

Utjecaj količine kuglica na svojstva tamnih i mliječnih čokolada proizvedenih u kugličnom mlinu

Jurić, 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:109:260648>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-24**

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 Jurić

**UTJECAJ KOLIČINE KUGLICA NA SVOJSTVA TAMNIH I MLIJEČNIH
ČOKOLADA PROIZVEDENIH U KUGLIČNOM MLINU**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan, 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 VIII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2018./2019. održanoj 30. svibnja 2019.

Mentor: izv. prof. dr. sc. *Đurđica Ačkar*

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

Utjecaj količine kuglica na svojstva tamnih i mliječnih čokolada proizvedenih u kugličnom mlinu

Ivana Jurić, 0113137944

Sažetak: Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj količine kuglica na svojstva tamnih i mliječnih čokolada. Postupak proizvodnje čokolade bio je proveden u laboratorijskom kugličnom mlinu uz primjenu sljedećih uvjeta: temperatura kupelji 55 °C; vrijeme miješanja 3 h; brzina okretaja 60 o/min. Proizvedene su tamne čokolade s 2, 2,5 i 3 kg, te mliječne čokolade s 2, 3 i 4 kg kuglica. Masa čokolade bila je konstantna. Nakon miješanja u kugličnom mlinu čokolade su temperirane, upločene i nakon hlađenja dobivenim čokoladama određeni su sljedeći parametri: boja (nakon hlađenja, 24 h, 48 h i tjedan dana), tvrdoća, veličina čestica i viskoznost. Rezultati su pokazali kako je ukupna promjena boje tjedan dana nakon izrade uzoraka veća kod tamnih nego kod mliječnih čokolada. Tamna čokolada miješana s 2 kg kuglica je imala najveću ukupnu promjenu boje. Tvrdoća se kod tamnih čokolada smanjila smanjenjem količine kuglica, a kod mliječnih čokolada tvrdoća se povećala smanjenjem količine kuglica. Tamna čokolada miješana s 3 kg kuglica imala je najveću tvrdoću. Ista čokolada imala je najveću volumnu distribuciju čestica, tj. najveći udio čestica jednake veličine. Plastična viskoznost tamnih i mliječnih čokolada povećala se povećanjem, a granica tečenja smanjenjem količine kuglica.

Ključne riječi: čokolada, kuglični mlin, količina kuglica, boja, veličina čestica, viskoznost

Rad sadrži: 48 stranica
 21 slika
 4 tablice
 0 priloga
 42 literaturne reference

Jezik izvornika: Hrvatski

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

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

Datum obrane: 28. rujan 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

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technology
Subdepartment of Carbohydrate Technology
Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Food engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Technology of Confectionery and Related Products

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

Mentor: *Đurđica Ačkar*, PhD, associate prof.

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

Effect of the Amount of Balls on the Properties of Dark and Milk Chocolate Produced in a Ball Mill

Ivana Jurić, 0113137944

Summary: The aim of this study was to investigate the effect of the amount of the balls on the properties of dark and milk chocolates. The production of chocolate was carried out in a laboratory ball mill under the following conditions: the bath temperature 55 °C; mixing time 3 hours; with the speed of 60 rpm. Dark chocolates with 2, 2.5, and 3 kilograms of balls, and milk chocolates with 2, 3, and 4 kilograms of balls were produced, with the mass of chocolate being constant. After mixing in the ball mill chocolates were tempered, moulded and after the cooling, the following parameters were determined: colour (immediately after cooling, after 24 hours, 48 hours and one week), hardness, particle size and viscosity. According to the results, the total colour change one week after sample production was greater in dark than milk chocolates. Dark chocolate mixed with 2 kg of balls was the chocolate with the greater total colour change. Hardness of dark chocolates decreased by decreasing the amount of balls, and in milk chocolates the hardness increased by decreasing the amount of balls. Dark chocolate mixed with 3 kg balls had the highest hardness. The same chocolate had the highest volume distribution of particles, i.e. the largest proportion of particles of equal size. The plastic viscosity of dark and milk chocolates increased with increasing, and the yield stress with decreasing amount of balls.

Key words: chocolate, ball mill, amount of balls, colour, particle size, viscosity

Thesis contains: 48 pages
21 figures
4 tables
0 supplements
42 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

Defense date: September 28, 2020

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

Hvala mentorici izv. prof. dr. sc. Đurđici Ačkar i veliko hvala suradnici Veroniki Barišić na uloženom vremenu i trudu tijekom izrade ovoga rada.

Hvala mojim roditeljima i mojoj braći koji su mi omogućili školovanje, vjerovali u mene i bili mi podrška svih ovih godina.

Hvala svim prijateljima, kolegama, i poznanicima koji su mi pomagali i uljepšavali studentske dane.

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	8
2.2.3. Mliječne sirovine	10
2.2.4. Zamjenske masti	12
2.2.5. Emulgatori	13
2.2.6. Arome	16
2.3. TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE ČOKOLADE	17
2.4. REOLOŠKA SVOJSTVA ČOKOLADE	25
2.4.1. Reologija i podjela tekućina.....	25
2.4.2. Reološka svojstva čokolade	27
3. EKSPERIMENTALNI DIO	29
3.1. ZADATAK	30
3.2. MATERIJALI	30
3.3. METODE	30
3.3.1. Proizvodnja čokolade.....	30
3.3.2. Određivanje boje uzoraka čokolade	31
3.3.3. Određivanje viskoznosti	32
3.3.4. Određivanje teksture.....	33
3.3.5. Određivanje veličine čestica	33
4. REZULTATI I RASPRAVA	35
4.1. BOJA TAMNIH I MLIJEČNIH ČOKOLADA	36
4.2. TEKSTURA TAMNIH I MLIJEČNIH ČOKOLADA	38
4.3. VELIČINA ČESTICA TAMNIH I MLIJEČNIH ČOKOLADA	39
4.4. CASSON-OVA PLASTIČNA VISKOZNOST I GRANICA TEČENJA	40
5. ZAKLJUČCI	43
6. LITERATURA	45

Popis oznaka, kratica i simbola

PTF	Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
CBE's	kakao maslac ekvivalenti (engl. <i>cocoa butter equivalents</i>)
CBI's	kakao maslac poboljšivači (engl. <i>cocoa butter improvers</i>)
CBR's	zamjene za kakaov maslac (engl. <i>cocoa butter replacers</i>)
CBS's	kakao maslac nadomjesci (engl. <i>cocoa butter substitutes</i>)
o/min	broj okretaja u minuti
WI	indeks bjeline (engl. <i>whiteness index</i>)
ΔE	ukupna promjena boje

1. UVOD

Čokolada je proizvod koji vole ljudi svih generacija, uvelike se konzumira u cijelom svijetu i proučava se dugi niz godina. Složena je suspenzija od oko 70 % čvrstih čestica (šećer i kakao) raspršenih u kontinuiranoj masnoj fazi. Na sobnoj temperaturi (oko 25 °C) je u krutom stanju, a topi se na oralnoj temperaturi (37 °C) stvarajući glatku suspenziju čvrstih čestica u kakaovom maslacu. Postoje različite vrste čokolade koje se razlikuju po sastavu krute tvari kakaa, mliječne masti i kakaovog maslaca, stoga i krajnji proizvodi imaju različite sastave ugljikohidrata, masti i bjelančevina (Ostrowska-Ligęza i sur., 2019).

Reološka svojstva čokolade i proizvoda sličnih čokoladi određena su udjelom sastojaka, udjelom masti, izborom emulgatora, uvjetima proizvodnje, temperaturom, raspodjelom veličine krutih čestica i načinom pakiranja čestica (Pajin i sur., 2013).

Zbog konstantne potrebe zadovoljavanja potreba i želja potrošača tijekom konzumacije čokolade, konditorska industrija uvodi nove tehnologije u proizvodnju kako bi se dobila kvalitetna čokolada čiji proces proizvodnje neće povećati troškove, a krajnji proizvod će biti jednako senzorski privlačan za potrošače.

Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj količine kuglica na svojstva tamnih i mliječnih čokolada proizvedenih u kugličnom mlinu. Nakon procesa miješanja u kugličnom mlinu čokolade su temperirane, upločene i nakon hlađenja dobivenim čokoladama određeni su sljedeći parametri: boja, tvrdoća, veličina čestica i viskoznost.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ČOKOLADA

Čokolada je dvofazni reološki sustav. Čvrsta faza, koja se sastoji od nemasnih čestica kaka, šećera i mlijeka, umotana je u masnu fazu - kakaov maslac. Fizička, termička, teksturalna i organoleptička svojstva čokolade ovise o sastavu sastojaka, procesu proizvodnje i pravilno provedenoj fazi prekrystalizacije (Zarić i sur., 2015). Kao homogeni proizvod dobiven posebnim tehnološkim postupkom, čokolada, prema Pravilniku o kakau i čokoladnim proizvodima mora sadržavati najmanje 35 % ukupne suhe tvari kakaovih dijelova, uključujući najmanje 18 % kakaovog maslaca i najmanje 14 % bezmasne suhe tvari kakaovih dijelova (MPŠVG, 2005).

Tehnološki postupak proizvodnje čokolade uključuje obradu šećera, i to najviše 65 % ukupnih šećera računato na suhu tvar proizvoda, s dijelovima kakaovog zrna. Kakaovo zrno zapravo je osnovna sirovina za proizvodnju čokolade, a njegovi su dijelovi: kakaova masa, kakaov maslac, kakaov prah i kakaov lom. Površinski aktivne tvari čija je uloga stvaranje stabilnih emulzija, npr. emulgatori, također se dodaju u smjesu ali u malim količinama i omogućavaju postizanje željenih reoloških svojstava. U ovisnosti o vrsti krajnjeg proizvoda u čokoladu je moguće i dodavanje mlijeka, najčešće mlijeka u prahu, radi dobivanja mliječne čokolade. Zamjenske masti u današnje vrijeme sve više postaju neizostavni dio čokoladne smjese zbog niske cijene, dobre stabilnosti i automatskog utjecaja na skraćivanje proizvodnog procesa, a samim time i na smanjivanje troškova proizvodnje (Škrabal, 2009).

Kakao je porijeklom iz srednje Amerike, a povijest čokolade započeta je konzumacijom u tekućem obliku (u kombinaciji sa začinima) od strane Asteka i Maya koji su proizvodili napitak od čokolade zvani „chocolatl“. Španjolci, odnosno Kristofor Kolumbo je 1502. godine donio kakaovo zrno u Europu, a Europljani su u napitak, kako bi ublažili gorčinu, dodali šećer i začine te zagrijali „lokalno nepce“ i pripremili ga za hladniju klimu. Budući da je čokolada bila u tekućem obliku, i budući da je sadržavala puno masti zbog kakaovog maslaca, Fry and Sons su pokušavali doznati kako ju prevesti u čvrsti oblik i to su uspjeli 1847. godine. Dodatkom viška kakaovog maslaca, umjesto vode, što je omogućilo smjesi krute tvari kaka i šećera da postignu pravu konzistenciju i okus, u Velikoj Britaniji proizvedena je prva čokolada u krutom stanju (Afoakwa, 2016).

Tri glavne kategorije čokolade su: tamna, mliječna i bijela. Sve tri kategorije se razlikuju po udjelu krute tvari kaka, kakaovog maslaca i mliječne masti (Afoakwa, 2016). Od ostalih

čokoladnih proizvoda mogu se izdvojiti čokolada u prahu, desertna čokolada, čokoladni preljevi te čokolade sa različitim dodacima i punjenjima, prikazane na **Slici 1** (Ačkar, 2013).



Slika 1 Razne vrste čokolade (web izvor 1)

2.2. SIROVINE U PROIZVODNJI ČOKOLADE

2.2.1. Kakaovo zrno, kakaova masa i kakaov maslac

Kakaovo zrno je glavna i neizostavna sirovina tijekom proizvodnje svih čokoladnih proizvoda. Čokolada svoj jedinstven i poseban okus i miris duguje upravo kakaovim zrnima (Babić, 2016). Kakaovo zrno dobiva se iz ploda biljke kakaovac, botaničkog naziva *Theobroma cacao L.* koje je prikazano na **Slici 2**. Zrela mahuna ili zreli plod se sastoji od relativno guste ljuske unutar koje se nalazi između 30 i 50 sjemenki uklopljenih u gustu sluzavu pulpu (Afoakwa, 2016). Ovisno o vrsti plodovi mogu biti različitih boja i oblika, i variraju prema masi do preko 1 kg (Babić, 2016).



Slika 2 *Theobroma cacao L.* (web izvor 2)

Sav komercijalni kakao uzgaja se unutar 20° od ekvatora. Iako su stabla kaka nastala na sjeveru Južne i Srednje Amerike, većina svjetskog kaka danas se uzgaja u Africi, a 40 % dolazi samo iz Obale Bjelokosti (Beckett, 2009).

Postoje četiri vrste stabala kakaovca: Criollo, Forastero, Trinitario i Nacional. Oni rastu u područjima s velikim količinama kiše koja je ravnomjerno raspoređena tijekom cijele godine i preferiraju visoku vlažnost zraka, obično 70-80 % tijekom dana i do 100 % noću. Srednje mjesečne temperature trebale bi biti između 18 °C i 32 °C, s apsolutnim minimumom od oko 10 °C. Okus zrna ne ovisi samo o vrsti kaka, već i o tlu, vremenskim uvjetima i mnogim drugim faktorima, posebno ubiranju i fermentaciji (Beckett, 2009).

Kakaovo zrno je spljošteno, duguljasto i lagano zaobljeno. Obavijeno je ljuskom, a u unutrašnjosti se nalazi endosperm kojega izgrađuju dva sloja kotiledona unutar kojih se nalazi klica. U fazi berbe, zrna ne sadrže prave spojeve koji formiraju okus i aromu čokolade, prekursori arome se uglavnom formiraju u fazi fermentacije i prženja. Za proizvodnju čokolade koriste se fermentirana i pržena zrna (**Slika 3**). Bijela pulpa u zrnu sadrži prirodne kvasce i bakterije koji se množe uzrokujući razgradnju šećera i sluzi. To razara zrno i tvori neke prekursore okusa. Cijeli proces fermentacije ključan je za konačnu kvalitetu kakaovog zrna. Potpuno fermentirano zrno je smeđe, smeđe/ljubičaste i ljubičaste boje. Zrna se tradicionalno prže kako bi se dobilo više čokoladnog okusa, smanjila kiselost, uklonio višak vode te kako bi se uklonila ljuska i bilo kakva mikrobiološka onečišćenja. Pržena zrna se melju i drobe (ujednačena veličina i masa zrna značajna je za ujednačeno prženje i drobljenje) te nastaje kakaov lom (jezgra kakaovog zrna bez ljuske i klice), a iz njega kakaova masa (Beckett, 2009).



Slika 3 Pržena i fermentirana kakaova zrna (Ačkar, 2013)

Kakaova masa se dobiva mljevenjem kakaovog loma na veličinu od 0,03 mm kako bi osjećaj u ustima bio gladak i kako bi se oslobodila većina masti. Tamnosmeđe je boje i tekuće do polutekuće konzistencije. Količina masti u kakaovoj masi iznosi 52-57 % u ovisnosti o vrsti i kakvoći kakaovca i načinu prerade (Škrabal 2009).

Kakaov maslac je najvrjednija i najzastupljenija kemijska komponenta kakaova zrna. Sadrži oko 95 % triacilglicerola, 2 % diacilglicerola, manje od 1 % monoacilglicerola, 1 % polarnih lipida i 1 % slobodnih masnih kiselina (Afoakwa, 2016). Oleinska, palmitinska te stearinska masna kiselina su masne kiseline koje su najzastupljenije u trigliceridima kakaovog maslaca (Babić, 2016). Količina masti i njezina svojstva poput tališta i tvrdoće ovise o raznolikosti kakaa i uvjetima okoliša (Afoakwa, 2016).

Različite karakteristike čokolade, poput tvrdoće na sobnoj temperaturi, svjetline i brzog i potpunog otapanja kad se stavi u usta nastaju zbog kakaovog maslaca. Svjetložute je boje i u čvrstom stanju pri temperaturama ispod 26,7 °C, dok se na tjelesnoj temperaturi u potpunosti otapa. Postupak proizvodnje kakaovog maslaca odvija se prešanjem kakaove mase i alkalizirane kakaove mase, a moguća je upotreba i kakaovog loma i alkaliziranog kakaovog loma. Rafinirani kakaov maslac je najčešće korišteni kakaov maslac u proizvodnji čokolade iz razloga što prolazi kroz proces deodorizacije, tijekom kojega se iz maslaca uklanjaju svi mirisi i okusi. Od preostalih vrsta bitno je napomenuti prešani kakaov maslac, te kakaov maslac proizveden prešanjem na ekspeler preši - ekspeler maslac (Babić, 2016).

Tijekom proizvodnje čokolade kristalno stanje i udio prisutne čvrste tvari masti su važni za određivanje topljenja u konačnim proizvodima i imaju najveći utjecaj na osjećaj koji se stvara u ustima tijekom konzumacije čokolade. Kao posljedica trigliceridnog sastava (masne kiseline) kakaov maslac može kristalizirati u šest različitih polimorfnih oblika. Označavaju se rimskim brojevima od I do VI, gdje je oblik I najmanje stabilan, a oblik V najpoželjniji i može se transformirati tijekom skladištenja u najstabilniji oblik, oblik VI. Polimorfni oblici triglicerida razlikuju se u razmaku između lanaca masnih kiselina, kutu nagiba u odnosu na ravninu metilne skupine kraja lanca i načinu na koji se trigliceridi pakiraju tijekom kristalizacije (Ostrowska-Ligęza i sur., 2019).

Polimorfni oblici kakaovog maslaca imaju sljedeća svojstva:

- I ili γ -oblik je jako nestabilan, u vremenskom periodu od samo jedne minute prelazi u II ili α -oblik. Ima točku tališta oko 17 °C, a nastaje vrlo brzim hlađenjem tekuće čokoladne mase na niskim temperaturama.
- II ili α -oblik nastaje pri niskim temperaturama ili iz γ -oblika. Stabilniji je u odnosu na oblik I, ali u roku od 60 minuta prelazi u sljedeći - β_2' -oblik. Temperatura tališta je od 22 do 24 °C.
- III ili β_2' -oblik nastaje pri temperaturama između 17 i 24 °C kada čokoladna masa prelazi u kruto stanje ili iz α -oblika. Temperatura tališta je od 24 do 26 °C.
- IV ili β_1' -oblik ima temperaturu tališta od 26 do 28 °C, nastaje iz β_2' -oblika ili na temperaturama iznad 24 °C skrućivanjem čokoladne mase.
- V ili β_2 -oblik nastaje iz β_1' -oblika, a temperatura taljenja mu je između 32 i 34 °C.
- VI ili β_1 -oblik je pravilan i stabilan kristalni oblik. Točka tališta je 34-36 °C. Nastaje samo u pravilno temperiranoj čokoladi i isključivo taljenjem prelazi u druge oblike (Škrabal, 2009).

U proizvodnji se koristi termički postupak poznat kao temperiranje kako bi se dobio željeni oblik V u kakaovom maslacu s temperaturom taljenja 32-34 °C te kako bi kakaov maslac dobio željeni sjaj i produženi rok trajanja (Ostrowska-Ligeża i sur., 2019).

Kristalizacija kakaovog maslaca se odvija u tri faze koje uključuju: nukleaciju, rast kristala i skrućivanje, a odvija se tijekom hlađenja u fazi temperiranja. Potrebno je i jako je bitno da za vrijeme nukleacije nastane što više stabilnih oblika, odnosno oblika V i VI (Ačkar, 2013).

Fizikalna svojstva čokolade i fizikalna svojstva masti pod velikim su utjecajem veličine kristala, njihove orijentacije i rasporeda unutar kakaovog maslaca (Škrabal, 2009).

2.2.2. Šećeri

Saharoza je najčešće korišteni šećer u industriji čokolade i popularan je sastojak koji stvara slatkoću u pripremi hrane, a ekstrahira se iz šećerne trske ili šećerne repe. Oko 50 % sastava čokolade čini šećer. Saharoza je disaharid koji se sastoji iz kemijski povezanih monosaharida glukoze i fruktoze kemijske formule $C_{12}H_{22}O_{11}$. Glikozidna veza nastaje između reducirajućih

krajeva monosaharida te se saharoza klasificira kao nereducirajući šećer (Beckett, 2009). Budući da je amorfna, reaktivna površina saharoze apsorbira hlapljive ostatke kakaa iz krute tvari kakaa tijekom miješanja i rafinacije, koji su poželjni za aromu krajnjeg proizvoda (čokolade). Cijenjena je zbog svoje slatkoće i služi kao važan izvor energije, kao pojačivač okusa i kao konzervans, te za poboljšanje teksture (Afoakwa, 2016).

Iako se glukoza i fruktoza kao monosaharidi kombiniraju zajedno i tvore disaharid saharozu, rijetko kada se kao pojedinačni šećeri koriste u proizvodnji čokolade (Beckett, 2008).

Glukoza, kemijske formule $C_6H_{12}O_6$, naziva se još i dekstroza. Kristalizira kao monohidrat i vrlo se teško potpuno suši. Uobičajeno sadrži nešto vode, a također ju jako brzo apsorbira iz okolnog zraka, tj. vrlo je higroskopna. Prisutna vlaga čini tekuću, rastopljenu čokoladu vrlo gustom, jer ima sklonost lijepljenja čestica šećera zajedno (Beckett, 2008). U slučaju kada se koristi u proizvodnji čokolade, koristi se bezvodna glukoza. Čokolada proizvedena s glukozom ima manji intenzitet slatkoće u odnosu na onu proizvedenu sa saharozom, također ima povećanu viskoznost, a glukoza utječe i na povećanje temperature tališta čokolade (Škrabal, 2009).

Fruktoza kao monosaharid ima veći intenzitet slatkoće nego saharoza, poznata je i kao voćni šećer i po svojoj velikoj higroskopnosti te se zbog toga rijetko koristi u proizvodnji čokolade (Krüger, 2017). Prirodno se nalazi u voću i medu. Ponekad se nalazi u čokoladama za dijabetičare jer, za razliku od saharoze, ne podiže razinu šećera u krvi tijekom konzumacije. Proizvodnja takvih čokolada svakako zahtijeva posebne uvjete obrade, s najvećim naglaskom na temperaturu i vlažnost (Beckett, 2008).

Laktoza je disaharid sastavljen od monosaharida glukoze i galaktoze. Sastojak je kravljeg mlijeka (mliječni šećer) i nalazi se u svim mliječnim čokoladama (Beckett, 2008). Glavni je sastojak u suhoj tvari sirutke (Pavlović, 2009) iz koje se i proizvodi izolacijom, a kristalizira u dva kristalna oblika α -laktozu i β -laktozu (Škrabal, 2009). α -laktoza ima niži intenzitet slatkoće i manje je topljiva od β -laktoze (Beckett, 2008). Općenito, laktoza ima manji intenzitet slatkoće nego saharoza (do pet puta), i nehigroskopna je (Škrabal, 2009). Osim na slatkoću, korištenje laktoze kao šećera u čokoladnim proizvodima, ima utjecaj na poboljšanje teksture, arome, boje te vezanje vode (Mijić, 2015).

U **Tablici 1** prikazan je različit stupanj slatkoće određenih šećera i šećernih alkohola (Krüger, 2017).

Tradicionalno, čokolada se proizvodi tako da sadrži oko 50 % šećera, uglavnom u obliku saharoze s malo laktoze iz mliječne komponente u mliječnoj čokoladi (Beckett, 2008).

Najčešće se u proizvodnji čokolade upotrebljava konzumni šećer, kristal ili u prahu, koji sadrži 99,8 % saharoze (Škrabal, 2009).

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

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

2.2.3. Mliječne sirovine

Budući da voda veže čestice šećera, u čokoladu se dodaju mliječne krute tvari, a ne tekuće mlijeko (Afoakwa, 2016). Najveći udio kravljeg mlijeka čini voda, i budući da vlaga negativno utječe na svojstva protoka tekuće čokolade mogu se koristiti samo bezvodne komponente. Najznačajnija komponenta mlijeka s nešto manje od 5 % udjela je laktoza, oko 5 % udjela zauzima i mliječna mast, a proteini oko 3,5 %. Minerali, među kojima se ističe kalcij koji se smatra vrlo korisnim za zdravlje, čine oko 0,7 % (Beckett, 2008).

Mliječna mast je uglavnom u tekućem stanju, omekšava teksturu čokolade i koristi se do 30 % ukupnog sadržaja masti inhibirajući cvjetanje masnoće. Mliječni proteini daju kremastu strukturu mliječnoj čokoladi, a zbog sastava od 80 % kazeina i 20 % proteina sirutke, kazeinska frakcija se ponaša kao površinski aktivno sredstvo i snižava viskoznost čokolade, dok proteini

sirutke djeluju obrnuto povećavajući viskoznost. Mliječne krute tvari dodane u obliku suhog obranog mlijeka u prahu ili punomasnog mlijeka u prahu doprinose okusu, aromi, teksturi, ovisno o termičkoj obradi i uvjetima sušenja (Afoakwa, 2016). Mliječne sirovine ne samo da povećavaju nutritivnu vrijednost čokolade, nego su i jako bitne i utječu na teksturu, okus i svojstva tečenja (Beckett, 2008). Kondenzirano zaslađeno mlijeko i mlijeko u prahu su mliječne sirovine koje su dobivene isključivo od kravljeg mlijeka i najviše se upotrebljavaju u proizvodnji čokolade (Afoakwa, 2016).

Kondenzirano mlijeko je mlijeko kojemu je voda djelomično uklonjena uparavanjem. Kako bi se produžila trajnost kondenziranog mlijeka i povećala ukupna suha tvar, tijekom uparavanja u mlijeko se dodaje šećer te se dobije kondenzirano zaslađeno mlijeko. Takvo mlijeko sadrži otprilike 43 % saharoze i maksimalan udio od 8,5 % mliječne masti (Škrabal, 2009).

Mlijeko u prahu je higroskopna mliječna sirovina, svijetložute boje te posebnog mirisa i okusa (Škrabal, 2009). Kvaliteta čokolade uvelike ovisi o svojstvima mlijeka u prahu. Najčešće vrste mlijeka u prahu koje se koriste za izradu čokolade su punomasno mlijeko u prahu i obrano mlijeko u prahu (Beckett, 2008). Svojstva navedenih vrsta prikazana su u **Tablici 2** (Škrabal, 2009).

Tablica 2 Sastav i svojstva mlijeka u prahu (Škrabal, 2009)

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

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

Dva su načina proizvodnje mlijeka u prahu:

- sušenje na valjcima – sklonije je kvarenju pod utjecajem mikroorganizama;
- raspršivanje – jeftinija opcija, bolje otapanje u vodi i bolja homogenizacija (Škrabal, 2009).

Dugi niz godina mlijeko u prahu proizvodilo se sušenjem na vrućim valjcima, međutim takve strojeve je higijenski teško održavati i skupi su tako da se u današnje vrijeme većina mlijeka u prahu proizvodi raspršivanjem (Beckett, 2008).

2.2.4. Zamjenske masti

Kako bi se skratilo vrijeme procesa proizvodnje te kako bi se snizili troškovi proizvodnje čokolade u današnje vrijeme se sve više koriste zamjenske masti koje su puno jeftinije od kakaovog maslaca, a svojim sastavom su mu odgovarajuća zamjena (Škrabal, 2009).

Temperiranje je jedna od operacija koju je moguće izostaviti tijekom proizvodnje čokolade korištenjem zamjenskih masti, te ta činjenica automatski vodi ka skraćivanju proizvodnog procesa (Babić, 2016).

Prema Pravilniku o kakau i čokoladnim proizvodima tijekom proizvodnje čokolade dopušteno je dodati do 5 % zamjenskih masti u čokoladu (MPŠVG, 2005).

Postoje dvije skupine zamjenskih masti koje se mogu koristiti u procesu proizvodnje čokolade: temperirajuće i netemperirajuće (Škrabal, 2009).

Kakao maslac ekvivalenti - *Cocoa Butter Equivalents*, CBE's i kakao maslac poboljšivači - *Cocoa Butter Improvers*, CBI's su zamjenske masti koje pripadaju skupini temperirajućih zamjenskih masti. Glavno obilježje ovih zamjenskih masti jest što su u sastavu triglicerida jako slične kakaovom maslacu i zbog toga se mogu dodavati u bilo kojem omjeru s kakaovim maslacem, a da pri tome neće utjecati na teksturu čokolade i na svojstva i sastav kakaovog maslaca (Afoakwa, 2016).

Jednako kao kakaov maslac, ni CBE's ni CBI's ne mijenjaju svojstva (izgled, topljenje u ustima, kristalizaciju, itd.) gotove čokolade ili nekog od proizvoda sličnih čokoladi u čijem se sastavu također nalaze (Škrabal, 2009). CBE's i CBI's pripadaju skupini nelaurinskih biljnih masti, a najčešće korišteni kakao maslac ekvivalenti (CBE's), koji prethodno moraju biti rafinirani i

frakcionirani su: sal-maslac, mast sjemenke manga, kokosova mast, illipe maslac, shea maslac i palmino ulje (Škrabal, 2009).

U drugu skupinu, tj. skupinu netemperirajućih zamjenskih masti ubrajaju se kakaov maslac zamjene – *Cocoa Butter Replacers*, CBR's i kakaov maslac nadomjestci – *Cocoa Butter Substitutes* CBS's (Babić, 2016). Netemperirajuće masti nemaju isti trigliceridni sastav kao kakaov maslac, ali se tope u istom temperaturnom rasponu tako da imaju sličnu teksturu i daju sličan okus u ustima. Za razliku od kakaovog maslaca, tijekom hlađenja kristaliziraju u najstabilnijem obliku tako da nije potrebno provoditi prekristalizaciju (Beckett, 2008).

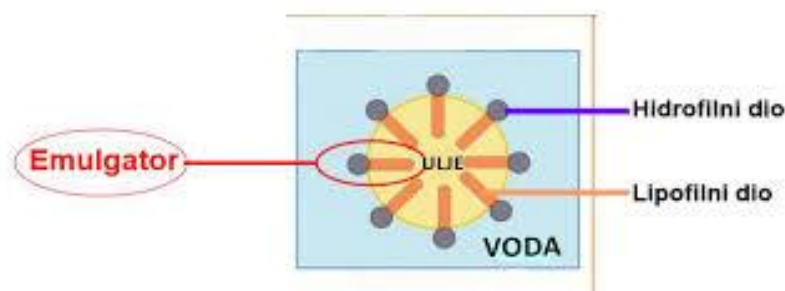
Za postizanje visokog sjaja proizvoda i veće otpornosti na mehanička naprezanja, za proizvodnju punjenja za konditorske proizvode te različitih preljeva koriste se CBR's, dok se CBS's koriste isključivo kao potpuna zamjena za kakaov maslac, jer su potpuno različite u sastavu triglicerida. Prednost CBS's je u tome što brže kristaliziraju u odnosu na kakaov maslac i otporniji su na oksidaciju. Kakaov maslac zamjene (CBR's) se najčešće dobivaju hidrogenacijom ulja iz soje, sjemena palme ili pamuka, a sirovine za proizvodnju kakaov maslac nadomjestaka (CBS's) su kokosovo ulje i ulje palminih koštica (Škrabal, 2009).

2.2.5. Emulgatori

U današnje vrijeme emulgatori su ključni sastojci svih čokoladnih proizvoda (Atik i sur., 2020). Glavna uloga ovih komponenti, kao površinski aktivnih tvari jest formiranje i očuvanje stabilnosti emulzija na način da snižavaju površinsku napetost između dviju tekućih faza različitog kemijskog sastava koje su dispergirane jedna u drugoj (npr. voda-ulje ili ulje-voda) (Beckett, 2008). Emulgatori sadrže hidrofilni i lipofilni dio (**Slika 4**) od kojih hidrofilni veže vodu s površine čestica, a lipofilni dio se okreće prema masnoj fazi (Babić, 2016). Upotrebljavaju se najčešće u jako malim, ali u svijetu čokolade neizostavnim koncentracijama od oko 0,1-1 % (Beckett, 2008).

Emulgatori se već dugo koriste za modificiranje svojstava tečenja čokoladne mase. Ovi površinski aktivni sastojci snižavaju međufaznu napetost između dispergirane i kontinuirane faze, a imaju i velik utjecaj na brojne druge karakteristike, poput osjetljivosti na vlagu i temperaturu te na ponašanje kod topljenja. Pored toga, emulgatori mogu utjecati na neka svojstva poput oksidacije i stabilnosti na migraciju masti iz punjenja. Jedna od najvažnijih uloga

emulgatora u procesu proizvodnje čokolade jest snižavanje viskoznosti na način da smanjuju površinsku napetost (Garti i Aserin, 2012).



Slika 4 Položaj emulgatora u emulziji ulja u vodi (web izvor 3)

Dodatak emulgatora tijekom proizvodnog procesa ima pozitivan utjecaj na kristalizaciju i na polimorfne prijelaze kakaovog maslaca pospješujući ih i ubrzavajući ih. Služe i kao inhibitori migraciji masti, odnosno sivljenja čokolade (Garti i Aserin, 2012).

Svojstva tečenja čokoladne mase određena su uvjetima proizvodnje, sadržajem masti i veličinom čestica, ali i vrstom i udjelom korištenih emulgatora (Atik i sur., 2020). Lecitin (E322) kao glavni predstavnik prirodnih emulgatora je i najčešće korišten emulgator, dok se citrem (E472c) i PGPR (E476) najviše koriste što se sintetskih emulgatora tiče. Postotak lecitina i citrema koji se dodaje u čokoladnu masu tijekom proizvodnje čokolade ovisi o dobroj proizvođačkoj praksi, a dodatak PGPR-a se određuje Pravilnikom (Škrabal, 2009).

Lecitin (**Slika 5**) je otkrio Théodore Nicolas Gobley (1845.-1874.) tako što ga je izolirao iz žumanjka jajeta i zatim ga definirao kao supstancu koja je pospješila miješanje ulja i vode. Naziv je izveden od grčke riječi „lekithos“, što znači žumanjak jajeta. Lecitin je prirodna masna tvar koja se nalazi u nekoliko namirnica, uključujući soju, integralne žitarice i žumanjke (Garti i Aserin, 2012).

Lecitin koji se koristi u proizvodnji čokolade je komercijalni proizvod sastavljen od 50-65 % fosfolipida, koji sadrži: fosfatidilkolin, fosfatidiletanolamin, fosfatidilinozitol, fosfatidnu kiselinu, fosfatidilglicerol i fosfatidilserin i neke druge manje komponente. Među digliceridima lecitina najviše su zastupljene nezasićene masne kiseline s 18 ugljikovih atoma, palmitinska i stearinska kiselina (Garti i Aserin, 2012). Djelovanjem kiselina i enzima na lecitin, te pri temperaturi od 200 °C on se razlaže, dok pri 60 °C gubi svojstva viskoznosti. Ljudsko tijelo

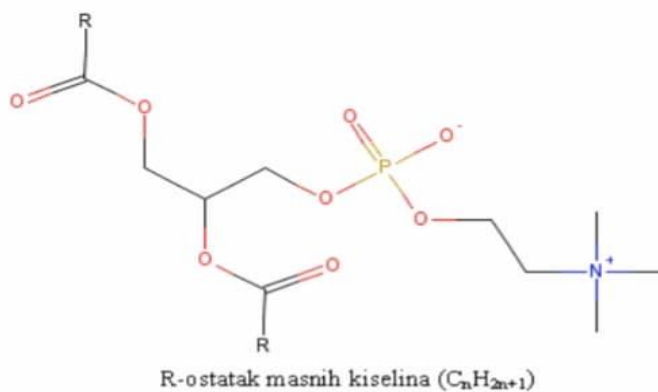
razgrađuje lecitin u njegove sastavne dijelove: kolin, fosfat, glicerol i masne kiseline (Škrabal, 2009).

Tekući lecitin je vrlo podložan oksidativnim i hidrolitičkim kvarenjima te je higroskopna tvar. Kako bi ga se zaštitilo od oksidacijskih i enzimskih promjena dodaje mu se sojino ulje. Sojino ulje čini 35 % komercijalnog lecitina, dok preostalih 65 % čini sirovi lecitin (Babić, 2016).

Koncentracija lecitina koja se dodaje i koja je poželjna u čokoladnoj masi je između 0,3 i 0,5 % (Beckett, 2008). Na Casson-ovu plastičnu viskoznost i granicu tečenja značajno utječu već koncentracije između 0,1 i 0,3 % (Garti i Aserin, 2012), poboljšavajući svojstva tečenja i snižavajući viskoznost na način da su čvrste čestice šećera i čvrste čestice nemasnih dijelova kakaovog zrna obavijene kapljicama kakaovog maslaca koje se pod utjecajem lecitina rastežu (Škrabal, 2009). Koncentracije ispod 0,1 % i iznad 0,7 % nisu značajne za fizikalna svojstva čokolade (Škrabal, 2009).

Lecitin u prahu, koji se također koristi kao emulgator u procesu proizvodnje čokolade, dodaje se u manjim količinama zbog visokog udjela aktivne tvari. Bolje je disperzivno sredstvo u vodi u odnosu na prethodno navedeni, tekući lecitin. Doziranje ove vrste lecitina je lagano zbog njegove konzistencije te ima iznimno mali njegov učinak na promjenu boje i okusa (Babić, 2016).

Dodavanje emulgatora lecitina u proizvodnom procesu najpoželjnije je pri kraju faze končiranja. U slučaju dodavanja lecitina odmah na početku procesa, zbog dodira s česticama kakaa izgubio bi se željeni utjecaj na čokoladu, također visoke temperature imaju utjecaj na djelovanje lecitina i samim time je poželjnije da im je kraće izložen (Weyland i Hartel, 2008).



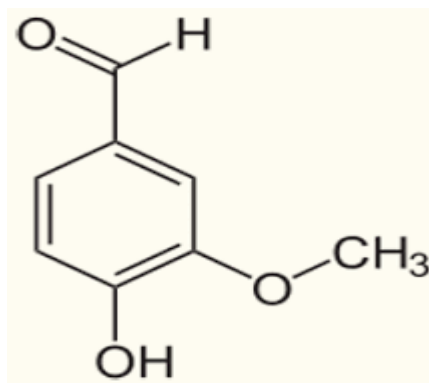
Slika 5 Strukturna formula lecitina (Škrabal, 2009)

Pored lecitina, poliglicerol poliricinoleat (PGPR) se ističe kao emulgator čije je korištenje također poželjno u proizvodnji čokolade, a najčešće se koristi u kombinaciji s lecitinom jer se na taj način postiže najbolje sinergijsko djelovanje (Atik i sur., 2020). Smjesa koja sadrži 0,25 % PGPR-a i 0,5 % lecitina pokazala se najučinkovitijom (Škrabal, 2009). Površinski je aktivno sredstvo čija se proizvodnja odvija djelomičnom esterifikacijom ugušćenih masnih kiselina ricinusovog ulja s poliglicerolom. Korištenjem PGPR-a u proizvodnji čokolade osiguravaju se neke tehnološke prednosti kao što su oblikovanje, premazivanje čokolade, sprječavanje stvaranja zračnih mjehurića i značajno snižavanje granice tečenja, bez velikog utjecaja na plastičnu viskoznost. Količina i omjer PGPR-a koji se upotrebljavaju u proizvodnom procesu čokolade ovise o sastojcima i procesnim parametrima (Atik i sur., 2020; Škrabal, 2009). Ne otapa se u hladnoj vodi, ali mu je dobra topljivost u mastima i uljima te je pri sobnoj temperaturi viskozna tekućina (Škrabal, 2009).

2.2.6. Arome

Složenost arome čokolade ovisi o mnogim čimbenicima srodnim kakaovom zrnu kao što su: genotip, ekološki uvjeti uzgoja, procesi nakon berbe uključujući predkondicioniranje pulpe, i fermentaciju, te industrijski procesi povezani s proizvodnjom čokolade kao što su prženje i pečenje. Čokolada je tipično povezana sa sljedećim notama okusa: voćne, začinjene, cvjetne, kisele, gorke, drvenaste itd. (Engeseth i Ac Pangan, 2018).

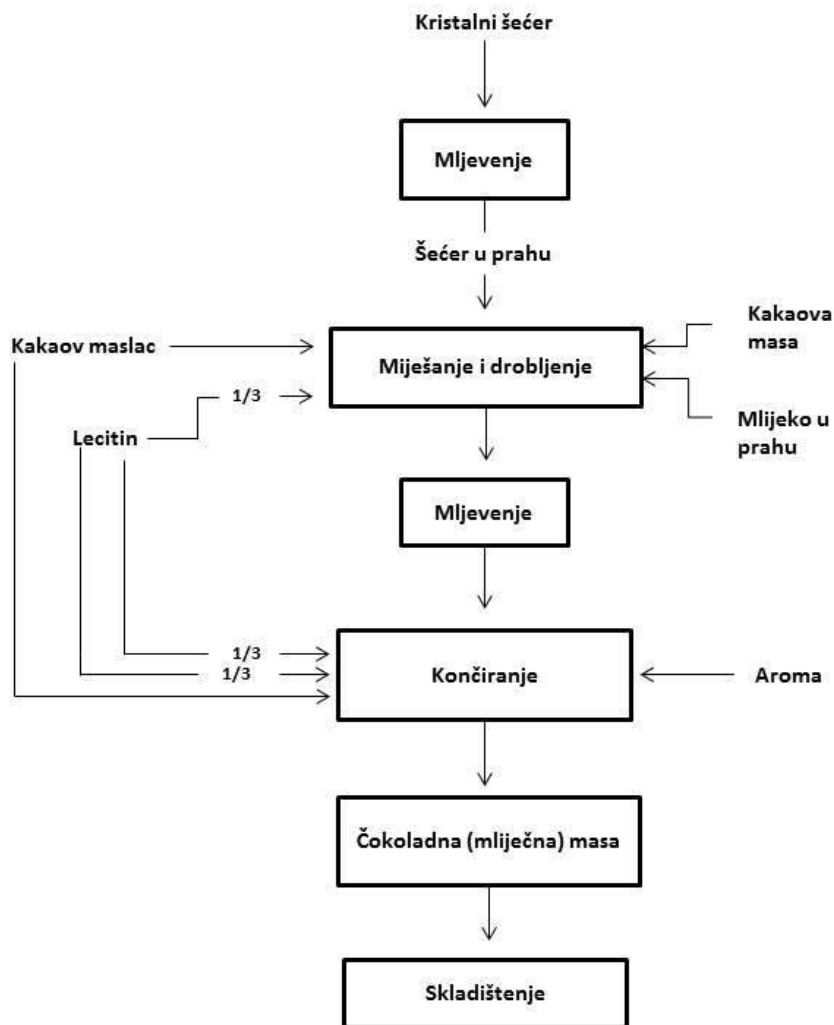
Neovisno o prirodnim aromama u namirnicama koje nastaju u prethodno opisanim procesima, radi dodatnog poboljšanja okusa i mirisa u čokoladnu smjesu se dodaju i arome kao aditivi u malim količinama. Najčešće upotrebljavana aroma u proizvodnji čokolade jest vanilin, prikazan na **Slici 6**, koji pripada u skupinu prirodno identičnih aromatičnih tvari. Osim ove navedene skupine aroma, postoje još dvije – prirodne aromatične tvari i umjetne aromatične tvari, a sve tri skupine se razlikuju prema svome podrijetlu (Jozinović, 2012).



Slika 6 Strukturna formula vanilina (web izvor 4)

2.3. TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE ČOKOLADE

Kako je prikazano na **Slici 7** proizvodnja čokolade uključuje nekoliko fizikalnih i kemijskih procesa koji zahtijevaju brojne tehnološke operacije i dodavanje različitih sastojaka radi postizanja željene kvalitete i senzorskih svojstava. Čokolada je polučvrsta suspenzija krutih čestica šećera, kaka i mlijeka u prahu (ovisno o vrsti) koji čine 70 % čokolade u kontinuiranoj fazi masti, većinom sastavljene od kakaovog maslaca. Primarne kategorije čokolade su: tamna, mliječna i bijela, koje se razlikuju prema sadržaju kaka, mliječne masti i kakaovog maslaca (Afoakwa, 2016).



Slika 7 Shema procesa proizvodnje čokoladne mase (web izvor 5)

Prema navedenom, glavne sirovine za proizvodnju čokolade su: kakaova masa, kakaov maslac, šećer, emulgatori i arome, a u slučaju proizvodnje mliječne čokolade dodaje se i mlijeko u prahu (Becket, 2008).

Tri tehnološka procesa koja se provode tijekom procesa proizvodnje čokolade su:

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

Miješanje sastojaka tijekom proizvodnje čokolade je temeljna operacija koja se koristi vremensko-temperaturnim kombinacijama u neprekidnim ili šaržnim miješalicama da se dobije konstantna konzistencija. Na početku ove faze u uređaj za miješanje dozira se ukupna količina kakaove mase. Kako bi se omogućilo isparavanje nepoželjnih hlapljivih sastojaka iz te bezmasne suhe tvari kakaovih dijelova, na početku faze dodaje se samo dio kakaovog maslaca (2/3 ili 3/4), dok se ostatak dozira kasnije tijekom provođenja miješanja kako se masa ne bi lijepila na valjke tijekom valcanja i kako bi se pravilno rastezala. Šećer u prahu, kao osnovna sirovina, dodaje se odmah na početku. Ukoliko se proizvodi mliječna čokolada neizostavna sirovina je i mlijeko u prahu. Uređaji u kojima se može provoditi proces miješanja su: melanžeri, zatim miješalice s automatskim punjenjem i pražnjenjem i na kraju šaržne ili kontinuirane gnjetilice (Ačkar, 2013). Nakon miješanja smjese, koje se provodi otprilike pola sata, nastaje suspenzija odgovarajuće konzistencije s potrebnim svojstvima plastičnosti za daljnji proces proizvodnje, i kao takva se odvodi na sljedeći korak, tj. na sljedeću fazu koja se naziva valcanje (Škrabal, 2009).

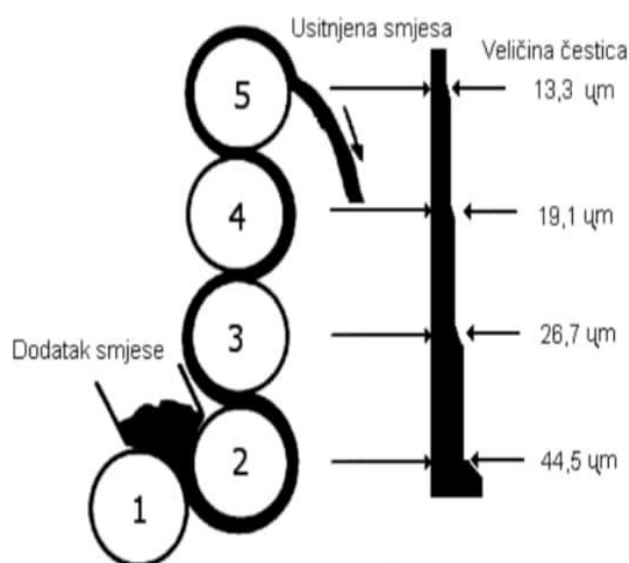
Čvrste čestice čokoladne mase potrebno je usitniti do određene veličine kako bi se olakšala daljnja proizvodnja, te kako bi tekstura krajnjeg proizvoda bila glatka s apsolutnom topljivošću tijekom konzumacije. Usitnjavanje se provodi na odgovarajućim mlinovima, a cijeli proces naziva se valcanje. Valcanje općenito poboljšava reološka i organoleptička svojstva (Ačkar, 2013). Tijekom valcanja nužno je pratiti veličinu i oblik čestica, jer čestice manje od 25 μm stvaraju muljevitú teksturu. Mliječne čokolade trebale bi imati najveći udio čestica veličine 65 μm , a čokolade u kojima nisu prisutne mliječne tvari do 35 μm . Problem nepotpunog otapanja u ustima i hrapave strukture čokolade uzrokuju krupne čestice bezmasne suhe tvari kakaovih dijelova, dok osjećaj pjeskovitosti tijekom konzumacije uzrokuju čestice šećera koje nisu dovoljno usitnjene (Ačkar, 2013).

U prošlosti se cijeli proces proizvodnje odvijao na melanžerima, proizvodi s većim udjelom masti proizvodili su se u kugličnim mlinovima, a u današnje vrijeme valcanje se odvija na mlinovima s valjcima. Proces valcanja provodi se u dvije faze: predvalcanje i valcanje. Predvalcanje na dvovaljku usitnjava čestice na veličinu 100-150 μm i time se dobiva finija struktura čokoladne mase. Nakon predvalcanja slijedi valcanje na petovaljcima (**Slika 8**) koji su glatki, šuplji i napravljeni od čelika, dugi su 2,5 metara, a unutar svakog od njih kruži temperirana voda. Svih pet valjaka se okreću različitim brzinama koje se povećavaju od dna

prema vrhu petovaljka. Prvi valjak koji se najspornije okreće prvi na sebe prihvaća čokoladnu masu koja se stanjuje tijekom prelaska s valjka na valjak. Dva donja valjka oblikuju prvi sloj čokoladne mase (Škrabal, 2009). Debljina čokoladne mase ovisi o razmaku između valjaka. Razmak između valjaka ne samo da usitnjava čestice nego i premazuje novonastale površine samljevenih čestica masnoćom iz smjese sve dok se površina krute faze ne poveća do mjere kada nastane manjak kakaovog maslaca i masa iz tjestaste pređe u praškastu teksturu (Beckett, 2008; Škrabal, 2009). Kako dolazi do loma i mljevenja, nastale površine samljevenih čestica su vrlo reaktivne i vežu na sebe hlapljive arome koje dolaze iz samljevenih čestica kaka, što znači da će čokolade proizvedene na ovaj način imati drugačiju aromu od onih kod kojih su provedeni odvojeni postupci mljevenja sastojaka (Beckett, 2008).

Veličina čestica ima veliki utjecaj na svojstva tečenja čokoladne mase i na organoleptička svojstva, a valcanjem se čestice usitnjavaju na veličinu od 15 do 35 μm . Moguće je podešavanje razmaka među valjcima i brzine rotacije čime se regulira i finoća valcanja (Ačkar, 2013).

Još jedan jako bitan parametar tijekom valcanja jest temperatura valjaka. Svaki od valjaka treba biti zagrijan na određenu temperaturu kako ne bi došlo do lijepljenja mase na valjke, a samim time i otežanog skidanja izvalcane mase te kako bi masa lako prelazila s valjka na valjak. Predviđena temperatura za prvi i peti valjak je 25 °C, za drugi i treći 35 °C, a za četvrti valjak do 40 °C (Ačkar, 2013).



Slika 8 Prikaz petovaljka (Škrabal, 2009)

Končiranje kao proces je prikazano na **Slici 9** i predstavlja završnu fazu u proizvodnji čokolade u kojoj se čokolada podvrgava dugotrajnoj termičkoj obradi, mehaničkim silama i dodavanju masti i emulgatora, pri čemu se usitnjena čokoladna masa pretvara u homogenu tekuću suspenziju. Ovaj proces sastoji se od miješanja, smicanja i prozračivanja čokoladne mase na temperaturama većim od 40 °C (najčešće 60-70 °C, ovisno o vrsti čokolade). Procesne metode i parametri su od velike važnosti kako bi se povećala razina kvalitete čokolade i mikrobiološka sigurnost (Toker i sur., 2016).

Kemijske i fizikalne promjene koje se događaju tijekom končiranja su: razvijanje čokoladne arome, snižavanje viskoznosti čokolade, homogenizacija smjese, usitnjavanje krutih čestica te značajno smanjivanje vlažnosti, kiselosti i trpkosti (Babić, 2016).



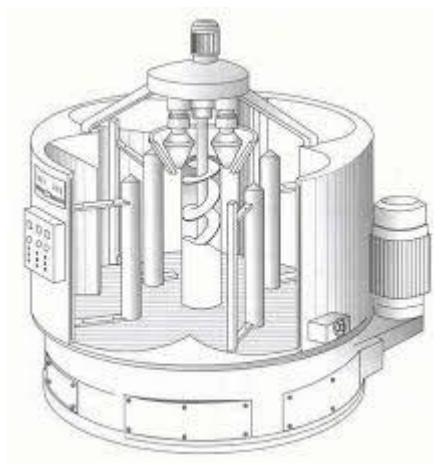
Slika 9 Končiranje čokoladne mase (Prevedar, 2018.)

Kako bi se dobila pravilno proizvedena čokolada poželjno je da čokoladna smjesa prođe kroz tri faze končiranja: suha, pastozna i tekuća (Beckett, 2008).

Čokoladna masa u suhoj fazi se zagrijava, miješa i prozračuje na temperaturama od 60 °C za mliječnu čokoladu, i 70 °C za čokolade koje ne sadrže tvari iz mlijeka. Primarni cilj ove faze je osigurati isparavanje nepoželjnih isparljivih kiselina i vode koja se nalazi u čokoladnoj masi koja je još uvijek u praškastom obliku. Ukupna koncentracija octene kiseline nakon suhe faze postaje konstantna jer nema slobodne vode koja djeluje kao nosač pare (Toker i sur., 2016). Prva faza se provodi tri do četiri sata. Zbog trenja među česticama u suhoj fazi končiranja, čokoladna masa se zagrijava, snižava joj se viskoznost, i na kraju prelazi u pastozni oblik (Škrabal, 2009). Kako temperatura raste, kakaov maslac se topi i čestice se međusobno lijepe, tj. čestice bezmasne suhe tvari dobivaju svoj stabilan sloj masti (Beckett, 2008; Ačkar, 2013). U pastoznoj fazi masa se homogenizira, voda i dalje isparava, razvija se čokoladna aroma i zbog svega toga potrebno je održavati konstantnu temperaturu (Ačkar, 2013).

Posljednja faza končiranja mora osigurati da čokolada ima dobra svojstva tečenja za sljedeće faze obrade (Beckett, 2008). U toj tekućoj fazi, čokoladna masa je u potpunosti homogenizirana i u tekućem obliku zbog dodatka preostalog kakaovog maslaca predviđenog recepturom. Ova faza ima značajan utjecaj na reološka svojstva konačnog proizvoda. Pri kraju končiranja kada je temperatura oko 50 °C dodaju se emulgatori, arome i eventualno neki drugi dodaci (Škrabal, 2009).

Končiranje se može provoditi u tri različite vrste konča: uzdužna (valjčana) konča, rotacijska (okrugla) konča (**Slika 10**) i kontinuirana konča. Rotacijske i kontinuirane konče se upotrebljavaju puno više u odnosu na uzdužne jer je kraće vrijeme končiranja – manji troškovi, a hlapljive nepoželjne tvari i voda vrlo lako otparavaju zbog dobre prozračnosti. Uzdužna (valjčana) konča tijekom svog rada troši jako puno energije zbog malog kapaciteta i predugog vremena končiranja. Nema sposobnost otparavanja vode i teško je kontrolirati temperaturu (Ačkar, 2013).



Slika 10 Clover konča (Škrabal, 2009)

Kuglični mlin

Zbog jednostavnijeg i jeftinijeg procesa proizvodnje čokolade današnje industrije koriste kuglične mlinove koji omogućavaju odvijanje procesa valcanja i končiranja istovremeno. Kuglični mlin (**Slika 11**) je odličan uređaj za mljevenje krutih čestica koje se nalaze u čokoladnoj masi jer proizvođači u ovisnosti o vremenu mljevenja mogu upravljati veličinom čestica i cjelokupnom proizvodnjom (Toker i sur., 2016).

Konstruiran je kao vertikalni cilindar od nehrđajućeg čelika s dvostrukom stjenkom koja služi za cirkulaciju vruće ili hladne vode (Zarić i sur., 2015). Cilindar je u udjelu od 60 do 80 % napunjen keramičkim ili kuglicama od nehrđajućeg čelika. Veličina čestica se kreće od 2 do 15 mm promjera, a služe za usitnjavanje materijala (Toker i sur., 2016). U središtu cilindra nalazi se mješač s lopaticom. Lopatice rotiraju brzinom od 50 do 70 o/min i na taj način metalne kuglice dolaze u dodir s česticama čokoladne mase koje se zbog sile udara, trenja i naprezanja smanjuju (Zarić i sur., 2015).

Na osnovu istraživanja koje su proveli Alamprese i sur. (2007) dokazano je da je moguće proizvesti kvalitetnu čokoladu uz manju potrošnju energije i u kraćem vremenskom razdoblju na osnovu glavnih parametara kugličnog mlina, počevši od njegove konstrukcije, visine i promjera, te na osnovu veličine kuglica kojima se materijal usitnjava. Dodatno, najvažnija reološka svojstva čokolade mogu biti poboljšana odgovarajućim podešavanjem temperature u vodenoj kupelji te određivanjem brzine kuglica kao i njihove količine (direktan utjecaj na viskoznost čokolade).

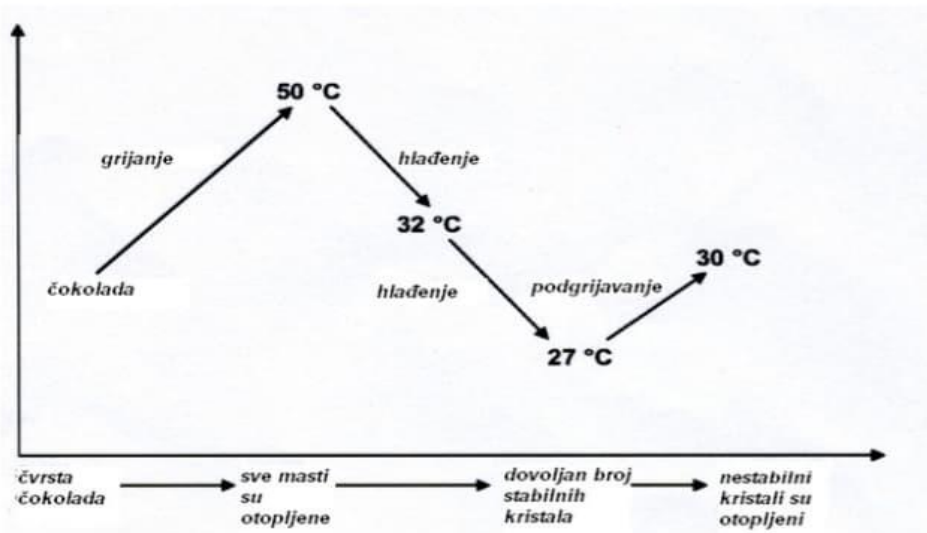
U usporedbi s fazom suhog končiranja puno je teže ukloniti vodu i neželjene hlapljive tvari iz materijala i kontrolirati veličinu čestica te navedeno predstavlja glavne nedostatke korištenja kugličnog mlina (Toker i sur., 2016).



Slika 11 Prikaz unutrašnjosti kugličnog mlina

Temperiranje, kalupljenje i hlađenje uključuju završnu obradu čokolade. Temperiranje je proces kojim se ostvaruje stabilnost čokolade tijekom skladištenja na osnovu stvaranja ispravne kristalne strukture, tj. stvaranja što većeg udjela V i VI oblika kristala kakaovog maslaca. Provodi se topljenjem i hlađenjem čokolade pod kontroliranim temperaturnim uvjetima (**Slika 12**). Različiti polimorfni oblici imaju različite raspone temperatura pri kojima se tope te je zbog toga glavni faktor temperiranja pažljiva kontrola temperature otopljene čokolade. Kontrola ovog postupka je važna za kvalitetu proizvoda jer je dobro temperirana čokolada sjajna, jednolike boje, usitnjena i glatkog je okusa, dok je loše temperirana čokolada mrvljiva i zrnata u obliku neprivlačne smeđe mase zbog cvjetanja masti (Debaste i sur., 2008). Čokoladna masa se prije temperiranja u potpunosti otopi na temperaturi od 50 °C. Nakon toga tekuća čokolada se hladi do 28-29 °C, jer se na toj temperaturi počinju stvarati centri kristalizacije V i VI oblika. Nestabilni oblici tale se povišenjem temperature mase na 30-32 °C. Udio kakaovog maslaca i suhe tvari su glavni čimbenici koji određuju na kojim će se temperaturama provoditi temperiranje (Škrabal, 2009).

Vrijeme temperiranja je jako bitno budući da zbog prekratkog temperiranja ne nastaje dovoljno stabilnih centara kristalizacije, a moguća je i prisutnost nestabilnih centara uslijed čega nastaju krupni kristali. Optimalno vrijeme temperiranja iz navedenih razloga proizvodima oblikovanim u kalupima iznosi 10-12 minuta, a 20-360 minuta za premazivanje proizvoda čokoladom (Windhab, 2017; Ačkar, 2013).



Slika 12 Kristalizacija masti s promjenom temperature (Škrabal, 2009)

Posljednji koraci prije skladištenja čokolade su kalupljenje i hlađenje (**Slika 13**). Kalupljenje je najjednostavnija metoda oblikovanja čokolade. Većina kalupa napravljena je od plastike koja je lakša od ostalih materijala i može se savijati pa je lakše izvaditi ukalupljenu čokoladu. Čokoladnu smjesu je jako važno ravnomjerno rasporediti po cijelom kalupu protresajući kalupe. Protresanjem se uklanjaju mjehurići zraka (Beckett, 2008). Važna je i temperatura kalupa. Iako temperatura kalupa mora biti niža od temperature čokoladne mase kako bi se čokolada kontrahirala i tako lakše odvojila od kalupa, nestabilni kristali kakaovog maslaca stvoriti će se ukoliko razlika temperature kalupa u odnosu na temperaturu čokoladne mase bude viša od 5 °C. Nakon oblikovanja čokolade slijedi hlađenje, najčešće u tunelskim hladnjacima (Babić, 2016).



Slika 13 Hlađenje čokolade (web izvor 6)

2.4. REOLOŠKA SVOJSTVA ČOKOLADE

2.4.1. Reologija i podjela tekućina

Deformacije krutih i tekućih materijala koje se odnose na mijenjanje oblika i proporcija nekakvog tijela djelovanjem sile, kao i njihova svojstva tečenja koja podrazumijevaju utjecaj vremena na konstantnu promjenu deformacije proučava jedna od grana fizike, točnije znanstvena disciplina koja se naziva reologija. Reološka svojstva prehrambenih proizvoda određena su temperaturom, kemijskim sastavom proizvoda te postupcima tijekom tehnološkog procesa proizvodnje (Pichler, 2011).

Reološka svojstva koja su svojstvena krutim materijalima su elastičnost i plastičnost, dok je viskoznost najvažnije reološko svojstvo tekućih materijala (Škrabal, 2009). Pojava trenutne

deformacije materijala pod utjecajem sile i nestanak deformacije odmah nakon prekida utjecaja sile opisuje idealnu elastičnost, dok se trajna deformacija materijala koja nastaje postizanjem odgovarajućeg praga naprezanja odnosi na idealnu plastičnost (Pichler, 2011).

Idealna viskoznost je reološko svojstvo koje posjeduju skoro sve tekućine. Tečenje tekućina, odnosno fluida određuje njihova viskoznost. Viskoznost je otpor koji tekućine pružaju smicanju vlastitih čestica. Uzrok viskoznosti su međumolekularne kohezijske sile u fluidu i adhezijske sile između fluida i krutoga tijela kroz koje se strujanje odvija (Jovičić, 2016).

Tekućine se s obzirom na viskoznost dijele na newtonske i nenewtonske. Elastični sudari i izostanak jakih privlačnih sila za vrijeme mirovanja, te nastanak sila otpora tijekom protjecanja glavna su obilježja newtonskog viskoziteta. Za deformaciju čiji je nastanak izazvan utjecajem sile naprezanja vrijedi izraz gradijenta brzine među dvjema plohama. Viskoznost se može i matematički izraziti formulom (1) tj. Newtonovim zakonom:

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

gdje je: τ = smično naprezanje (Pa), μ = koeficijent viskoznosti (Pa s) i $du/dy = D$ = brzina smicanja (s^{-1}) (Pichler, 2011).

Prividna viskoznost je glavno obilježje nenewtonskih tekućina. Odnosi se na nestabilnost viskoznosti nenewtonskih tekućina zbog odstupanja od Newtonovog zakona. Viskoznost kod ovih tekućina opada ili raste u ovisnosti o vremenu i brzini smicanja. Turbulentno gibanje, zbog većih brzina smicanja, za razliku od laminarnog omogućava jednako ponašanje newtonskih i nenewtonskih tekućina (Škrabal, 2009). Reološki parametri kao što su koeficijent konzistencije (k) i indeks tečenja (n) koriste se za opisivanje reoloških svojstava nenewtonovskih tekućina. Smično naprezanje i brzina smicanja nenewtonskih tekućina u svom odnosu određeni su sljedećim izrazom (2):

$$\tau = k \cdot D^n \quad (2)$$

gdje je: τ -napon smicanja (Pa), k -koeficijent konzistencije (Pas^n), D -brzina smicanja (s^{-1}) i n -indeks tečenja (Pichler, 2011).

2.4.2. Reološka svojstva čokolade

Reološka svojstva najznačajnija su obilježja čokolade i čokoladnih proizvoda kako za proizvođače čije je poznavanje reologije ključno za nastanak kvalitetne čokolade, tako i za potrošače koji će istu konzumirati. Proizvođači moraju kontroliranjem proizvodnog procesa utjecati na željena svojstva krajnjeg proizvoda koja se u najvećoj mjeri odnose na viskoznost i veličinu čestica (Adžić, 2011).

Optimizacija raspodjele veličine čestica u čokoladi zahtijeva razmatranje osjetljivosti nepca. Poželjna veličina za čestice čokolade je do 30 μm , ili se proizvod smatra „krupnim ili grubim“ u ustima. Ovaj parametar utječe na viskoznost i teksturu. Čokolada u kojoj su čestice veličine 20 μm ima kremastiji okus i teksturu od one u kojoj su čestice veličine 30 μm . Prema Afoakwa i sur. (2008) čokolade koje sadrže istu formulaciju, ali različitu raspodjelu veličine čestica imaju potpuno različite reološke, teksturalne, taložne i temperirajuće karakteristike.

Za vrijeme procesa proizvodnje čokolade kakaov maslac je sam po sebi pri 40 °C newtonska tekućina i ima laminarno gibanje. Naravno, kakaov maslac nije jedini sastojak čokolade, i dodatkom samo male količine ostalih sastojaka kao što su šećer, mliječne tvari i kakaovi dijelovi dolazi do prekida u gibanju i jako malog povećanja viskoznosti. Sustav je i dalje razrijeđen i čestice se ne dodiruju jer su dovoljno udaljene jedne od drugih tako da sustav zadržava newtonsko ponašanje. Međutim, dodavanjem sve većeg udjela krutih čestica dolazi do sve većeg rasta viskoznosti, jer čestice više nemaju dovoljno prostora, povezuju se u velike nakupine koje ometaju tečenje čokoladne mase i rezultat je sustav nenevtonskog karaktera. Potrebno je djelovati velikom silom na nastalu strukturu kako bi se pokidali lanci i nakupine čestica i kako bi se uspostavilo ponovno tečenje čokoladne mase. Upotrebom male sile dolazi samo do kratkotrajne deformacije i povratka u prvobitni položaj. Glavni čimbenici koji utječu na međudjelovanje čestica uključuju građu, oblik, dimenzije čestica, površinsku aktivnost, vlagu i dodane emulgatore (Adžić, 2011).

Nenevtonske tekućine se mogu podijeliti na stacionarne i nestacionarne. U ovisnosti o vremenu dijele se još na vremenski zavisne kojima pripadaju reopektične i tiksotropne, te vremenski nezavisne kojima pripadaju pseudoplastične, dilatantne, binghamovske i nebinghamovske (Pichler, 2017).

Casson-ova plastična viskoznost predstavlja maksimalnu vrijednost viskoznosti koja se postiže pri beskonačno velikim brzinama smicanja, a Casson-ova granica tečenja je ona vrijednost smicanja, odnosno ona sila koju je potrebno upotrijebiti kako bi se omogućila svojstva tečenja materijala (Škrabal, 2009).

Prema svemu navedenom čokolada pripada binghamovskim plastičnim sustavima jer je potrebno djelovati velikom silom kako bi se omogućilo tečenje (Škrabal, 2009).

Plastično ponašanje Bingham je definirao sljedećim izrazom (3):

$$\tau = \tau_o + \mu_p \frac{d\mu}{dy} \quad \text{ili} \quad \tau = K \cdot y + \tau_o \quad (3)$$

gdje je: τ = smično naprezanje (Pa), K = koeficijent konzistencije ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$), y = gradijent brzine smicanja između dvije plohe ili brzina smicanja (s^{-1}) i τ_o = prag naprezanja (Pa)

Svojstva tečenja čokolade i sličnih sustava mogu se opisati Casson-ovim izrazom (4):

$$\sqrt{\mu_{CA}} = \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau_{CA}}}{\sqrt{D}} \quad (4)$$

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

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj količine kuglica na svojstva tamnih i mliječnih čokolada proizvedenih u kugličnom mlinu, pri čemu su ispitani sljedeći parametri: boja (nakon hlađenja, 24 h, 48 h i tjedan dana), tvrdoća, veličina čestica i viskoznost.

3.2. MATERIJALI

Za provođenje istraživanja i za proizvodnju tamnih i mliječnih čokolada korištene su sljedeće sirovine:

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

3.3. METODE

3.3.1. Proizvodnja čokolade

Proizvodnja tamnih i mliječnih čokolada provedena je u laboratorijskom kugličnom mlinu konstruiranom zajedničkom suradnjom Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek i D&D metal Osijek. Kuglični mlin je u potpunosti izrađen od nehrđajućeg čelika, kao i kuglice koje su se koristile tijekom miješanja. Osnovu kugličnog mlina čini posuda zapremine pet litara s dvostrukom stjenkom kroz koju cirkulira hladna ili vruća voda i na taj način se regulira temperatura smjese u mlinu.

Tehnološki postupak proizvodnje čokolade otpočeo je miješanjem osnovnih sirovina za proizvodnju čokolade, a to su: kakaova masa, kakaov maslac, šećer u prahu, emulgator (2/3) i mlijeko u prahu u slučaju kada se proizvodila mliječna čokolada. Sat vremena prije kraja miješanja dodan je ostatak emulgatora, a pola sata prije kraja miješanja vanilin. Temperatura vodene kupelji je održavana na 55 °C, a vrijeme miješanja bilo je jednako s različitom količinom kuglica. Brzina okretaja mješača bila je 60 o/min. Nakon procesa miješanja u kugličnom mlinu,

čokoladna masa je ručno temperirana te je mjereno temperindeks korištenjem Sollich Tempermeter E3 (raspon temperindeksa 4-7). Temperirana čokoladna masa je stavljena u plastične kalupe te je provedeno protresanje na vibracijskom stolu radi ravnomjernog raspoređivanja u kalupe. Nakon hlađenja na 8 °C čokoladama su određeni fizikalni parametri (boja, tvrdoća, veličina čestica i viskoznost). Svi uzorci su proizvedeni na bazi 500 g smjese, a recepture koje su korištene prikazane su u **Tablici 3**.

Tablica 3 Recepture tamnih i mliječnih čokolada

Uzorak*	Kakaova masa (%)	Kakaov maslac (%)	Šećer u prahu (%)	Mliječna mast (%)	Količina kuglica (kg)
1	36	21,47	42	-	3
2	36	21,47	42	-	2,5
3	36	21,47	42	-	2
4	12	22	45	20,47	3
5	12	22	45	20,47	4
6	12	22	45	20,47	2

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

3.3.2. Određivanje boje uzoraka čokolade

Kromametar Konica Micolta CR-400 (**Slika 14**) je uređaj koji je korišten za određivanje boje čokolade. Uređaj je prvotno kalibriran pomoću bijele kalibracijske pločice, a zatim je mjerenje boje provedeno u sustavu L*Ch i CIEL*a*b*. Svaki od uzoraka prošao je kroz pet paralelnih mjerenja. Poslije mjerenja dobivenim rezultatima je izračunata srednja vrijednost i standardna devijacija. Određivanje boje dobivenih čokolada provodilo se odmah poslije hlađenja, 24 sata, 48 sati i tjedan dana od proizvodnje čokolade.



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

Ukupna promjena boje (ΔE) izračunata je prema formuli (5):

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_o)^2 + (b - b_o)^2 + (a - a_o)^2} \quad (5)$$

Oznake L_0 , b_0 , a_0 su oznake parametara boje koje su korištene za kontrolni uzorak. Kromametar izračunava vrijednosti za sljedeće navedene parametre:

- L^* - svjetlina,
- a^* - ukoliko se za ovaj parametar dobiju pozitivne vrijednosti pripadaju domeni crvene boje, a ukoliko se dobiju negativne vrijednosti onda pripadaju domeni zelene boje,
- b^* - ukoliko se za ovaj parametar dobiju pozitivne vrijednosti pripadaju domeni žute boje, a ukoliko se dobiju negativne vrijednosti onda pripadaju domeni plave boje,
- C - zasićenost boje i
- h° - ton boje.

Osim ukupne promjene boje, određen je indeks bjeline (engl. *whiteness indeks*, WI) prema izrazu (6):

$$WI = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{0,5} \quad (6)$$

3.3.3. Određivanje viskoznosti

Rotacijski reometar Rheo Stress 600 (Haake, Njemačka) prikazan na **Slici 15** je uređaj koji je korišten za određivanje viskoznosti u uzorcima čokolada. Kako bi se analiza pravilno provela čokolade je bilo potrebno otopiti u potpunosti, i kao takve su korištene. Analiza je trajala ukupno sedam minuta, a temperatura tijekom mjerenja je bila 40 °C. Brzina smicanja se povećavala od 0 s⁻¹ do maksimalnih 60 s⁻¹ kroz prve tri minute, četvrtu minutu bila je konstantna na 60 s⁻¹, a od pete do sedme minute se smanjivala sa 60 s⁻¹ na 0 s⁻¹. Vrijednosti za Casson-ovu granicu tečenja (Pa) i Casson-ovu plastičnu viskoznost (Pas) dobivene su ovom analizom i prikazane su grafički.



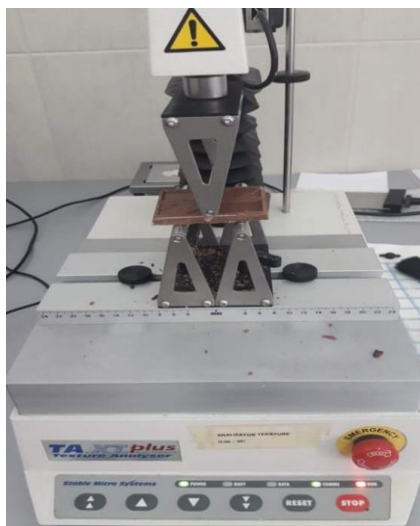
Slika 15 Uređaj za određivanje viskoznosti Rheo Stress 600 (web izvor 7)

3.3.4. Određivanje teksture

TA.XT Texture Analyser, Stable Micro System, Velika Britanija, prikazan na **Slici 16** je uređaj pomoću kojega je određena tvrdoća uzoraka čokolade. Za analizu je korišten nastavak „*three point bending rig*“. Tvrdoća čokolade određena je kao najveća sila (g) koja je potrebna kako bi se čokolada prepолоvila pomoću djelovanja noža. Nakon što je mjerenje provedeno u pet ponavljanja, izračunata je srednja vrijednost i standardna devijacija te su rezultati prikazani grafički.

Tijekom mjerenja se vršila kompresija pri sljedećim uvjetima:

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



Slika 16 Analizator teksture TA.XT2 Plus, Stable Mycro System

3.3.5. Određivanje veličine čestica

Mastersizer 2000 laser (Malvern Instruments, Engleska) (**Slika 17**) je uređaj kojim je određena veličina čestica uzoraka dobivenih čokolada. Metoda koja se koristila za određivanje jest metoda laserske difrakcije koja je utemeljena na činjenici kako prostorni raspored difrakcionirane svjetlosti predstavlja funkciju veličine čestica uzorka koji se analizira. Veličina čestica je izražena u mikrometrima, a rezultati su prikazani grafički u obliku krivulja koje prikazuju volumnu distribuciju čestica u postocima za svaki uzorak.



Slika 17 Mastersizer laser 2000 (web izvor 8)

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. BOJA TAMNIH I MLIJEČNIH ČOKOLADA

Rezultati promjena boje, koji su izmjereni kromametrom odmah poslije hlađenja, 24 h, 48 h i tjedan dana od dana proizvodnje, kod uzoraka čokolada koje su proizvedene s različitom količinom kuglica u kugličnom mlinu prikazani su u **Tablici 4**.

Tablica 4 Utjecaj količine kuglica u kugličnom mlinu na boju tamnih i mliječnih čokolada

Uzorak	L*	a*	b*	C	h°	ΔE	WI
1, 0 h	30,31 ± 0,40	7,95 ± 0,09	7,47 ± 0,30	10,91 ± 0,25	43,20 ± 0,99		29,46 ± 0,33
1, 24 h	28,61 ± 0,37	7,20 ± 0,10	6,34 ± 0,11	9,59 ± 0,14	41,34 ± 0,40	2,19 ± 0,27	27,97 ± 0,33
1, 48 h	28,35 ± 0,14	7,34 ± 0,22	6,71 ± 0,36	9,95 ± 0,39	42,43 ± 0,84	2,22 ± 0,22	27,66 ± 0,13
1, tjedan	27,97 ± 0,31	7,18 ± 0,08	6,52 ± 0,23	9,70 ± 0,21	42,23 ± 0,78	2,65 ± 0,29	27,32 ± 0,26
2, 0 h	30,65 ± 0,27	7,86 ± 0,09	7,56 ± 0,23	10,91 ± 0,19	43,89 ± 0,74		29,80 ± 0,23
2, 24 h	28,95 ± 1,09	7,33 ± 0,34	6,75 ± 0,63	9,97 ± 0,66	42,57 ± 1,61	1,98 ± 1,12	28,25 ± 0,89
2, 48 h	29,15 ± 0,29	7,32 ± 0,16	6,67 ± 0,32	9,90 ± 0,33	42,36 ± 0,78	1,83 ± 0,38	28,46 ± 0,23
2, tjedan	28,89 ± 0,18	7,17 ± 0,12	6,57 ± 0,30	9,73 ± 0,28	42,48 ± 0,94	2,15 ± 0,19	28,22 ± 0,17
3, 0 h	28,86 ± 0,39	7,07 ± 0,31	6,06 ± 0,44	9,31 ± 0,50	40,56 ± 1,25		28,25 ± 0,30
3, 24 h	28,38 ± 0,30	7,01 ± 0,20	5,98 ± 0,38	9,22 ± 0,37	40,43 ± 1,42	0,61 ± 0,29	27,79 ± 0,25
3, 48 h	28,30 ± 0,22	6,97 ± 0,14	5,81 ± 0,40	9,08 ± 0,36	39,75 ± 1,46	0,67 ± 0,34	27,73 ± 0,18
3, tjedan	30,01 ± 4,63	6,80 ± 0,15	5,63 ± 0,27	8,82 ± 0,26	39,61 ± 1,00	2,75 ± 3,35	29,45 ± 4,09
4, 0 h	39,13 ± 0,32	9,91 ± 0,09	13,62 ± 0,13	16,88 ± 0,15	53,96 ± 0,17		36,84 ± 0,26
4, 24 h	38,50 ± 0,17	9,76 ± 0,06	13,27 ± 0,13	16,45 ± 0,13	53,77 ± 0,24	0,74 ± 0,13	36,33 ± 0,15
4, 48 h	38,30 ± 0,23	9,77 ± 0,04	13,24 ± 0,08	16,45 ± 0,08	53,56 ± 0,13	0,92 ± 0,21	36,21 ± 0,18
4, tjedan	37,92 ± 0,29	9,81 ± 0,09	12,99 ± 0,12	16,28 ± 0,13	53,13 ± 0,48	1,37 ± 0,24	35,82 ± 0,25
5, 0 h	38,34 ± 0,68	9,62 ± 0,16	13,17 ± 0,39	16,51 ± 0,37	53,84 ± 0,53		36,21 ± 0,50
5, 24 h	37,77 ± 1,27	9,55 ± 0,09	13,18 ± 0,10	16,27 ± 0,13	54,06 ± 0,16	0,77 ± 1,02	35,68 ± 1,10
5, 48 h	38,06 ± 0,34	9,57 ± 0,08	13,05 ± 0,22	16,18 ± 0,22	53,75 ± 0,30	0,44 ± 0,19	35,98 ± 0,25
5, tjedan	37,75 ± 0,56	9,61 ± 0,06	12,83 ± 0,25	16,03 ± 0,20	53,18 ± 0,57	0,71 ± 0,51	35,72 ± 0,45
6, 0 h	40,66 ± 0,36	11,21 ± 0,11	15,51 ± 0,09	19,13 ± 0,12	54,15 ± 0,21		37,65 ± 0,32
6, 24 h	39,85 ± 0,28	11,13 ± 0,08	15,04 ± 0,23	18,71 ± 0,18	53,47 ± 0,48	0,95 ± 0,30	37,01 ± 0,21
6, 48 h	39,54 ± 0,19	11,05 ± 0,07	14,80 ± 0,23	18,47 ± 0,22	53,25 ± 0,31	1,35 ± 0,17	36,78 ± 0,18
6, tjedan	39,37 ± 0,36	11,02 ± 0,10	14,66 ± 0,10	18,34 ± 0,09	53,05 ± 0,35	1,58 ± 0,25	36,66 ± 0,31

*1-tamna čokolada miješana s 3 kg kuglica; 2-tamna čokolada miješana s 2,5 kg kuglica; 3-tamna čokolada miješana s 2 kg kuglica; 4-mliječna čokolada miješana s 3 kg kuglica; 5-mliječna čokolada miješana s 4 kg kuglica; 6-mliječna čokolada miješana s 2 kg kuglica

Iz **Tablice 4** vidljivo je da su se vrijednosti parametra L* nakon tjedan dana smanjivale u uzorcima 1 i 2, odnosno uzorci su potamnili, za razliku od uzorka 3 tamnih čokolada, koji je posvijetlio, tj. vrijednosti parametra L* kod ovog uzorka su se vremenom povećale. Sva tri uzorka tamnih čokolada su prema vrijednostima parametra a* u domeni crvene boje, pri čemu su se vrijednosti ovog parametra u svim uzorcima smanjile u periodu od tjedan dana. Prema vrijednostima parametra b* svi uzorci tamnih čokolada su u domeni žute boje pri čemu su se vrijednosti ovog parametra također smanjile vremenom. U uzorcima tamnih čokolada nakon tjedan dana smanjena je zasićenost i tona boje, što se može zaključiti na osnovu smanjenja vrijednosti parametara C i h°. Ukupna promjena boje ΔE povećala se u sva tri uzorka. Najmanja ukupna promjena boje, tj. vrijednost parametra ΔE, od tamnih čokolada vidljiva je u uzorku 2.

Vrijednosti parametra WI su se smanjile u uzorcima 1 i 2 za razliku od uzorka 3 u kojem se indeks bjeline povećao vremenom.

Vrijednost parametra C nakon tjedan dana najveća je u uzorku 3, iz čega proizlazi da je zasićenost boje uzorka 3 najmanje izražena u usporedbi s bojom uzoraka 1 i 2.

Neovisno o smanjenju vrijednosti u uzorku 2 kroz tjedan dana, vrijednosti parametra L^* su za uzorke 2 i 3 veće u odnosu na uzorak 1 tjedan dana nakon izrade, pa se može zaključiti da je uzorak 1 najtamniji što se tiče tamnih čokolada.

Uzorci 4, 5 i 6 predstavljaju uzorke mliječnih čokolada. Kod uzorka 4 vrijednosti parametara L^* , a^* i b^* su se vremenom smanjile i došlo je do blagog potamnjenja uzorka. Smanjeni su i zasićenje i ton boje, a vrijednost za ukupnu promjenu boje se povećala.

U uzorku 5 vrijednost parametra L^* se smanjila kao i vrijednost parametra b^* , dok je vrijednost parametra a^* ostala gotovo ista i nakon tjedan dana. Uzorak je potamnio i u domeni je žute i crvene boje. Uzorak 6 je blago potamnio s obzirom da se vrijednost parametra L^* smanjila nakon tjedan dana. Vrijednosti parametara a^* i b^* također su se smanjile.

Vrijednost parametra L^* kod mliječnih čokolada najveća je u uzorku 6, što znači da je on najsvjetliji i da se najveće posvjetljenje postiglo miješanjem s 2 kg kuglica u odnosu na 3 i 4 kg. Najveća promjena boje je također u uzorku 6 nakon tjedan dana.

Uspoređujući uzorke tamnih i mliječnih čokolada, uzorak 6 ima najveći indeks svjetline i najsvjetliji je od svih ostalih zbog najveće vrijednosti parametra L^* . Tamne čokolade su nakon tjedan dana pokazale veću ukupnu promjenu boje u odnosu na mliječne, jer prisutnost mliječne masti u mliječnim čokoladama inhibira pojavu sivljenja površine i promjenu boje čokolade (Afoakwa i sur., 2007a).

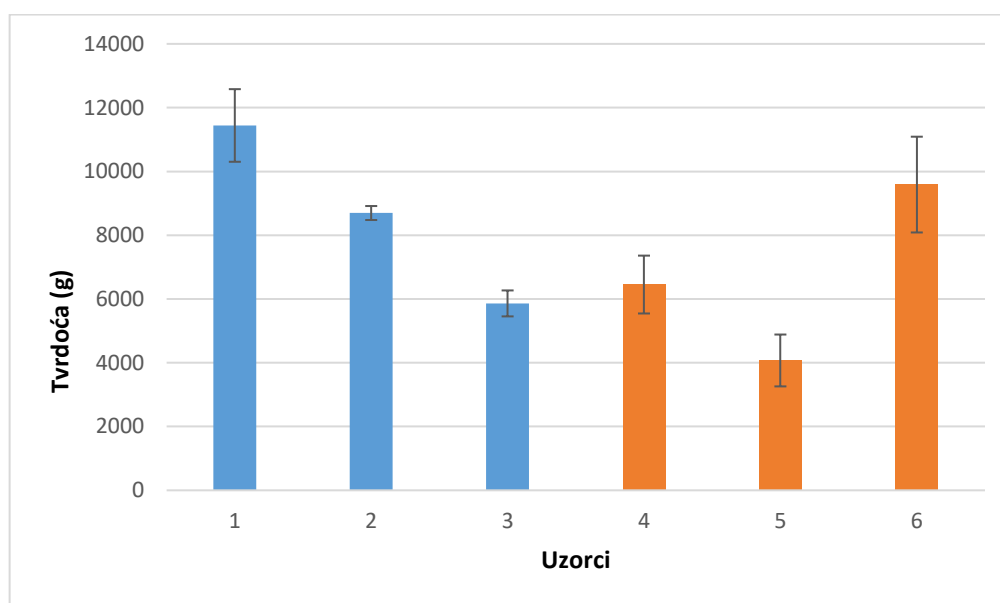
Uspoređujući uzorke tamnih čokolada prema parametru L^* nakon tjedan dana vidljivo je da je najsvjetliji uzorak onaj koji je miješan s najmanjom količinom kuglica (2 kg), odnosno uzorak 3, a jednako vrijedi i za mliječne čokolade od kojih je uzorak 6 miješan s 2 kg kuglica najsvjetliji.

Uspoređujući uzorke tamnih čokolada prema parametru ΔE nakon tjedan dana vidljivo je da je najveća promjena boje ostvarena u uzorku koji je miješan s najmanjom količinom kuglica (2 kg). Jednaka vrijednost promjene boje kod mliječnih čokolada vidljiva je u uzorcima miješanim s 3 i 2 kg kuglica.

4.2. TEKSTURA TAMNIH I MLIJEČNIH ČOKOLADA

Tekstura čokolade, okus i boja predstavljaju glavne parametre koji utječu na prihvatljivost proizvoda kod potrošača. Vizualne informacije koje karakteriziraju proizvode, uključujući sjaj, boju, oblik, hrapavost, teksturu površine, sjaj i prozirnost sažimaju se u parametre izgleda (Ostrowska-Ligęza i sur., 2019). Iako se percepcija teksture proizvoda dobiva tijekom žvakanja, pojedini ljudi teksturu percipiraju vidom. Dobra tvrdoća, dobar lom i dobra topljivost u ustima definitivno su najpoželjniji atributi što se tiče čokolade (Afoakwa i sur., 2008).

Rezultati dobiveni mjerenjem tvrdoće tamnih i mliječnih čokolada prikazani su na **Slici 18**. Prema izmjerenim vrijednostima utvrđeno da je najveću tvrdoću imala tamna čokolada čiji se proces proizvodnje provodio miješanjem sirovina za proizvodnju s 3 kg metalnih kuglica u kugličnom mlinu (uzorak 1). Suprotno tome, najmanja tvrdoća nakon mjerenja utvrđena je kod mliječne čokolade proizvedene miješanjem s 4 kg metalnih kuglica (uzorak 5).



Slika 18 Utjecaj količine kuglica na tvrdoću tamnih i mliječnih čokolada

*1-tamna čokolada miješana s 3 kg kuglica; 2-tamna čokolada miješana s 2,5 kg kuglica; 3-tamna čokolada miješana s 2 kg kuglica; 4-mliječna čokolada miješana s 3 kg kuglica; 5-mliječna čokolada miješana s 4 kg kuglica; 6-mliječna čokolada miješana s 2 kg kuglica

U slučaju tamnih čokolada tvrdoća se smanjivala kako se smanjivala količina metalnih kuglica s kojima se vršilo miješanje (3 kg, 2,5 kg, 2 kg), a u slučaju mliječnih čokolada tvrdoća se povećavala kako se smanjivala količina metalnih kuglica (4 kg, 3 kg, 2 kg). Općenito, zbog prisutnosti mliječne masti u mliječnim čokoladama, Beckett (2008) navodi da mliječne

čokolade imaju manju tvrdoću nego tamne čokolade. Kako bi čokolada opstala u krutom stanju nužno je regulirati udio mliječne masti, jer se mliječna mast pri temperaturama većim od sobne gotovo u potpunosti otapa i ponaša se kao tekućina.

Zbog vode koja je prisutna u krutim česticama mlijeka, mliječne čokolade su više lomljive u odnosu na tamne, i često imaju manji sjaj (Beckett, 2008).

4.3. VELIČINA ČESTICA TAMNIH I MLIJEČNIH ČOKOLADA

Tijekom konzumacije čokolade, osjećaj koji se stvara u ustima ovisi direktno o veličini čestica čokolade. Zbog neprikladne veličine čestica može doći do smanjene topljivosti, te prisutnosti muljevitosti i pjeskovitosti. U cilju povećanja tvrdoće i povećanja otpora čokolade lomljenju potrebno je smanjiti veličinu čestica (Afoakwa i sur., 2009).

Na **Slici 19** su prikazani rezultati koji su dobiveni mjerenjem veličine čestica. Prikazani su kao volumna distribucija čestica u postocima za svaki uzorak. Za tamne čokolade je izmjereno da je smanjenjem količine metalnih kuglica, kojima se vršilo miješanje, došlo do proširenja krivulje, tj. prema istraživanjima Afoakwa i sur. (2007b) došlo je do povećanja veličine čestica. Najšira krivulja uočena je kod čokolade koja se proizvodila miješanjem s 2 kg metalnih kuglica, dok su krivulje preostale dvije čokolade, koje su se proizvodile miješanjem s 3 kg i s 2,5 kg metalnih kuglica gotovo jednake.

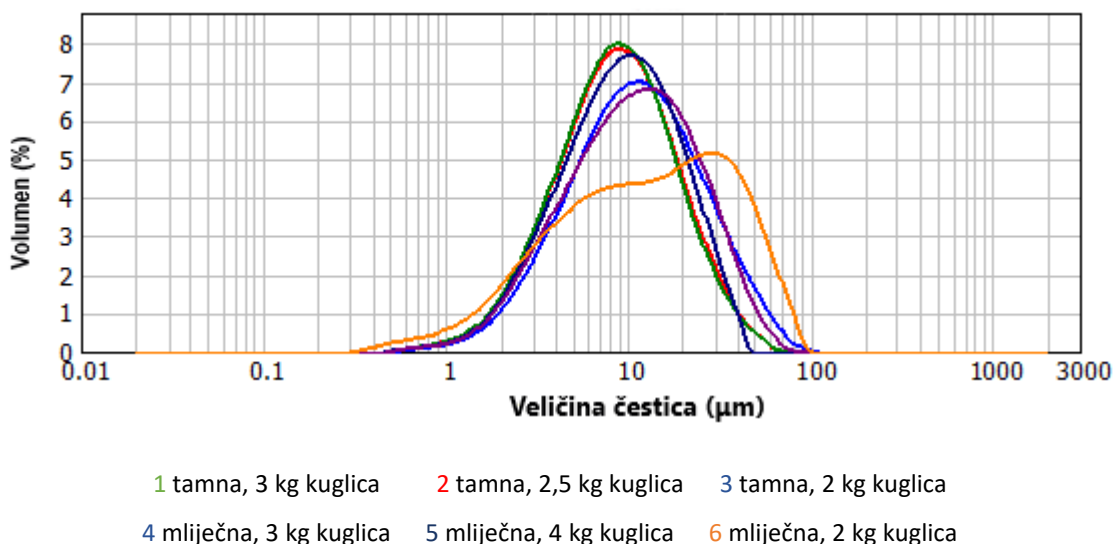
Najveća volumna distribucija izmjerena je u uzorku 1 u kojem 80 % čestica ima jednaku veličinu gledajući na visinu krivulje. Gotovo jednaku volumnu distribuciju ima i uzorak 2. Najniži postotak čestica koje imaju jednaku veličinu kod tamnih čokolada je u uzorku 3.

Za mliječne čokolade je izmjereno da je najveća volumna distribucija čestica prisutna u uzorku 5 u kojem oko 75 % čestica ima jednaku veličinu, što je i prikazano na **Slici 19**. Značajno proširenje krivulje prikazano je u uzorku 6, zaključno time i najveće povećanje veličine čestica i najmanji omjer čestica jednake veličine, što se tiče i mliječnih i tamnih čokolada.

Prema dobivenim rezultatima utvrđeno je da količina metalnih kuglica tijekom miješanja ima značajan utjecaj na veličinu čestica proizvedenih čokolada, odnosno što je manji broj metalnih kuglica tijekom miješanja veća je veličina čestica.

Afoakwa i sur. (2008) su dokazali da povećanje veličine čestica rezultira snižavanjem Casson-ove plastične viskoznosti i granice tečenja. Prema Beckett (2008) poželjna senzorska svojstva

ima čokolada kojoj se veličina čestica kreće u rasponu od 15 do 30 μm . Prema dobivenim rezultatima veličina čestica je i kod tamnih i kod mliječnih čokolada manja od zahtijevane veličine koja osigurava dobre karakteristike čokolade.



Slika 19 Volumna raspodjela veličine čestica u analiziranim uzorcima tamnih i mliječnih čokolada

4.4. CASSON-OVA PLASTIČNA VISKOZNOST I GRANICA TEČENJA

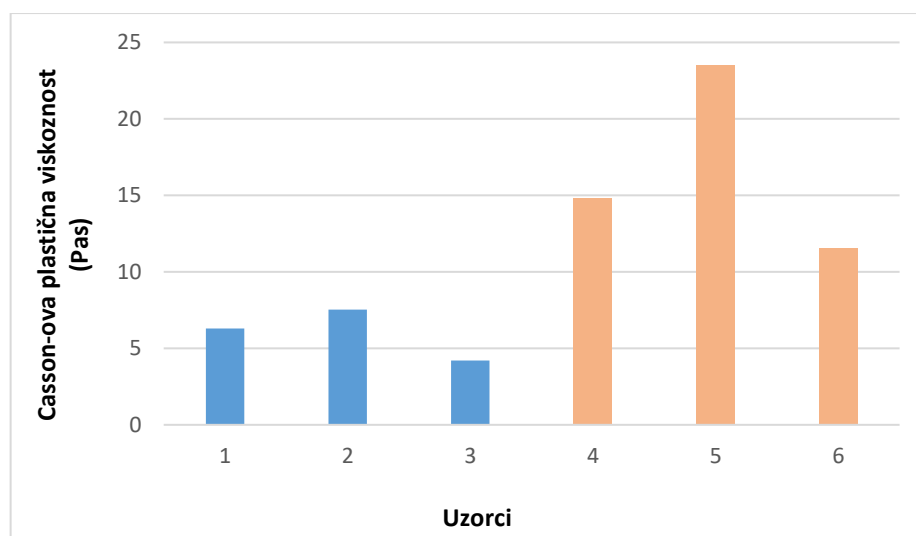
Reološka svojstva su najznačajnija svojstva čokoladne mase s ciljem postizanja odgovarajućih karakteristika gotovog proizvoda. Viskoznost je reološko svojstvo koje ovisi o uvjetima pod kojima se provodi proizvodnja čokolade te o sastojcima koji sačinjavaju čokoladnu masu (Škrabal, 2009).

Čokolada je nenewtonska tekućina, a Casson-ov izraz je korišten za opisivanje gibanja čokolade. Casson-ov izraz definira Casson-ovu plastičnu viskoznost i Casson-ovu granicu tečenja. Rezultati koji su dobiveni provedenim istraživanjima prikazani su na **Slikama 20 i 21**.

Slika 20 prikazuje plastičnu viskoznost tamnih i mliječnih čokolada s različitom količinom metalnih kuglica tijekom miješanja. Tamna čokolada miješana s 2,5 kg metalnih kuglica (uzorak 2) ima najveću viskoznost (7,533 Pas). Viskoznost od 6,296 Pas ima tamna čokolada miješana s 3 kg metalnih kuglica (uzorak 1), dok najmanju viskoznost što se tamnih čokolada tiče (4,21 Pas) ima ona koja je miješana s najmanjom količinom metalnih kuglica; 2 kg (uzorak 3).

Čestice koje su usitnjene u kugličnom mlinu se aglomeriraju, a između njih nastaje puno više dodirnih točaka, čime se pozitivno djeluje na povećanje vrijednosti viskoznosti, a iz toga

proizlazi da veću viskoznost imaju čokolade koje su miješane s većim brojem metalnih kuglica, jer su se čestice više usitnile (Glicerina i sur., 2013). Sva prisutna masnoća mora biti u slobodnom obliku kako bi potaknula tečenje čokoladne mase. Krute čestice kakaa i mlijeka u prahu moraju biti dovoljno samljevene da bi se masnoća oslobodila iz stanica ili njihovog omotača. Također, končiranje mora biti pravilno provedeno kako bi se oslobodila mast iz bilo kojeg aglomerata u kojemu se nalazi. Kako se čestice usitnjavaju povećava se ukupna površina smjese i zbog toga je jako bitno iskoristiti svu prisutnu mast kako bi apsolutno sve čestice bile obavijene njome (Beckett, 2008).



Slika 20 Utjecaj količine metalnih kuglica tijekom miješanja na vrijednosti Casson-ove plastične viskoznosti

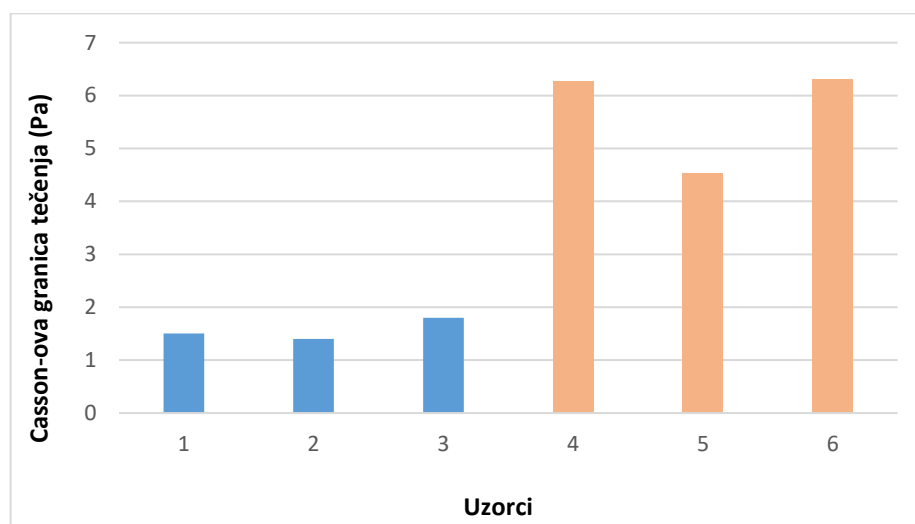
*1-tamna čokolada miješana s 3 kg kuglica; 2-tamna čokolada miješana s 2,5 kg kuglica; 3-tamna čokolada miješana s 2 kg kuglica; 4-mliječna čokolada miješana s 3 kg kuglica; 5-mliječna čokolada miješana s 4 kg kuglica; 6-mliječna čokolada miješana s 2 kg kuglica

Prema **Slici 20** vidljivo je da mliječne čokolade, bez obzira na količinu metalnih kuglica kojima su miješane, imaju puno veću viskoznost u odnosu na tamne čokolade. Krute čestice mlijeka koje se nalaze u mliječnim čokoladama utječu na povećanje udjela vode u čokoladi. Prisutna voda značajno utječe na povišenje viskoznosti (Lucisano i sur., 2006).

Mliječna čokolada (uzorak 5) koja je miješana s najvećom količinom metalnih kuglica (4 kg) ima najveću viskoznost (što se tiče mliječnih čokolada, ali i u usporedbi mliječnih i tamnih) koja iznosi 23,5 Pas, te je ovaj rezultat u skladu s prethodno navedenim istraživanjem kojega su

proveli Lucisano i sur. (2006). Uzorci 4 i 6 imaju podjednake vrijednosti viskoznosti, gotovo upola manje nego kod uzorka 5. Zaključno, kod mliječnih čokolada viskoznost se smanjivala sa smanjenjem količine metalnih kuglica kojima se vršilo miješanje čokolada.

Slika 21 prikazuje granicu tečenja tamnih i mliječnih čokolada koje su miješane s različitom količinom metalnih kuglica. Uspoređujući uzorke tamnih čokolada, vidljiv je neznatni pad vrijednosti u uzorku 2 u usporedbi s uzorkom 1. U uzorku 3 uočeno je blago povećanje vrijednosti u odnosu na uzorke 1 i 2. Tamna čokolada miješana s 3 kg metalnih kuglica (uzorak 1) ima granicu tečenja 1,505 Pa, tamna čokolada miješana s 2,5 kg metalnih kuglica (uzorak 2) ima granicu tečenja 1,404 Pa, dok tamna čokolada miješana s 2 kg kuglica (uzorak 3), kako je i navedeno ranije, ima najveću vrijednost granice tečenja koja iznosi 1,799 Pa.



Slika 21 Utjecaj količine metalnih kuglica tijekom miješanja na vrijednosti Casson-ove granice tečenja

*1-tamna čokolada miješana s 3 kg kuglica; 2-tamna čokolada miješana s 2,5 kg kuglica; 3-tamna čokolada miješana s 2 kg kuglica; 4-mliječna čokolada miješana s 3 kg kuglica; 5-mliječna čokolada miješana s 4 kg kuglica; 6-mliječna čokolada miješana s 2 kg kuglica

Mliječne čokolade neovisno o količini metalnih kuglica imaju znatno više vrijednosti granice tečenja u odnosu na tamne čokolade. Razlog tome je udio slobodne mliječne masti koja dolazi iz mlijeka u prahu. Najveća vrijednost granice tečenja uočena je kod mliječne čokolade koja je miješana s 2 kg metalnih kuglica (uzorak 5) i iznosi 6,306 Pa, neznatno manja vrijednost uočena je kod uzorka 4, iznosi 6,271 Pa, a tek u uzorku 5 primijećen je malo veći pad vrijednosti za granicu tečenja i iznosi 4,529 Pa. Zaključno tome, kod mliječnih čokolada granica tečenja se povećava kako se smanjuje količina metalnih kuglica kojima se vršilo miješanje čokolada.

5. ZAKLJUČCI

Zaključci koji se mogu izvesti na osnovi provedenog istraživanja su:

1. Ukupna promjena boje nakon tjedan dana veća je kod tamnih nego kod mliječnih čokolada. Tamna čokolada miješana 3 h s 2 kg kuglica i mliječna čokolada miješana 3 h s 2 kg kuglica predstavljaju uzorke s najvećom ukupnom promjenom boje uspoređujući tamne i mliječne čokolade. WI (indeks bjeline) se vremenom smanjio u svim uzorcima, uz iznimku tamne čokolade miješane s 2 kg kuglica u kojoj se povećao.
2. Tvrdća tamnih čokolada smanjivala se smanjenjem količine kuglica kojima se vršilo miješanje, a tvrdća mliječnih čokolada se povećavala smanjenjem količine kuglica. Najveću tvrdću od svih uzoraka imala je tamna čokolada miješana s 3 kg metalnih kuglica, a najmanju mliječna čokolada miješana s 4 kg kuglica.
3. Količina metalnih kuglica tijekom miješanja direktno utječe na veličinu čestica. Smanjenjem količine kuglica tijekom miješanja krivulja se proširuje i povećava se veličina čestica. Najveću volumnu distribuciju čestica imala je tamna čokolada miješana s 3 kg kuglica, u kojoj najveći udio čestica ima jednaku veličinu. Uzorak mliječne čokolade koja je miješana s 2 kg kuglica prikazuje najveće proširenje krivulje, što predstavlja najveće povećanje veličine čestica i najmanji omjer čestica jednake veličine.
4. Kod tamnih čokolada veća viskoznost je postignuta povećanjem količine metalnih kuglica tijekom miješanja. Mliječne čokolade općenito su imale znatno veću viskoznost, a viskoznost im se smanjivala smanjenjem količine metalnih kuglica. Najveću vrijednost granice tečenja što se tamnih čokolada tiče ima uzorak 3 miješan s 2 kg kuglica. Mliječne čokolade imale su veće vrijednosti granice tečenja u odnosu na tamne čokolade, a povećanje vrijednosti granice tečenja zabilježeno je smanjenjem količine kuglica tijekom miješanja.

6. LITERATURA

- Ačkar Đ: Materijali s predavanja na kolegiju „*Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda*“. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2013.
- Adžić D: Praćenje reoloških svojstava mliječne čokoladne mase Premium u tvornici konditorskih proizvoda Zvečevo d.d. Požega. *Završni rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2011.
- Afoakwa EO: *Chocolate science and technology, 2nd edition*. Wiley Blackwell, York, UK, 2016.
- Afoakwa EO, Paterson A, Fowler M: Factors influencing rheological and textural qualities in Chocolate - a review. *Trends in Food Science & Technology* 18:290-298, 2007a.
- Afoakwa EO, Paterson A, Fowler M: Effects of particle size distribution and composition on rheological properties of dark chocolate. *European food research and technology* 226:1259-1268, 2007b.
- Afoakwa EO, Paterson A, Fowler M, Vieira J: Relationship between rheological, textural and melting properties of dark chocolate as influenced by particle size distribution and composition. *European food research and technology* 227(4):1215-1223, 2008.
- Afoakwa EO, Paterson A, Fowler M, Vieira J: Microstructure and mechanical properties related to particle size distribution and composition in dark chocolate. *International Journal of Food Science and Technology* 44:111-119, 2009.
- Alamprese C, Datei L, Semeraro Q: Optimization of processing parameters of a ball mill refiner for chocolate. *Journal of Food Engineering* 83:638-636, 2007.
- Atik SD, Bölük E, Toker SO, Palabiyik I, Konar N: Investigating the effects of ILecithin -PGPR mixture on physical properties of milk chocolate. *LWT-Food science and technology* 129: 109548, 2020.
- Babić J: Materijali s predavanja na kolegiju „*Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda*“. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2016.
- Barišić V: Fizikalna svojstva i udio ergot alkaloida u kukuruznim snack proizvodima s dodatkom raženih posija. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2018.
- Beckett ST: Chocolate manufacture. U *Industrial chocolate manufacture and use, 4nd edition*, str. 11-28. Wiley Blackwell, UK, 2009.
- Beckett ST: *The Science of Chocolate*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2008.
- Debaste F, Kegelaers Y, Liégeois S, Ben Amor H, Halloin V: Contribution to the modelling of chocolate tempering process. *Journal of food engineering* 88: 568-575, 2008.
- Engeseth JN, Ac Pangan MF: Current context on chocolate flavor development- a review. U *Sensory science and consumer perception*. Current opinion in food science 21: 84-91, 2018.

- Garti N, Aserin A: Effect of Emulsifiers on Cocoa Butter and Chocolate Rheology, Polymorphism, and Bloom. U *Cocoa Butter and Related Compounds*, str. 275-305. The Ratner Chair of Chemistry, Israel, 2012.
- Glicerina V, Balestra F, Dalla Rosa M, Romani S: Rheological, textural and calorimetric modifications of dark chocolate during process. *Journal of food engineering* 119:173-179, 2013.
- Jovičić D: Utjecaj procesnih parametara i sastojaka na reološka svojstva emulzije ulja i vode. *Specijalistički rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2016.
- Jozinović A: Materijali s predavanja na kolegiju „*Tehnologija konditorskih i srodnih proizvoda*“. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2012.
- Krüger C: Sugar and bulk sweeteners. U *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, str. 72-101. Wiley Blackwell, Chichester, UK, 2017.
- Lucisano M, Casiraghi E, Mariotti M: Influence of formulation and processing variables on ball mill refining of milk chocolate. *European food research and technology* 223:797-802, 2006.
- Mijić D: Intolerancija na laktozu. *Završni rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2015.
- MPŠVG, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnog gospodarstva RH: *Pravilnik o kakau i čokoladnim proizvodima*. Narodne novine 73/05, 2005.
- Ostrowska-Ligeża E, Marzec A, Górska A, WirkowskaWojdyła M, Bryś J, Rejch A, Czarkowska K: A comparative study of thermal and textural properties of milk, white and dark chocolates. *Thermochimica Acta* 671: 60-69, 2019.
- Pajin B, Dokić Lj, Zarić D, Šoronja Simović D, Lončarević I, Nikolić I: Crystallization and rheological properties of soya milk chocolate produced in a ball mill. *Journal of food engineering* 114:70-74, 2013.
- Pavlović, D: Proteini sirutke. *Završni rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2009.
- Pichler A: Utjecaj dodataka i skladištenja na kvalitetu, reološka i termofizikalna svojstva paste od maline. *Doktorski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2011.
- Pichler A: Materijali s predavanja na kolegiju „*Procesi u prehrambenoj industriji*“. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2017.
- Prevendar T: Praćenje udjela masti u proizvodnji čokolade. *Završni rad*. Veleučilište u Požegi, Požega, 2018.
- Škrabal S: Utjecaj sastojaka na reološko ponašanje čokoladnih masa i stabilnost čokolada. *Doktorski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2009.

Token OS, Zorlucan FT, Konar N, Daglioglu O, Sagdic O, Sener D: Investigating the effect of production process of ball mill refiner on some physical quality parameters of compound chocolate: response surface methodology approach. *International journal of food science and technology* 52:788-799, 2016.

Web izvor 1: <https://hr.wikipedia.org/wiki/%C4%8Cokolada> [11. 3. 2020.]

Web izvor 2: <https://sites.google.com/site/cokolada62442/> [11. 3. 2020.]

Web izvor 3: <https://repozitorij.ptfos.hr/islandora/object/ptfos%3A1789/datastream/PDF/view> [12. 3. 2020.]

Web izvor 4: <http://www.lamba.hr/proizvodi/mlijecni-i-kakao-proizvodi/vanilin-prah/> [12. 3. 2020.]

Web izvor 5: <https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/cokolada> [20. 3. 2020.]

Web izvor 6: <https://hr.bizzportal.ru/vlastiti-biznis-proizvodnja-cokolade-tehnologija-i-oprema-za-proizvodnju-cokolade/> [15. 4. 2020.]

Web izvor 7: <http://www.rheologysolutions.com/thermo-scientific-haake-rheostress-600-sensor-systems-2/> [15. 6. 2020.]

Web izvor 8: <https://www.selectscience.net/products/mastersizer-2000/?prodID=13119> [15. 6. 2020.]

Weyland M, Hartel R: Emulsifiers in confectionery. U *Food emulsifiers and their applications*, str. 285-306. Springer, New York, SAD, 2008.

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

Zarić DB, Pajin SB, Lončarević SI, Petrović SJ, Đoković SMM: Effects of the amount of soy milk on thermorheological, thermal and textural properties of chocolate with soy milk. *Acta periodica technologica* 46: 115-127, 2015.