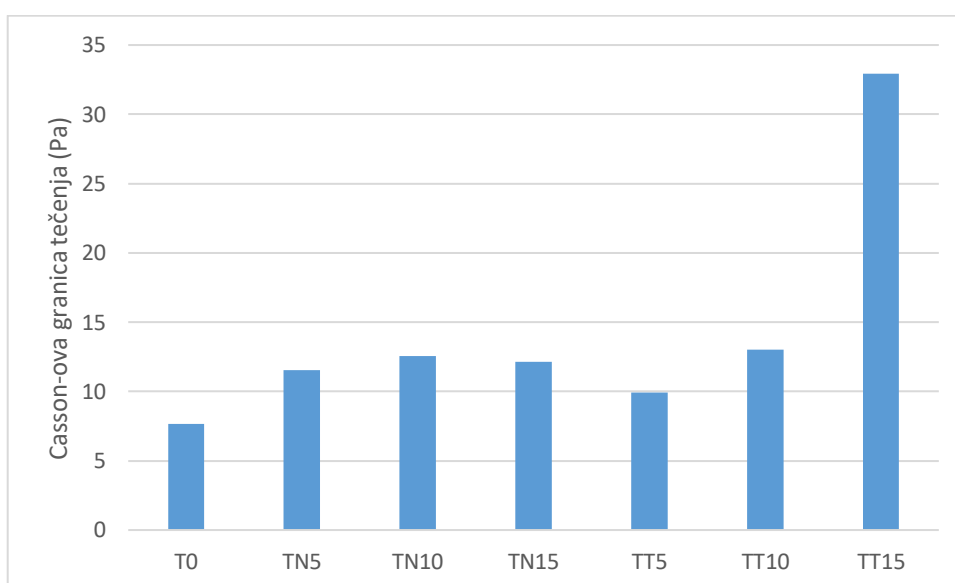
Slika 15 Utjecaj dodatka netretirane i tretirane kakaove ljuške na vrijednost Casson-ove plastične viskoznosti

* T0 - tamna čokolada, TN5 - tamna čokolada s 5 % netretirane kakaove ljuške, TN10 - tamna čokolada s 10 % netretirane kakaove ljuške, TN15 - tamna čokolada s 15 % netretirane kakaove ljuške, TT5 - tamna čokolada s 5 % tretirane kakaove ljuške, TT10 - tamna čokolada s 10 % tretirane kakaove ljuške, TT15 - tamna čokolada s 15 % tretirane kakaove ljuške

Istraživanje koje su proveli Afoakwa i sur. (2007) dovelo je do zaključka da povećanje veličine čestica dovodi do smanjenja granice tečenja i plastične viskoznosti čokolade, odnosno smanjenjem veličine čestica navedeni parametri se povećavaju. Manje čestice u čokoladi poboljšavaju osjetilna svojstva čokolade, ali se smanjenjem veličine prisutnih čestica povećava ukupna površina čestica koju kakaov maslac treba prekriti, uslijed čega se povećava plastična viskoznost i granica tečenja čokolade. Statistička analiza provedena u ovom istraživanju također dovodi u vezu reološka svojstva i veličinu čestica u čokoladi.

Slika 16 prikazuje vrijednosti granice tečenja tamnih čokolada s različitim udjelima tretirane i netretirane kakaove ljuške. Tamna čokolada s 15 % tretirane kakaove ljuške ima daleko najveću vrijednost granice tečenja (32,92 Pa), dok najmanju vrijednost opet ima tamna čokolada bez ljuške (7,677 Pa). Kao i kod plastične viskoznosti, dodatak kakaove ljuške utjecao

je na povećanje vrijednosti granice tečenja. Također, dobiveni rezultati sukladni su istraživanju koje su proveli Kiumarsi i sur. (2020) prema kojima je minimalna zamjena saharoze modificiranim inulinom uzrokovala neznatno povećanje granice tečenja, dok je zamjena saharoze s 50 % i više dovela do značajnog porasta ovog parametra. Rodriguez Furlán i sur. (2017) došli su do zaključka da nizak udio inulina ne mijenja vrijednost granice tečenja čokolade, dok daljnji porast koncentracije inulina dovodi do značajnog povećanja vrijednosti. Slične rezultate dobili su Shah i sur. (2010) i Aidoo i sur. (2013), koji su opisali da je vrijednost granice tečenja čokolada s dodatkom inulina veća od kontrolnog uzorka. To sve je vidljivo i iz rezultata prikazanih na **Slici 16**.



Slika 16 Utjecaj dodatka netretirane i tretirane kakaove ljuske na vrijednost Casson-ove granice tečenja

*T0 - tamna čokolada, TN5 - tamna čokolada s 5 % netretirane kakaove ljuske, TN10 - tamna čokolada s 10 % netretirane kakaove ljuske, TN15 - tamna čokolada s 15 % netretirane kakaove ljuske, TT5 - tamna čokolada s 5 % tretirane kakaove ljuske, TT10 - tamna čokolada s 10 % tretirane kakaove ljuske, TT15 - tamna čokolada s 15 % tretirane kakaove ljuske

5. ZAKLJUČCI

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

Kod čokolada s dodatkom kakaove ljuske vrijednost ΔE (ukupna promjena boje) se povećala, dok se u čokoladi bez ljuske smanjila s vremenom. Također je ukupna promjena boje (ΔE) najveća kod tamne čokolade s 10 % tretirane kakaove ljuske. Najmanji indeks bjeline (WI) ima čokolada s 15 % tretirane kakaove ljuske, a najveću L^* vrijednost ima čokolada s 10 % tretirane ljuske, stoga je ova čokolada skladištenjem najviše posvijetlila. Dodatkom i porastom udjela kakaove ljuske u čokoladi, svi uzorci su bili tamniji.

Najveću tvrdoću imala je čokolada bez ljuske, što pokazuje da se dodatkom kakaove ljuske tvrdoća smanjuje. Dodatak ljuske koja sadrži celulozu vjerojatno je utjecao na stvaranje stabilnih kristala masti, odnosno na temperiranje te uzrokovao mekšu teksturu.

Čokolade s dodatkom kakaove ljuske imaju veću srednju veličinu čestica od kontrolnog uzorka. Čokolade s tretiranom ljuskom imaju veće čestice od čokolada s netretiranom ljuskom, na što je vjerojatno utjecao tretman. Također, što su čestice manje, ukupna površina je veća, odnosno kad je srednja veličina čestica u čokoladi veća, ukupna površina čestica je manja.

Tamna čokolada s 15 % netretirane kakaove ljuske imala je najveću vrijednost plastične viskoznosti dok je najmanju imala tamna čokolada bez ljuske. Dodatak kakaove ljuske utjecao je na porast plastične viskoznosti što je posljedica povećanja udjela bezmasne suhe tvari. Tamna čokolada s 15 % tretirane kakaove ljuske imala je najveću vrijednost granice tečenja, a najmanju vrijednost imala je tamna čokolada bez ljuske. Dodatak kakaove ljuske rezultirao je povećanjem vrijednosti granice tečenja.

6. LITERATURA

- 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. *Trends in Food Science & Technology*, 18:290-298, 2007.
- Aidoo RP, Afoakwa EO, Dewettinck K: Rheological properties, melting behaviours and physical quality characteristics of sugar-free chocolates processed using inulin/ polydextrose bulking mixtures sweetened with stevia and thaumatin extracts. *Food Science and Technology*, 62:592-597, 2015.
- Aidoo RP, Depypere F, Afoakwa EO, Dewettinck K: Industrial manufacture of sugar-free chocolates – Applicability of alternative sweeteners and carbohydrate polymers as raw materials in product development. *Trends in food science & technology*, 32:84-96, 2013.
- Anić I: Utjecaj dodatka kakao maslac ekvivalenata na svojstva tamne i mliječne čokolade. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2019.
- Babić J: Materijali s predavanja na kolegiju „*Tehnologija prerade sirovina biljnog podrijetla I*“. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2016.
- Banović M: Utjecaj emulgatora poliglicerol poliricinoleata na svojstva krem namaza od kikirikija. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2017.
- Barišić V, Flanjak I, Križić I, Jozinović A, Šubarić D, Babić J, Miličević B, Ačkar Đ: Impact of high-voltage electric discharge treatment on cocoa shell phenolic components and methylxanthines. *Journal of Food Process Engineering*, e13057, 2019b.
- Barišić V, Jozinović A, Flanjak I, Šubarić D, Babić J, Miličević B, Jokić S, Grgić I, Ačkar Đ: Effect of Addition of Fibres and Polyphenols on Properties of Chocolate – A Review. *Food Reviews International*, 1-19, 2019a.
- Barišić V, Jozinović A, Flanjak I, Šubarić D, Babić J, Miličević B, Doko K, Ačkar Đ: Difficulties with Use of Cocoa Bean Shell in Food Production and High Voltage Electrical Discharge as a Possible Solution. *Sustainability*, 12:3981, 2020.
- Beckett ST, Fowler MS, Ziegler GR: *Beckett`s industrial chocolate manufacture and use*. Wiley Blackwell, Chichester, 2017.
- Bricknell J, Hartel RW: Relation of fat bloom in chocolate to polymorphic transition of cocoa butter. *Journal of the American Oil Chemists` Society*, 75:1609–1615, 1998.
- Da Silva TL, Grimaldi R, Goncalves LAG: Temperature, time and fat composition effect on fat bloom formation in dark chocolate. *Food Structure*, 14:68-75, 2017.
- De Graef V, Depypere F, Minnaert M, Dewettinck K: Chocolate yield stress as measured by oscillatory rheology. *Food Research International*, 44:2660-2665, 2011.

- Debaste F, Kegelaers Y, Liegeois S, Amor H, Halloin V: Contribution to the modelling of chocolate tempering process. *Journal of Food Engineering*, 88:568-575, 2008.
- El-kalyoubi M, Khallaf MF, Abdelrashid A, Mostafa EM: Quality characteristics of chocolate – Containing some fat replacer. *Annals of Agricultural Sciences*, 56:89-96, 2011.
- Fonso JD, Nzié W, Ntamacak GE, Kenmeugné B: Hertz Theory Application in Modeling and Analysis of Mechanical Rupture Force of Cocoa Pod. *International Journal of Mechanical Engineering and Applications*, 4:182-188, 2016.
- Garti N, Aserin A: Effect of emulsifiers on cocoa butter and chocolate rheology, polymorphism, and bloom. *Cocoa butter and related compounds*, 275-305, 2012.
- Gavahian M, Chu Y-H, Khaneghah AM, Barba FJ, Misra NN: A critical analysis of the cold plasma induced lipid oxidation in foods. *Trends in Food Science & Technology*, 77:32-41, 2018.
- Grčić M: Praćenje veličine čestica čokoladne mase tijekom usitnjavanja. *Završni rad*. Požega, 2017.
- Gutiérrez 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 ugljikohidrata i konditorskih proizvoda“. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2012.
- Jozinović A, Panak Balentić J, Ačkar Đ, Babić J, Pajin B, Miličević B, Guberac S, Vrdoljak A, Šubarić D: Cocoa husk application in the enrichment of extruded snack products. *Journal of Food Processing and Preservation*, e13866, 2018.
- Jurašinović M: Utjecaj različitih emulgatora na svojstva tamne i mliječne čokolade. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2019.
- Kiumarsi M, Majchrzak D, Yeganehzad S, Jäger H, Shahbazi M: Comparative study of instrumental properties and sensory profiling of low-calorie chocolate containing hydrophobically modified inulin. Part 1: Rheological, thermal, structural and external preference mapping. *Food Hydrocolloids*, 105698, 2020.
- Kumar D, Kumar B, Mahesh H: Quantum nanostructures (QDs). An overview. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, 59-88, 2018.
- Lee S, Biresaw G, Kinney MP, Inglett GE: Effect of cocoa butter replacement with a β -glucan-rich hydrocolloid (C-trim30) on the rheological and tribological properties of chocolates. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 89:163-167, 2009.
- Mišković P: Primjena visokonaponskog električnog pražnjenja pri inaktivaciji kvasca *Rhodotorula spp.*74. *Završni rad*. Prehrambeno - biotehnološki fakultet, Zagreb, 2016.
- Moslavac T, Pozderović A: Materijali s predavanja na kolegiju „Prehrambeno inženjerstvo“. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2019.

- Mouritsen OG: The science of taste. *Flavour*, 4:18, 2015.
- Nightingale LM, Lee S-Y, Engeseth NJ: Impact of Storage on Dark Chocolate: Texture and Polymorphic Changes. *Journal of Food Science*, 76:C142-C153, 2011.
- Ohashi M, Omae H, Hashida M, Sowa Y, Imai S: Determination of vanillin and related flavor compounds in cocoa drink by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 262-267, 2007.
- Okiyama DCG, Navarro SLB, Rodrigues CEC: Cocoa shell and its compounds: Applications in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*, 63:103-112, 2017.
- Panak Balentić J, Ačkar Đ, Jokić S, Jozinović A, Babić J, Miličević B, Šubarić D, Pavlović N: Cocoa Shell: A By-Product with Great Potential for Wide Application. *Molecules*, 23:1404, 2018.
- Pichler A: Materijali s predavanja na kolegiju „Procesi u prehrambenoj industriji“. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2017.
- MPŠVG, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnoga gospodarstva: *Pravilnik o kakau i čokoladnim proizvodima*. Narodne Novine 73/2005, 2005.
- Prosapio V, Norton IT: Development of fat-reduced chocolate by using water-in-cocoa butter emulsions. *Journal of Food Engineering*, 261:165-170, 2019.
- Rodriguez Furlán LT, Baracco Y, Lecot J, Zaritzky N, Campderrós ME: Influence of hydrogenated oil as cocoa butter replacers in the development of sugar-free compound chocolates: Use of inulin as stabilizing agent. *Food chemistry*, 217:637-647, 2017.
- Roth A: Emulgatori u proizvodnji čokolade. *Završni rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2011.
- Shah AB, Jones GP, Vasiljevic T: Sucrose-free chocolate sweetened with Stevia rebaudiana extract and containing different bulking agents—effects on physicochemical and sensory properties. *International journal of food science & technology*, 45:1426-1435, 2010.
- Shourideh M, Taslimi A, Azizi MH, Mohammadifar MA: Effects of D-Tagatose and Inulin on Some Physicochemical, Rheological and Sensory Properties of Dark Chocolate. *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*, 2:314-319, 2012.
- 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, 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.

- Trgovac M: Utjecaj dodatka šećera na stabilnost vanilina tijekom skladištenja. *Završni rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2018.
- Vásquez C, Henríquez G, López JV, Penott-Chang EK, Sandoval AJ, Müller AJ: The effect of composition on the rheological behavior of commercial chocolates. *LWT - Food Science and Technology*, 111:744-750, 2019.
- MZSS, Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi: *Zakon o prehranbenim aditivima, aromama i prehranbenim enzimima*. Narodne Novine 39/13, 114/18, 2018.
- Zhao Y, Xia Y, Xi T, Zhu D, Zhang Q, Qi Z, Liu D, Wang W: Control of pathogenic bacteria on the surface of rolling fruits by an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge system. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 53:16, 2020.
- Zongming L, Yang F, Jun X: Recent advances in high voltage electric discharge extraction of bioactive ingredients from plant materials. *Food Chemistry*, 277:246-260, 2019.
- Web izvor 1: <https://www.florafarmproducts.com/> [08.03.2020.]
- Web izvor 2: <https://www.rikenvitamin.com/foodingredients/emulsifier/function.html> [03.03.2020.]
- Web izvor 3: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Vanillin#section=Crystal-Structures> [03.03.2020.]
- Web izvor 4: https://www.alibaba.com/product-detail/Cocoa-Shells_114869130.html [08.03.2020.]
- Web izvor 5: <http://www.ptfos.unios.hr/images/dokumenti/katalog-opreme-ptf-2019-10.pdf> [13.03.2020.]
- Web izvor 6: <https://www.kemek.eu/en/product/konica-minolta-cr-400410/> [08.03.2020.]
- Web izvor 7: <https://www.selectscience.net/products/mastersizer-2000/?prodID=13119> [08.03.2020.]
- Web izvor 8: <http://www.rheologysolutions.com/thermo-scientific-haake-rheostress-600-sensor-systems-2/> [08.03.2020.]