

# Utjecaj mlijeka u prahu i uvjeta čuvanja na stabilnost čokolada

---

Škrabal, Svjetlana; Šubarić, Drago; Miličević, Borislav; Ačkar, Đurđica; Babić, Jurislav; Miličević, Radoslav

Source / Izvornik: **Ružičkini dani : 13. međunarodni znanstveno-stručni skup Ružičkini dani "Danas znanost - sutra industrija" : zbornik radova, 2011, 418 - 430**

Conference paper / Rad u zborniku

Publication status / Verzija rada: **Published version / Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:420296>

Rights / Prava: [Attribution-ShareAlike 4.0 International/Imenovanje-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-29**

REPOZITORIJ

PTFS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK



Repository / Repozitorij:

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





Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa  
Prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
European Federation of Food Science and Technology

Međunarodni znanstveno-stručni skup

## ***XIII. Ružičkini dani***

**“DANAS ZNANOST – SUTRA INDUSTRIJA”**



16. i 17. rujna 2010.  
Vukovar, Hrvatska

# **ZBORNİK RADOVA**

Osijek, 2011.

**ZBORNİK RADOVA** XIII. Ružičkini dani  
DANAS ZNANOST - SUTRA INDUSTRIJA  
**PROCEEDINGS** 13<sup>th</sup> Ružička days  
*TODAY SCIENCE – TOMORROW INDUSTRY*

**Izdavači** Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek  
Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI)  
**Published by** *Faculty of Food Technology Osijek*  
*Croatian Society of Chemical Engineers*

**Glavni urednik** Drago Šubarić  
**Chief Editor**

**Izvršna urednica** Mirela Planinić  
**Executive Editor**

**Tehnička urednica** Ivana Pavleković  
**Technical Editor**

**Tisak i uvez** Grafika d.o.o.  
**Printed by**

**Naklada** 200  
**Number of Copies**

Osijek, 2011.

ISBN (PTF): 978-953-7005-26-9  
ISBN (HDKI): 978-953-6894-43-7

CIP zapis dostupan u računalnom katalogu  
Gradske i sveučilišne knjižnice Osijek pod brojem 130201016  
*A CIP catalogue record for this publication is available from the  
City and University Library Osijek under 130201016*

***Scientific and Organizing Committee*** Drago Šubarić (chairman),  
Srećko Tomas (vice-chairman),  
Ante Jukić (vice-chairman),  
Jurislav Babić, Mate Bilić, Ljubica Glavaš-Obrovac,  
Vlado Guberac, Ivan Hubalek, Damir Ježek, Filip  
Kljajić, Damir Magdić, Milena Mandić, Ivanka Miličić,  
Ana Mrgan, Mira Nikolić, Ivana Pavleković, Mirela  
Planinić, Milan Sak-Bosnar, Aleksandra Stjepanović,  
Darko Vrbešić

***Honorary Committee*** Ivan Butula, Petar Čobanković, Mirko Čavara, Radovan  
Fuchs, Božo Galić, Marin Hraste, Zvonimir Janović,  
Vlado Jerbić, Dragan Kovačević, Gordana Kralik,  
Božidar Pankretić, Vlasta Piližota, Antun Pintarić, Đuro  
Popijač, Jelenka Prelić, Mladen Proštenik, Željko Sabo,  
Nenad Trinajstić

***Under the Auspice of:*** Croatian Academy of Sciences and Arts  
Department of Mathematical, Physical and Chemical  
Sciences

***Supported by:*** Ministry of Science, Education and Sports of the  
Republic of Croatia  
  
Ministry of Agriculture, Fisheries and Rural  
Development of the Republic of Croatia  
  
Ministry of Economy, Labour and Entrepreneurship of  
the Republic of Croatia  
  
Ministry of Regional Development, Forestry and Water  
Management of the Republic of Croatia  
  
Committee of the Economy of the Croatian Parliament  
  
Croatian Academy of Engineering  
  
University of Josip Juraj Strossmayer in Osijek  
  
Vukovar-Srijem County  
  
City of Vukovar

## Utjecaj mlijeka u prahu i uvjeta čuvanja na stabilnost čokolada

UDC: 663.915

S. Škrabal<sup>1\*</sup>, D. Šubarić<sup>2</sup>, B. Miličević<sup>1</sup>, Đ. Ačkar<sup>2</sup>,  
J. Babić<sup>2</sup>, R. Miličević<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Zvečevo dd, Prehrambena industrija, Kralja Zvonimira 1, 34000 Požega, Hrvatska

<sup>2</sup>Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno tehnološki fakultet  
Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

<sup>3</sup>Fakultet za zaštitu i sigurnost na radu, I. Lučića 5, 10000 Zagreb, Hrvatska

### Sažetak

Sivljenje površine čokolade i proizvoda koji sadrže čokoladu predstavlja jedan od najvećih problema konditorske industrije, koji rezultira promjenom senzorskih svojstava i teksture proizvoda. Do navedene pojave mogu dovesti brojni razlozi, a prije svega svojstva sastojaka, tehnološki parametri proizvodnje te uvjeti čuvanja. U ovome radu je ispitivan utjecaj različitih tipova mlijeka u prahu i uvjeta čuvanja na pojavu „sivljenja“ površine mliječne čokolade. U tu svrhu pripravljene su mliječne čokolade uz dodatak različitih tipova mlijeka u prahu. Nakon pripreme uzorci su tijekom 55 dana držani u sljedećim uvjetima: 12 sati pri 20 °C te potom 12 sati pri 29 °C i pri vlažnostima zraka ispod 50 %, 65 % i 75 %. Za praćenje sivljenja površine uzoraka korišten je tristimulusni kromametar, a pomoću diferencijalne motridbene kalorimetrije (DMK) praćena je promjena sastava površinskog sloja čokolade u cilju utvrđivanja mehanizma migracije masti na površinu. Rezultati istraživanja su pokazali da su tip mliječne sirovine i uvjeti čuvanja imali znakovit utjecaj na pojavu sivljenja površine čokolade. Navedeno je posebno evidentno pri višim vlažnostima zraka pri čemu je do izražaja došla higroskopnost sastojaka kao i pojava još jednog mehanizma sivljenja proizvoda. DMK mjerenjima sloja s površine proizvoda dobiveni su rezultati koji su pomogli u rasvjetljenju pojave sivljenja čokoladnih proizvoda.

*Ključne riječi:* mliječna čokolada, sivljenje, DMK, mlijeko u prahu

### Uvod

Sivljenje površine čokolade je rezultat složenog procesa koji se odvija u čokoladi tijekom stajanja proizvoda ili kao posljedica loše vođenog tehnološkog procesa, korištenja neodgovarajućih sirovina te loših uvjeta skladištenja (Hamond i sur., 2006; Seguire, 2001). Sivljenje površine čokolade može se javiti kao posljedica migracije masti iz unutrašnjosti na površinu čokolade (tzv. masno sivljenje) ili kao posljedica stvaranja bijelog filma uslijed izdvajanja i kristalizacije šećera (tzv. šećerno sivljenje).

---

\* svjetlana.skrabal@zvecevo.hr

DMK analize i promatranja pojave pod mikroskopom doveli su do zaključka da sivi dijelovi na površini odgovaraju kakaovom prahu i šećernim kristalima (Fryer i sur. 2000; Lonchampt i sur., 2006). Do navedene pojave može doći tijekom proizvodnog procesa ili tijekom skladištenja i transporta čokolade. Šećerno sivljenje ubrzava proces masnog sivljenja čokolade. Naime, uslijed *izlaska* šećera na površinu čokolade dolazi do oštećenja površine čokolade što uzrokuje ubrzanje migracije masti na površinu (Lonchampt i sur., 2006; Fryer i sur. 2000; Tietz i sur., 1998). *Masno sivljenje* čokolade je puno češće od šećernog. Sam mehanizam pojave nije još uvijek u potpunosti razjašnjen, ali pretpostavlja se da je to rezultat kombiniranog učinka polimorfne transformacije kakaovog maslaca (od oblika V do oblika VI) i razdvajanja faza (Hamond i sur., 2006; Seguire, 2001; Tietz i sur., 1998).

Upotrebom atomske mikroskopije (eng. *atomic force microscopy*) za istraživanje površine mliječne čokolade koja je bila izložena temperaturnim ciklusima 25 – 27 – 25 °C svaka 2 sata (u trajanju od 6, 12 i 24 ciklusa), utvrđeno je da je tek kod 24 – tog ciklusa došlo do prelaska  $\beta$  (V) oblika kakaovog maslaca u  $\beta$  (VI) oblik. Na površini su se pojavili mali kristali koji su imali sposobnost rasta (Rousseau, 2006). Sivljenje čokolade pospješuje i *razdvajanje faza* do kojeg dovode oscilacije temperatura tijekom skladištenja. Uslijed povišenja temperature pri kojoj se čuvaju čokoladni proizvodi, trigliceridi nižeg tališta prelaze u tekuće stanje, da bi hlađenjem ponovno iskristalizirali. Međutim, rastaljene masti rekristalizacijom se neće *povezati* s krutom fazom u kojoj se nalaze masti višeg tališta.

Raslojavanje pojedinih masnih frakcija u čokoladi često se pripisuje migraciji tekućih masnoća na površinu pomoću *kapilarne tranzicije* koja je potpomognuta razlikom u koncentraciji triacilglicerola (TAG) (Smith, 2007).

Proučavajući svojstva čokolade nakon dodavanja bezvodne mliječne masti i pet mliječnih frakcija dobivenih suhim frakcioniranjem mliječne masti, Tietz i sur. (2000) zaključili su da lipidi koji su u mliječnoj masti zastupljeni u manjim udjelima u velikoj mjeri utječu na vrijeme nukleacije, brzinu kristalizacije i brzinu *sivljenja* površine čokolade. Utjecaj mliječne masti ovisi o njenoj vrsti te o polarnim lipidima u mliječnoj masti. Utvrđeno je da je sivljenje mliječne čokolade u izravnoj vezi s udjelom slobodnih masnih kiselina, diacilglicerola i monoacilglicerola (Tietz i sur., 2000; Toro-Vazquez i sur., 2005; Rousseau, 2006; Ransom-Painter, 1997). Za sivljenje čokolade koje se javlja tijekom skladištenja karakterističan je rast malih kristala na površini i unutar proizvoda nakon određenog perioda (Hamond i sur. 2006; Timms, 2003). Uslijed oscilacija temperature tijekom skladištenja, bile one i vrlo male, u čokoladi dolazi do promjena na kristalima masti pri čemu nastaju novi polimorfni oblici. Kada temperatura poraste dovoljno visoko (iznad 32 °C), kakaov maslac se djelomično tali. Hlađenjem rastaljeni kakaov maslac nekontrolirano kristalizira u nestabilne polimorfne oblike zbog nedostatka jezgri stabilnih oblika, tako da i najmanje temperaturne oscilacije ubrzavaju pojavu sivljenja (Fong, 2004).

Za dužu stabilnost čokolada se treba skladištiti pri temperaturi od 15 do 18 °C i relativnoj vlažnosti zraka do 60 %. Pri višim temperaturama odvijaju se procesi polimornog prijelaza kakaovog maslaca i ubrzava se proces sivljenja.

Na adsorpciju vode u proizvod i šećerno sivljenje tijekom skladištenja utječu struktura čokolade i prisutnost hidrofilnih čestica koje vežu vodu. Imajući u vidu neke dosadašnje spoznaje o mogućnostima sprječavanja pojave šećernog sivljenja, može se konstatirati da ukoliko se proizvodi čuvaju pri relativnoj vlažnosti zraka do 60 %, do sivljenja neće doći tijekom 3 do 4 mjeseca pri temperaturi 17 °C, 5 do 6 mjeseci pri temperaturi 2 – 4 °C te više od 12 mjeseci pri temperaturi -18 °C (Timms, 2003).

Cilj ovoga istraživanja je bio utvrditi utjecaj tipa mlijeka u prahu na stabilnost prema sivljenju čokolada pri različitim uvjetima čuvanja (temperatura i vlažnost zraka) te utvrditi moguće mehanizme sivljenja čokolada analizom sive mase izlučene na površini proizvoda.

## **Materijal i metode**

### *Priprema uzoraka*

Čokolade su proizvedene standardnim postupkom proizvodnje čokoladnih masa u Tvornici konditorskih proizvoda „Zvečevo“, te upločene na automatskoj liniji Cavemil 600 (Carle and Montanari, Italija). U svrhu istraživanja priređeno je pet vrsta mliječne čokolade koje su se razlikovale prema porijeklu mliječne komponente. Svaki od uzoraka sadržavao je 50 % šećera, 30 % kakovog maslaca te 4,40 % mliječne masti. Uzorak MC-1 je sadržavao punomasno mlijeko u prahu proizvedeno sušenjem raspršivanjem (26 % mliječne masti, proizvođač Zvečevo, Požega, Hrvatska) i obrano mlijeko u prahu (1 % mliječne masti, proizvođač, Laktopol Sp.z.o.o. Warszawie, Poljska); uzorak MC-2 je sadržavao punomasno mlijeko u prahu proizvedeno sušenjem raspršivanjem (26 % mliječne masti, proizvođač, Laktopol Sp.z.o.o. Warszawie, Poljska) i obrano mlijeko u prahu (1 % mliječne masti, proizvođač, Laktopol Sp.z.o.o. Warszawie, Poljska); uzorak MC-3 je sadržavao punomasno mlijeko u prahu proizvedeno sušenjem na valjcima (26 % mliječne masti, proizvođač Zvečevo, Požega, Hrvatska) i obrano mlijeko u prahu (1 % mliječne masti, proizvođač, Laktopol Sp.z.o.o. Warszawie, Poljska); uzorak MC-4 je sadržavao karamelizirano punomasno mlijeko u prahu proizvedeno sušenjem na valjcima (26 % mliječne masti, proizvođač Zvečevo, Požega, Hrvatska) i obrano mlijeko u prahu (1 % mliječne masti, proizvođač, Laktopol Sp.z.o.o. Warszawie, Poljska); uzorak MC-5 je sadržavao karamelizirano punomasno mlijeko u prahu proizvedeno sušenjem na valjcima (26 % mliječne masti, proizvođač Hochdorf Swiss Milk AG, Hochdorf, Švicarska) i obrano mlijeko u prahu (1 % mliječne masti, proizvođač, Laktopol Sp.z.o.o. Warszawie, Poljska).

### *Tehnološki parametri pri upločavanju uzoraka*

Temperatura čokoladne mase (prije izlijevanja u kalupe) je bila 30 - 30,5 °C; temperatura kalupa 29 °C; temperatura hladnjaka 5 °C; temperatura upločene čokolade 18 - 20 °C i temperatura radnog prostora za pakiranje čokolade 21 - 24 °C.

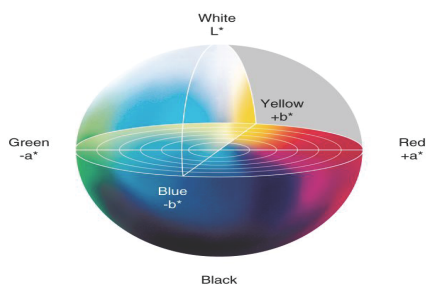
### *Čuvanje uzoraka*

Proizvedene čokolade čuvane su otvorene tijekom 55 dana u rashladnom inkubatoru s kontrolom vlage (Climacell, Medical Intertrade) u kontroliranim uvjetima: 12 sati pri 20 °C te 12 sati pri 29 °C pri relativnoj vlažnosti ispod 50%; 12 sati pri 20 °C te 12 sati pri 29 °C pri relativnoj vlažnosti 65 %; 12 sati pri 20 °C te 12 sati pri 29 °C pri relativnoj vlažnosti 75 %.

Mjerenje boje gornje površine uzoraka provedeno je odmah po pripravi uzoraka te svakih 10 dana, a posljednje mjerenje obavljeno je 55. dan. Mjerenje boje čokolade provedeno je primjenom tristimulusnog kromametra Conica Minolta CR-600.

### *Mjerenje boje površine čokolade i obrada rezultata*

Kromametar Conica Minolta CR-600 mjeri reflektiranu svjetlost s površine predmeta. Predmet se postavlja na otvor mjerne glave određenog promjera. U otvoru se nalazi ksenonska lučna svjetiljka koja pulsiranjem svjetlost baca okomito na površinu predmeta. Svjetlost se reflektira, a takvu svjetlost mjeri šest jako osjetljivih silikonskih fotoćelija. Podatke zapisuje računalo i izražava ih u pet različitih sustava (X,Y,Z; Yxy; Lab; Hunter Lab). Lab sustav daje približne vrijednosti kao i ljudsko oko te je stoga i korišten u ovome radu, a dobiveni parametri boje su  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$ .  $L^*$  vrijednosti kreću se od 0 do 100 te daju ocjenu je li nešto tamno ili svijetlo. Ukoliko je  $L^*=0$ , predmet je crn, a ako je  $L^*=100$ , onda je bijel.  $a^*$  vrijednost može biti pozitivna ili negativna. Pozitivne vrijednosti ukazuju na crvenu, a negativne na zelenu boju.  $b^*$  vrijednost također može biti pozitivna ili negativna. Ako je vrijednost pozitivna, rezultat je žuta boja, a ako je negativna, plava (Bricknell i sur., 1998).



**Slika 1.** Prikaz očitavanja boje u Lab sustavu  
**Fig. 1.** Display readings color in the Lab color system



Na osnovi izmjerenih vrijednosti (10 za svaki uzorak) izračunati su indeks izbjeljivanja (WI) i vrijednost ukupne promjene boje ( $\Delta E$ ) prema slijedećim izrazima (Tietz i sur., 2000):

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

### *Određivanje termofizikalnih svojstava*

Za mjerenje termofizikalnih svojstava uzeti su uzorci čokolada nakon 55 dana čuvanja, a koji su prethodno korišteni za mjerenje promjene boje te uzorci čuvani pri sobnoj temperaturi („0<sup>o</sup> uzorak“). S površine čokolade laganim struganjem je odstranjen površinski sloj koji je tijekom čuvanja promijenio boju. Upotrijebljene su odvage uzoraka 10 do 20 mg, a uzorci su vagani u standardnu aluminijsku posudu (40  $\mu$ L).

Posudica s uzorkom nakon vaganja hermetički je zatvorena, a zatim je provedeno mjerenje termofizikalnih svojstava.

Uzorci su bili podvrgnuti sljedećem temperaturnom programu: izotermno na 50 °C, 1 minuta; hlađenje od 50 °C do 0 °C, brzina hlađenja 10 °C/min.; izotermno na 0 °C, 1 minuta; zagrijavanje od 0 °C do 200 °C, brzina zagrijavanja 10 °C/min.

Korišten je kalorimetar Mettler-Toledo DSC model 822<sup>e</sup>, a mjerenja su provedena u atmosferi dušika čistoće 5.0 (Linde). U radu je korištena totalna kalibracija n-oktan/In, dok je kalibracija toplinskog toka napravljena sa indijem (In), te opcija hlađenja sa tekućim dušikom (kontejner od 100 L, Messer, Frankfurt).

### *Obrada rezultata DMK mjerenja*

DMK parametri: promjena entalpije ( $\Delta H$ ), temperatura početka procesa ( $T_o$ ), temperatura vrha krivulje ( $T_p$ ) i temperatura završetka ( $T_e$ ) su dobiveni iz DMK egzotermne krivulje pomoću «STARe» softvera.

## **Rezultati i rasprava**

Promjena boje površine proizvoda koji sadrže čokoladnu masu (čokolada, proizvodi presvučeni čokoladom, deserti, ...) jedan je od najvećih problema konditorske industrije (Aguilera i sur., 2004; Ghosh i sur. 2002; Briones i sur., 2005) pa se istraživanju ove pojave poklanja značajna pozornost. Iako je problem prisutan već dugo, još uvijek se istražuju mehanizmi te mogućnosti sprječavanja ove pojave. U ovome radu praćena je pojava sivljenja površine priređenih uzoraka čokolada, primjenom tristimulusnog kromametra, pri

sljedećim uvjetima čuvanja uzoraka: 12 sati pri 20 °C, zatim 12 sati pri 29 °C (svaki 10. dan tijekom 55 dana), pri tri različite vlažnosti zraka u prostoru u kojima su uzorci čuvani (50 %, 65 % i 75 %).

Na osnovi rezultata istraživanja može se konstatirati da su pojedine vrste mlijeka u prahu te vlažnost prostora u kojima su uzorci čuvani imali različit utjecaj na sivljenje površine ispitivanih čokolada. Pri tome su promjene kod pojedinih uzoraka, prije svega onih koji su čuvani u prostoru koji je sadržavao 75 % vlage u zraku, toliko uznapredovale da su pored pojave bijele prevlake na površini proizvoda dovele i do promjene teksture čokolade koja je u unutrašnjosti postala krta i „suha“.

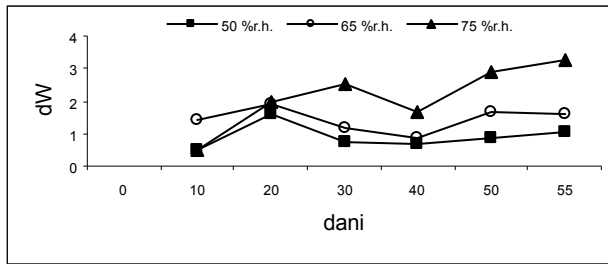
Iz rezultata prikazanih u Tablici 1 vidljivo je da su uzorci mliječnih čokolada tijekom vremena čuvanja mijenjali boju. Čokolade koje su sadržavale mlijeko u prahu sušeno raspršivanjem intenzivno su posivile nakon 20 dana u prostoru sa 65 % vlage.

Iz nekih dosadašnjih istraživanja (Liang i sur., 2004; Momura i sur., 1988; Schmelzer i sur., 2001; Keogh i sur., 2004) može se zaključiti da mliječna mast djeluje kao inhibitor sivljenja. Navedena tvrdnja potvrđena je i u ovom istraživanju ako se u obzir uzmu uzorci MC-1 i MC-3, prije svega pri udjelu vlage u prostoru od 65 %. Uzorak MC-3 je sadržavao mlijeko u prahu sušeno na valjcima što kao posljedicu ima veći udio slobodne masti koja kao takva više utječe na pojedine parametre kvalitete, pa tako i na inhibiciju sivljenja. Kao posljedica toga, vrijednost  $\Delta WI$  kod uzorka MC-3, nakon 55 dana i pri vlažnosti 65 % iznosila je 1,37 (Slika 4), a kod uzorka MC-1 (sadržavao mlijeko u prahu sušeno raspršivanjem) 2,81 (Slika 2). Pri vlažnosti zraka 75 % oba uzorka su se ponašala slično (intenzivno sivljenje je obuhvatilo cijelu površinu proizvoda). Navedena pojava je vjerojatno posljedica upijanja vode iz zraka koja se vezala za proteine i ugljikohidrate (šećere) te dovela do otapanja šećera i stvaranja putova za izlazak masti na površinu. Promjene koje su zapažene pri vlažnosti zraka 50 % kod oba uzorka su takvog intenziteta da ih prosječan konzument proizvoda ne bi okarakterizirao kao negativne, a nisu dovele ni do promjene drugih svojstava proizvoda. Uzorci mliječne čokolade MC-4 i MC-5 pripremljeni su korištenjem dva tipa (različiti proizvođači) karameliziranog mlijeka sušenog na valjcima. Iz rezultata prikazanih Slikama 5 i 6 vidljivo je da su značajnije promjene boje površine zamijećene kod uzorka MC-4 50-ti dan pri 75 % vlage, a kod uzorka MC-5 20-ti dan. Budući da je udio sastojaka identičan, razlika je vjerojatno posljedica različitih svojstava karameliziranoga mlijeka.

**Tablica 1.** Utjecaj vlažnosti zraka na ukupnu promjenu boje ( $\Delta E$ ) površine uzoraka mliječnih čokolada čuvanih u temperaturnom režimu 20 °C/12 h – 29 °C/12 h

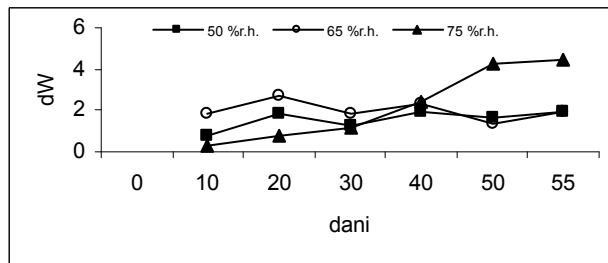
**Table 1.** Influence of humidity on the overall color change ( $\Delta E$ ) surface samples of milk chocolate at temperature regime 20 °C/12 h - 29 °C/12 h

dan	$\Delta E$ , r.h. >50% r.h		MC-3	MC-4	MC-5
	MC-1	MC-2			
0					
10	0,76	1,29	1,10	1,02	1,05
20	1,65	1,96	2,00	1,80	2,42
30	1,23	1,48	1,66	1,62	1,79
40	1,17	2,03	2,26	2,27	2,24
50	1,36	1,82	1,89	1,65	1,55
55	1,56	2,05	2,23	2,13	2,00
	$\Delta E$ , r.h. 65% r.h		MC-3	MC-4	MC-5
dan	MC-1	MC-2			
0					
10	1,76	2,31	2,00	1,91	3,33
20	1,94	2,74	3,00	3,03	3,06
30	1,29	2,02	1,84	1,16	2,69
40	1,28	2,41	1,30	2,69	1,65
50	1,78	1,72	1,15	2,23	2,99
55	1,81	2,14	1,65	1,02	3,53
	$\Delta E$ , r.h. 75% r.h		MC-3	MC-4	MC-5
dan	MC-1	MC-2			
0					
10	2,11	2,10	1,37	0,81	1,78
20	2,63	2,83	1,79	2,80	4,44
30	3,36	3,02	2,08	3,07	4,58
40	2,77	3,43	2,43	2,86	5,49
50	3,53	4,72	2,18	4,76	6,56
55	3,73	4,97	2,27	5,02	5,37



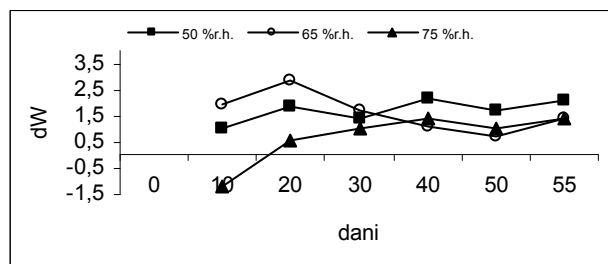
**Slika 2.** Izbjeljivanje površine mliječne čokolade, uzorak MC-1, prikazano kao promjena vrijednosti indeksa izbjeljivanja (mjereno kolorimetrijski), ovisno o vlažnosti zraka tijekom skladištenja. Uzorci su čuvani tijekom 55 dana u temperaturnom režimu: 12 sati pri 20 °C, 12 sati pri 29 °C

**Fig. 2.** Whitening surface of milk chocolate, sample MC-1, showing a change whitening index (measured colorimetrically), depending on humidity during storage. Samples were kept during 55 days in the temperature regime of 12 hours at 20 °C, 12 h at 29 °C



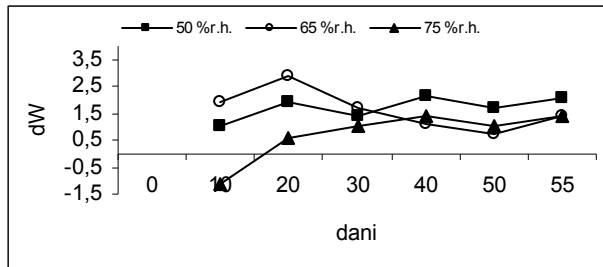
**Slika 3.** Izbjeljivanje površine mliječne čokolade, uzorak MC-2, prikazano kao promjena vrijednosti indeksa izbjeljivanja (mjereno kolorimetrijski), ovisno o vlažnosti zraka tijekom skladištenja. Uzorci su čuvani tijekom 55 dana u temperaturnom režimu: 12 sati pri 20 °C, 12 sati pri 29 °C

**Fig. 3.** Whitening surface of milk chocolate, sample MC-2, showing a change whitening index (measured colorimetrically), depending on humidity during storage. Samples were kept during 55 days in the temperature regime of 12 hours at 20 °C, 12 h at 29 °C



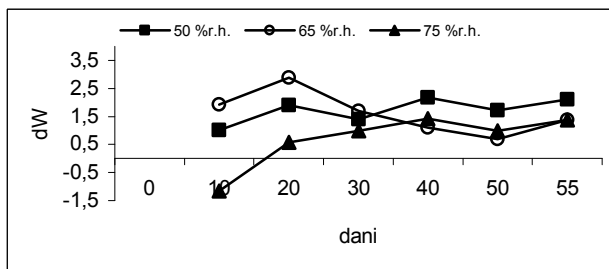
**Slika 4.** Izbjeljivanje površine mliječne čokolade, uzorak MC-3, prikazano kao promjena vrijednosti indeksa izbjeljivanja (mjereno kolorimetrijski), ovisno o vlažnosti zraka tijekom skladištenja. Uzorci su čuvani tijekom 55 dana u temperaturnom režimu: 12 sati pri 20 °C, 12 sati pri 29 °C

**Fig. 4.** Whitening surface of milk chocolate, sample MC-3, showing a change whitening index (measured colorimetrically), depending on humidity during storage. Samples were kept during 55 days in the temperature regime of 12 hours at 20 °C, 12 h at 29 °C



**Slika 5.** Izbjeljivanje površine mliječne čokolade, uzorak MC-4, prikazano kao promjena vrijednosti indeksa izbjeljivanja (mjereno kolorimetrijski), ovisno o vlažnosti zraka tijekom skladištenja. Uzorci su čuvani tijekom 55 dana u temperaturnom režimu: 12 sati pri 20 °C, 12 sati pri 29 °C

**Fig. 5.** Whitening surface of milk chocolate, sample MC-2, showing a change whitening index (measured colorimetrically), depending on humidity during storage. Samples were kept during 55 days in the temperature regime of 12 hours at 20 °C, 12 h at 29 °C

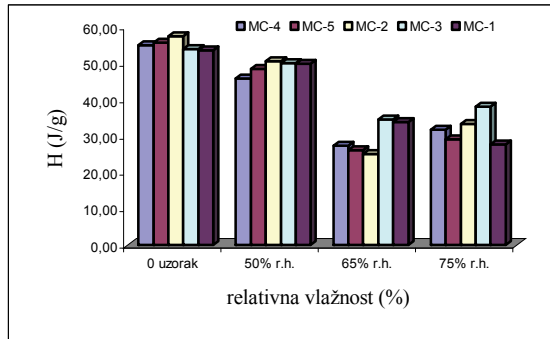


**Slika 6.** Izbjeljivanje površine mliječne čokolade, uzorak MC-5, prikazano kao promjena vrijednosti indeksa izbjeljivanja (mjereno kolorimetrijski), ovisno o vlažnosti zraka tijekom skladištenja. Uzorci su čuvani tijekom 55 dana u temperaturnom režimu: 12 sati pri 20 °C, 12 sati pri 29 °C

**Fig. 6.** Whitening surface of milk chocolate, sample MC-5, showing a change whitening index (measured colorimetrically), depending on humidity during storage. Samples were kept during 55 days in the temperature regime of 12 hours at 20 °C, 12 h at 29 °C

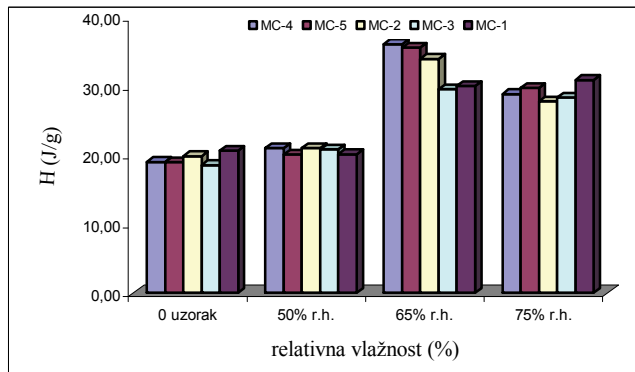
Pomoću diferencijalnog motridbenog kalorimetra (DMK) obavljena je analiza površine uzoraka čokolade prije skladištenja (kontrolni uzorak) te nakon skladištenja pri sljedećim uvjetima: relativna vlažnost prostora 50, 65 i 75 %, pri temperaturi 20 °C u trajanju od 12 sati te potom 12 sati pri 29 °C, tijekom 55 dana. DMK analizom dobiven je relativan sadržaj i omjer *masti* (kakaov maslac i ostale masti) i saharoze na površini čokolada. Relativan sadržaj i omjer masti i saharoze na površini ispitivanih uzoraka čokolade proporcionalan je entalpiji taljenja navedenih sastojaka.

Na Slikama 7 i 8 prikazane su entalpije taljenja saharoze i masti dobivene DMK analizom površina čokolada.



**Slika 7.** Entalpije taljenja saharoze dobivene DMK analizom površinskog sloja uzoraka mliječnih čokolada skladištenih pri različitim relativnim vlažnostima zraka i temperaturnom režimu 20 °C tijekom 12 sati te narednih 12 sati pri 29 °C, tijekom 55 dana

**Fig. 7.** Melting enthalpy of sucrose, DMK analysis of milk chocolate samples stored at different relative humidity and temperature regime 20° C during the next 12 hours and 12 hours at 29° C for 55 days



**Slika 8.** Entalpije taljenja kakaovog maslaca dobivene DMK analizom površinskog sloja uzoraka mliječnih čokolada skladištenih pri različitim relativnim vlažnostima zraka i temperaturnom režimu 20 °C tijekom 12 sati te narednih 12 sati pri 29 °C, tijekom 55 dana.

**Fig. 8.** Melting enthalpy of cocoa butter sucrose, DMK analysis of milk chocolate samples stored at different relative humidity and temperature regime 20° C during the next 12 hours and 12 hours at 29° C for 55 days

Iz rezultata je vidljivo da je kod svih uzoraka tijekom skladištenja pri povišenoj relativnoj vlažnosti (65 i 75 %) došlo do promjene u sastavu površinskog sloja koja se očitovala sniženjem udjela saharoze i povećanjem udjela masti. S druge strane, fluktuacija temperature tijekom skladištenja nije uzrokovala značajne promjene u sastavu površine čokolada pri relativnoj vlažnosti od 50 %. Kod

uzoraka čokolade MC-4, MC-5, MC-2, MC-3, MC-1 je tijekom skladištenja pri povišenoj relativnoj vlažnosti došlo do sniženja udjela saharoze, a porasta udjela masti na površini. Među navedenim uzorcima, najmanje promjene sastava površine čokolade bile su kod uzoraka MC-3 i MC-1 pri 65 % r.h. te uzoraka MC-3 i MC-2 pri 75 % r.h. Iz rezultata je vidljivo da su uzorci MC-4 i MC-5 za koje je zajedničko da su sadržavali karamelizirano mlijeko u prahu, imali nešto izraženiju migraciju masti ka površini.

## **Zaključak**

Pojedini tipovi mlijeka u prahu te udio vlage u zraku prostora u kojima su uzorci čuvani imali su znakovit utjecaj na sivljenje površine ispitivanih čokolada. Pri tome su promjene kod pojedinih uzoraka, prije svega onih koji su čuvani u prostoru koji je sadržavao 75 % vlage u zraku toliko uznapredovale da su pored pojave bijele prevlake na površini proizvoda dovele i do promjene teksture čokolade koja je u unutrašnjosti postala krta i „suha“. Čokolade koje su sadržavale mlijeko u prahu sušeno na valjcima bile su otpornije na sivljenje zbog činjenice da mlijeko sušeno na valjcima sadrži viši udio slobodne mliječne masti koja je inhibitor sivljenja. Uzorci čokolada pripremljeni uz dodatak karameliziranog mlijeka pokazali su dobru stabilnost, a do značajnijih promjena došlo je tek pri vlažnosti zraka od 75 % i to najranije tek polovinom eksperimenta. Dodatak mlijeka u prahu sušenog raspršivanjem u proizvodnji čokolade doveo je do intenzivnijeg sivljenja površine čokolade. Razlog tome je njegova veća higroskopnost u odnosu na mlijeko u prahu sušeno na valjcima. Na osnovi rezultata dobivenih pomoću diferencijalnog motridbenog kalorimetra izvedeni su zaključci bitni za objašnjenje mehanizama izlaska masti na površinu čokolade. Na temelju analize sivog sloja sa površine posivljene čokolade ustanovljeno je da se tijekom vremena (55 dana), ovisno o vlažnosti zraka u prostoru u kojem su uzorci čuvani, mijenjao sastav sivog sloja. Najmanje promjene sastava desile su se pri čuvanju uzoraka pri vlažnosti zraka od 50 %. Pri višim vlažnostima zraka (65 i 75 %) došlo je do značajnije promjene sastava sivog sloja u kojem se povećavao udio masti, a smanjivao udio šećera. Iz dobivenih rezultata se može zaključiti da uslijed povećanja udjela vlage u zraku dolazi do otapanja šećera u površinskim slojevima čokolade pri čemu nastaju „pore“ koje omogućuju izlazak masti na površinu, a što je pojačano fluktuacijama temperature. Povećanje udjela masti u sivom sloju na površini posivljene čokolade ovisilo je o sastavu čokolade na isti način kao i kod praćenja promjene boje primjenom tristimulusnog kromametra. Naime, slobodna mliječna mast je utjecala na usporavanje migracije, odnosno uzorak koji je sadržavao mlijeko sušeno na valjcima imao je niži udio masti na površini proizvoda.

## Literatura

- Aguilera, J.M., Michel, M., Mayor, G. (2004): Fat migration in chocolate: diffusion or capillary flow in a particulate solid?- a hypothesis paper, *J. Food Sci.* 69, 167-174.
- Ali, A., Selamat, J., Che Man, Y.B., Suria, A.M.(2001): Effect of storage temperature on texture, polymorphic structure, bloom formation and sensory attributes of filled dark chocolate, *Food Chem.* 72, 491-497.
- Bricknell, J. i Hartell, R.W.(1998): Relation of fat bloom in chocolate to polymorphic transition of cocoa butter, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75, 1609-1615.
- Brones, V., Aguilera, J.M.(2005): Image analysis of changes in surface color of chocolate, *Food Research International* 38, 87-94.
- Fong, E.P.(2004): Physico – chemical characteristics and sensory evaluation of milk chocolate and dark chocolate during storage. <http://www.ums.edu.my/ssmp/echocolate.htm> (21.4.2004.)
- Fryer, P., Pinschower, K.(2000): The materials science of chocolate. [www.mrs.org/publications/bulletin](http://www.mrs.org/publications/bulletin) (15. 12. 2000.)
- Ghosh, V., Ziegler, G.R., Anantheswaran, R.C.(2002): Fat, Moisture and Ethanol Migration through Chocolates and Confectionary Coatings, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 42, 583-626.
- Hamond, E., Gedney, S.(2006): Fat Bloom. [www.britanniafood.com](http://www.britanniafood.com) (17.03.2006.)
- Keogh, K., Murray, C. Kelly, J., O’ Kennedy, B.(2004): Effects of the particle size of spray – dried milk powder on some properties of chocolate, *INRA, EDP Sciences* 84, 375-384.
- Kinta, Y., Hatta, T.: Composition and structure of fat bloom in untempered chocolate, *J. Food Sci.* 70, 450-452, 2005.
- Liang, B., Hartel, R.W. (2004): Effects of Milk Powders in Milk Chocolate, *J. Dairy Sci.* 87, 20-31, 2004.
- Loisel, C., Lecq, G. , Ponchel, G., Keller, G. Ollivon, M.(1997): Fat bloom and chocolate structure studied by mercury porosimetry, *J. Food. Sci.* 62, 781-788.
- Lonchamp, P. i Hartel, R.W. (2006): Surface bloom on improperly tempered chocolate, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108, 159-168.
- Momura, J. i sur.(1988): Fat blooming inhibitor, *Patent Number.* 4,726,959.
- Ransom – Painter, K.L., Willims, S.D., Hartel, R.W.: Incorporation of Milk Fat and Milk Fat Fractions into Compound Coatings Made from Palm Kernel Oil, *J. Dairy Sci.* 80, 2237 – 2248, 1997.
- Rousseau, D. (2006): On the porous mesostructure of milk chocolate viewed with atomic force microscopy, *Lebensm. Wiss. u. Technolo.* 39, 852 – 860.
- Seguine, E (2001): Diagnosing Chocolate Bloom, *The Manufacturing confectioner*, 45 – 50.
- Smith, W.K. , Cain, W.F., Talbot, G. (2007): Effect of nut oil migration on polymorphic transformation in a model system, *Food Chem.* 102, 656 – 663.
- Schmelzer, J.M., Hartel, R.W. (2001): Interactions of milk fat and milk fat fractions with confectionary fats, *J. Dairy Sci.* 84, 332 –441.
- Tietz, R.A. i Hartel, R.W. (1998): Relation of Fat Bloom in Chocolate to Polymorphic Transition of Cocoa Butter, *J. Am Oil Chem. Soc.* 75, 1609-1615.



- Tietz, R.A. i Hartel, R.W. (2000): Effects of minor lipids on crystallization of milk fat-cacao butter blends and bloom formation in chocolate, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77, 763-771.
- Timms, R.E. (2003): Confectionery fats handbook. Oily lipid library and Lipid Technology.
- Toro-Vazquez, J.F., Rangel-Vargas, E., Dibildox-Alvarado, E., Charo-Alonso, M.A. (2005): Crystallization of cocoa butter with and without polar lipids evaluated by rheometry, calorimetry and polarized light microscopy, *Eur. J. Lipid Sci Technol.* 107, 641 – 655.

## **Influence of milk powder and storage conditions on stability of chocolates**

S. Škrabal<sup>1</sup>, D. Šubarić<sup>2</sup>, B. Miličević<sup>1</sup>, Đ. Ačkar<sup>2</sup>,  
J. Babić<sup>2</sup>, R. Miličević<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Zvečevo dd, Kralja Zvonimira 1, 34000 Požega, Croatia

<sup>2</sup>University of Josip Juraj Strossmayer in Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, 31000, Osijek, Croatia

<sup>3</sup>University College of Applied Sciences in Safety, I. Lučića 5, 10000 Zagreb, Croatia

### **Summary**

One of the most significant problems in confectionery industry is development of fat bloom which results in gray appearance and crumbly structure of chocolate and chocolate products. Although fat bloom has been studied extensively for many years, its actual mechanisms are not completely understood due to complexity of systems and interactions. Influence of different milk powder types on fat bloom of chocolate was investigated in this research. For this purpose, milk chocolates with spray dried and skimmed milk powder were prepared. To induce development of bloom, chocolate samples were exposed to temperature cycling between 20 and 29 °C at 12 hr intervals at 50, 60 and 75 % r. h., respectively during 55 days. Color changes were monitored by tristimulus chromameter and changes in grey layer composition were monitored by DSC. Results showed that type of milk powder and storage conditions had significant influence on fat bloom, which is especially pronounced at higher humidities, where hygroscopy caused additional blooming. Results of DSC measurements can be used in revealing of fat blooming.

*Keywords:* milk chocolate, fat bloom, DSC, milk powder