Utjecaj dodatka kakaove ljuske na svojstva mliječne čokolade

Milošević, Ines

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:109:980843

Rights / Prava: Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Ines Milošević

UTJECAJ DODATKA KAKAOVE LJUSKE NA SVOJSTVA MLIJEČNE ČOKOLADE

DIPLOMSKI RAD

Osijek, studeni, 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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 ugljikohidrata i konditorskih proizvoda
Tema rada je prihvaćena na VII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2019./2020. održanoj 29. svibnja 2020.
Mentor: prof. dr. sc. *Drago Šubarić*
Komentor: izv. prof. dr. sc. *Ivana Flanjak*
Pomoć pri izradi: *Veronika Barišić*, mag. ing. techn. aliment.

Utjecaj dodatka kakaove ljuske na svojstva mliječne čokolade

Ines Milošević, 0113140114

Sažetak: Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti kakav utjecaj će imati dodatak kakaove ljuske na svojstva mliječne čokolade. Čokolade su proizvedene u laboratorijskom kugličnom mlinu uz dodatak netretirane i tretirane kakaove ljuske u udjelima od 2,5 % i 5 %. Kakaova ljuska tretirana je visokonaponskim električnim pražnjenjem 15 minuta na frekvenciji 40 Hz i u koncentraciji ljuske od 3 %. Nakon procesa miješanja u kugličnom mlinu čokolade su ručno temperirane, oblikovane i ohlađene. Nakon proizvodnje određeni su sljedeći parametri: boja, tekstura, veličina čestica i viskoznost. Istraživanjem je utvrđeno da je dodatkom kakaove ljuske došlo do promjena na čokoladama, odnosno došlo je do potamnjivanja čokolada, povećanja tvrdoće, plastične viskoznosti i granice tečenja. Također veličina čestica se povećala, a ukupna površina čestica smanjila se dodatkom kakaove ljuske.

Ključne riječi: mliječna čokolada, kakaova ljuska, visokonaponsko električno pražnjenje

Rad sadrži: 42 stranice
16 slika
3 tablica
0 priloga
44 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

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

1.	izv. prof. dr. sc. *Đurđica Ačkar*	Predsjednik
2.	prof. dr. sc. *Drago Šubarić*	Član-mentor
3.	izv. prof. dr. sc. *Ivana Flanjak*	Član-komentor
4.	doc. dr. sc. *Antun Jozinović*	Zamjena člana

Datum obrane: 23. studenog 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

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

Graduate program: Food engineering

Scientific area:	Biotechnical sciences
Scientific field:	Food technology
Course title:	Technology of carbohydrates and confectionery product
Thesis subject	was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. VII held on May 29, 2020.
Supervisor:	prof. dr. sc. *Drago Šubarić*
Co-supervisor:	izv. prof. dr. sc. *Ivana Flanjak*
Technical assistance:	*Veronika Barišić,* mag. ing. techn. aliment.

Effect of Addition of Cocoa Shell on Properties of Milk Chocolate

Ines Milošević, 0113140114

Summary: The aim of this study was to determine the effect of addition of cocoa shells on the properties of milk chocolate. Chocolates were produced in a laboratory ball mill with the addition of untreated and treated cocoa shells in proportions of 2.5% and 5%. The cocoa shell was treated with high-voltage electrical discharge for 15 minutes at frequency of 40 Hz and at shell concentration of 3%. After the mixing process in ball mill, the chocolates were hand tempered, shaped and cooled. After the production process the following parameters were determined: colour, texture, particle size and viscosity. The research established that the addition of cocoa shells led to changes in chocolates, i.e. darkening of chocolates, increase in hardness, plastic viscosity and yield stress. Also, particle size was larger and specific surface area was smaller in samples with added cocoa shell.

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

Thesis contains:
42 pages
16 figures
3 tables
0 supplements
44 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1.	*Đurđica Ačkar*, PhD, associate prof.	chair person
2.	*Drago Šubarić*, PhD, prof.	supervisor
3.	*Ivana Flanjak*, PhD, associate prof.	co-supervisor
4.	*Antun Jozinović*, PhD, assistant prof.	stand-in

Defense date: November, 23, 2020

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

Rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost pod projektom UIP-2017-05-8709.

Zahvaljujem se mentoru i svim suradnicima te Veroniki Barišić, mag. ing. techn. aliment. na vremenu i pomoći oko izrade ovog diplomskog rada.

Veliko hvala mojim roditeljima što su mi omogućili školovanje, ostalim članovima obitelji, prijateljima i dečku koji su pružili podršku tijekom studiranja.

Sadržaj

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. ČOKOLADA 4

2.2. SIROVINE U PROIZVONJI ČOKOLADE 5

2.2.1. Kakaovo zrno, kakaova masa, kakaov maslac 5

2.2.2. Šećeri 8

2.2.3. Mlijeko i mliječni proizvodi 8

2.2.4. Emulgatori 9

2.2.5. Aroma 10

2.2.6. Kakaova ljuska 10

2.3. TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE ČOKOLADE 11

2.4. REOLOŠKA SVOJSTVA 16

2.5. VISOKONAPONSKO ELEKTRIČNO PRAŽNJENJE 18

3. EKSPERIMENTALNI DIO 20

3.1. ZADATAK 21

3.2. MATERIJAL I METODE 21

3.3. METODE 21

3.3.1. Priprema kakaove ljuske 21

3.3.2. Proizvodnja čokolade 22

3.3.3. Određivanje boje 23

3.3.4. Određivanje teksture 24

3.3.5. Određivanje veličine čestica 25

3.3.6. Određivanje viskoznosti 26

3.3.7. Statistička analiza 26

4. REZULTATI I RASPRAVA 27

4.1. BOJA ČOKOLADE 28

4.2. TEKSTURA ČOKOLADE 30

4.3. VELIČINA ČESTICA 31

4.4. CASSON-OVA PLASTIČNA VISKOZNOST I GRANICA TEČENJA 32

5. ZAKLJUČCI 35

6. LITERATURA 37

1. UVOD

Čokolada predstavlja homogeni proizvod dobiven posebnim tehnološkim postupkom uz obradu šećera s dijelovima kakaovog zrna. Osim ovih sirovina u proizvodnji čokolade koriste se i druge, poput emulgatora ili mlijeka kada se proizvodi mliječna čokolada (Ačkar, 2019).

U proizvodnji čokolade sve više se koriste kuglični mlinovi koji provode procese valcanja i končiranja odjednom čime se skraćuje proces proizvodnje. Također se u proizvodnji sve više koriste nove sirovine kojima se pokušava, bez utjecaja na kvalitetu proizvoda, smanjiti troškove proizvodnje (Anić, 2019).

Ljuska kakaovog zrna uklanja se prije ili nakon prženja kakaovog zrna i smatra se nusproizvodom prerade kakaovca te je premalo iskorištena. Sve više istraživanja pokazuje da je ljuska kakaovog zrna nutritivno bogata i počinje se sve više upotrebljavati u prehrambenoj industriji za proizvodnju funkcionalnih proizvoda (Okiyama i sur., 2017).

Tehnika visokonaponskog električnog pražnjenja (engl. *High Voltage Electrical Discarge*-HVED) u novije vrijeme sve se više proučava i koristi pri proizvodnji proizvoda kod kojih nisu poželjne visoke temperature. Obrada otpadnih voda, dekontaminacija hrane te ekstrakcija bioaktivnih komponenti neki su od primjera gdje se HVED najčešće koristi (Barišić i sur., 2020a).

Cilj ovog rada bio je ispitati fizikalna svojstva mliječne čokolade proizvedene u laboratorijskom kugličnom mlinu uz dodatak različitih udjela netretirane kakaove ljuske i kakaove ljuske tretirane visokonaponskim električnim pražnjenjem u odnosu na mliječnu čokoladu bez dodatka kakaove ljuske.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ČOKOLADA

Iako su ljudi još prije 2500 godina koristili kakaovac, čokolada kakvu poznajemo danas pojavila se tek prije 150 godina (Vrzan, 2017). Prva civilizacija koja je započela s primjenom čokolade bile su Maye te je čokolada bila simbol bogatstva i moći, a kakaova zrna služila su kao valuta i koristila se kao sredstvo plaćanja (Jozinović, 2012).

Prema Pravilniku (MPŠVG, 2005): „Čokolada je proizvod dobiven od kakaovih proizvoda i šećera koji mora sadržavati najmanje 35 % ukupne suhe tvari kakaovih dijelova, najmanje 18 % kakaovog maslaca i najmanje 14 % bezmasne suhe tvari kakaovih dijelova."

Osnovne sirovine u proizvodnji čokolade su: kakaovo zrno, kakaova masa, kakaov maslac, šećer te mlijeko i mliječni proizvodi (Ačkar, 2013). Osim ovih osnovnih sirovina koriste se još i drugi šećeri, emulgatori, mlijeko u prahu, zamjenske masti i različiti dodaci ovisno o tome kakva čokolada se želi dobiti (Škrabal, 2009).

Prva uploče na „rebrasta" čokolada nastala je 1849. godine u tvrtki „Joseph Storrs Fry & Sons". Takvo otkriće predstavljalo je povijesni trenutak u proizvodnji čokolade jer je to bila prva čokolada koja se mogla zagristi, a ne piti. Nakon stvaranja rebraste čokolade Henri Nestle je u smjesu kakaovog praha, šećera i kakaovog maslaca dodao kondenzirano mlijeko te tako proizveo mliječnu čokoladu koja je brzo postala najpopularnija slastica među ljudima (Vrzan, 2017).

Mliječna čokolada predstavlja proizvod dobiven od kakaovih proizvoda, šećera i mlijeka ili mliječnih proizvoda, a koji mora sadržavati najmanje 25 % ukupne suhe tvari kakaovih dijelova, 14 % suhe tvari mlijeka, 2,5 % bezmasne suhe tvari kakaovih dijelova, 3,5 % mliječne masti te 25 % ukupne masti (kakaov maslac i mliječna mast) (MPŠVG, 2005).

U Europu kakaovo zrno prvi puta donosi Columbo kao suvenir 1502. godine ne znajući koja je bila njegova prava vrijednost. U 17. stoljeću se zatim diljem Europe otvaraju „Kuće čokolade" koje su posluživale čokoladni napitak, skup i dostupan samo bogatima (Jozinović, 2012).

U Hrvatskoj proizvodnja čokolade počinje nešto kasnije. Godine 1897. prva hrvatska tvornica čokolade bila je „Union" u Zagrebu koja prestaje raditi zbog Prvog svjetskog rata i nemogućnosti opskrbe kakaovim zrnom. Nakon godina usavršavanja izrade čokolade Hrvati su počeli otvarati nove tvornice koje još i danas postoje: Kraš, Zvečevo i Kandit (Vrzan, 2017).

Javljale su se i rasprave oko čokolade. Postavljalo se pitanje je li čokolada hrana, droga ili lijek. Bilo je razilaženja u mišljenjima, ali ipak je bilo teško za shvatiti da nešto što daje toliki užitak može biti grijeh. Dokazano je da čokolada ima i ljekovita svojstva, a u tradicionalnoj medicini se osim čokolade koriste i ostali dijelovi kakaovca (kora stabla kakaovca, ulje sjemenki, cvjetovi te kakaov maslac) (Vrzan, 2017).

Na svojstva čokolade (fizikalna i senzorska) te na stabilnost velik utjecaj imaju kvaliteta sirovina koje se koriste, parametri tijekom proizvodnje i uvjeti čuvanja. Stoga se proizvodnji mora pristupiti s posebnom pažnjom (Škrabal, 2009).

2.2. SIROVINE U PROIZVONJI ČOKOLADE

2.2.1. Kakaovo zrno, kakaova masa, kakaov maslac

Kakaovo zrno (**Slika 1**) ili osušene fermentirane sjemenke ploda biljke kakaovac najvažniji je sastojak za izradu čokolade te joj daje jedinstven okus (Beckett i sur., 2017).



Slika 1 Kakaovo zrno (Jozinović, 2012)

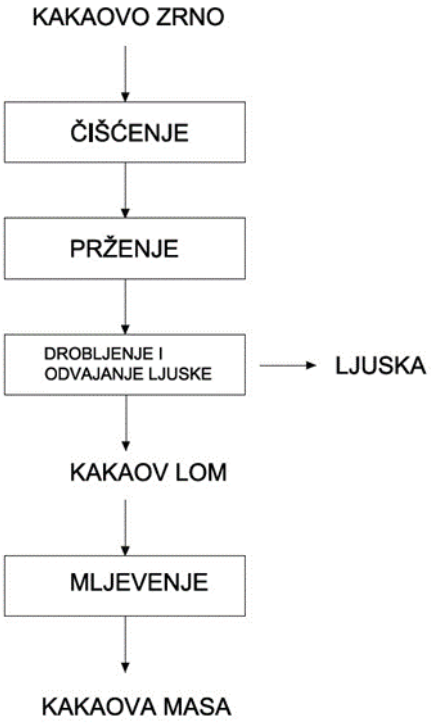
Koliko je kakaovo posebno govori i samo ime kakaovca *Theobroma cacao*, što u prijevodu znači „hrana bogova“ (Babić, 2017). Samo drvo kakaovca (*Theobroma cacao* L.) potječe iz srednje i južne Amerike, a uzgaja se u zemljopisnom području 20° južno i sjeverno od ekvatora. Područje na kojem se uzgaja kakaovac mora imati određene uvjete, biti ispod 700 m nadmorske visine te biti bogato hranjivim tvarima. Glavna područja uzgoja kakaovca su Zapadna Afrika, Jugoistočna Azija i Južna Amerika, dok su najveći svjetski proizvođači kakaovog zrna: Obala Bjelokosti, Gana, Indonezija, Nigerija i Brazil (Jozinović, 2012).

Postoji nekoliko vrsta kakaovca, ali tri vrste su najzastupljenije. Prva vrsta je Criollo, koja daje plod blagog okusa i fine arome te se ova vrsta smatra najdragocjenijom. Druga vrsta Forastero

ima nešto manje izražen okus veće gorčine te slabu aromu. Treća vrsta Trinitario hibrid je Criolla i Forastera. Bogat je kakaovim maslacem te ga karakterizira jaka aroma (Vrzan, 2017).

Primarna prerada kakaovih zrna sastoji se od branja kakaovog ploda, vađenja kakaovih zrna, fermentacije, sušenja i transporta (Babić, 2017). Nakon branja kakaovog ploda, sjemenke unutar 24 sata moraju biti podvrgnute fermentaciji. Fermentacija je vrlo važan i nezamjenjiv proces jer o njoj ovisi kvaliteta kakaovog zrna (vrijeme fermentacije, uvjeti, prekidanje fermentacije u pravo vrijeme i dr.). Glavni ciljevi fermentacije su hidroliza pektinskih tvari, stvaranje octene kiseline, uništavanje biološke aktivnosti klice te stvaranje uvjeta za biokemijske i kemijske promjene u zrnu (Leko, 2016). Fermentacija se odvija u tri faze. Prva faza traje od 24 do 36 sati, gdje anaerobni kvasci uz uvjete smanjene količine kisika i pH nižim od 4 provode alkoholnu fermentaciju (šećere prevode u etanol i CO_2). Tijekom ove faze dolazi do hidrolize pektinskih tvari i likvefakcije pulpe, te pulpa prelazi u tekuće stanje i odvaja se od kakaovog zrna. Potrebno je ovu fazu pravovremeno prekinuti intenzivnim miješanjem i aeracijom kakaovih zrna, odnosno potrebno je stvoriti aerobne uvjete da bi mogla započeti sljedeća faza. Druga faza se odvija u aerobnim uvjetima i traje od 48 do 96 sati. Aerobni uvjeti potiču rast mliječno-kiselih bakterija (*Lactobacillus*). U trećoj fazi intenzivno se razvijaju bakterije octene kiseline zbog povećane količine etanola, sniženog pH i aerobnih uvjeta. Bakterije octene kiseline (*Acetobacter* i *Gluconobacter*) oksidiraju etanol u octenu kiselinu, pri čemu se oslobađa velika količina topline, što dovodi do porasta temperature preko 50 °C. Porast temperature te prolazak etanola i kiseline kroz ljusku u unutrašnjost zrna dovodi do uništenja klice, odnosno odumiranja zrna. Ova fermentacija se čak ne može ni nazvati pravom fermentacijom zrna jer ustvari fermentira pulpa koja se nalazi na zrnu (predstavlja povoljnu podlogu za rast mikroorganizama jer sadrži 10 – 15 % šećera), te mikroorganizmi ne dolaze u kontakt s kotiledonom (unutrašnjost zrna). Fermentacija dovodi do niza promjena, kao što su: likvefakcija pulpe, uklanjanje pulpe od zrna, nastanak specifične boje zrna i prekursora arome (iz njih će tijekom prženja nastati karakteristična aroma kakaovog zrna) i odumiranja zrna (uništavanje klice) (Babić, 2017). Nakon fermentacije zrno ide na sušenje da ne bi došlo do negativnih promjena tijekom skladištenja, jer zrno nakon fermentacije sadrži i do 60 % vode. Sušenjem se količina vode smanjuje na 5 – 7 % (Leko, 2016). Ako je udio vlage veći od 8 % može se razviti plijesan, ali ne smije biti ni niži od 5 %, jer su zrna tada lako lomljiva što dovodi do oštećenja (Babić, 2017).

Najvažnije faze tijekom prerade kakaovog zrna (**Slika 2**) su: čišćenje, prženje, drobljenje i odvajanje kakaove ljuske i klice.



Slika 2 Shema proizvodnje kakaove mase (Leko, 2016)

Kakaov lom je jezgra kakaovog zrna bez ljuske i klice. Mehaničkim usitnjavanjem kakaovog loma na čestice veličine oko 30 µm dobije se kakaova masa (Ačkar, 2013), koja je proizvod tekuće do polutekuće konzistencije, tamno smeđe boje i sadržaja masti od 52 do 57 % (Škrabal, 2009).

Prešanjem kakaove mase, alkalizirane kakaove mase, kakaovog loma i alkaliziranog kakaovog loma dobije se kakaov maslac (Jozinović, 2012). Prema Pravilniku, kakaov maslac je mast dobivena iz kakaovih zrna ili dijelova kakaovih zrna koja ima sljedeća svojstva:

- količina slobodnih masnih kiselina (izraženih kao oleinska kiselina): najviše 1,75 %;
- neosapunjive tvari (određene korištenjem petrol etera): najviše 0,5 %, osim za prešani kakaov maslac najviše 0,35 % (MPŠVG, 2005).

Prema procesu proizvodnje razlikuje se: prešani, ekspeler i rafinirani kakaov maslac (Jozinović, 2012). Glavni sastojak kakaovog maslaca su trigliceridi kojih ima oko 98 %, a dominantne masne kiseline su palmitinska, stearinska i oleinska. Kakaov maslac može kristalizirati u šest

kristalografskih oblika (I - VI ili Y - β). Svaki od oblika ima određenu temperaturu taljenja koja se povećava prema većem broju kristalnog oblika (što znači da VI oblik ima najvišu temperaturu) (Babić, 2016). Osim temperature taljenja razlikuju se i po veličini (opada od I do VI) i termodinamičkoj stabilnosti (raste od I do VI) (Škrabal, 2009).

Danas se zbog visoke cijene kakaovog maslaca, dostupnosti i stabilnosti sve više koriste zamjenske masti. Primjenom određenih zamjenskih masti može se ciljano djelovati na neka svojstva čokolade, a uz to se skraćuje proizvodni proces i cijena same proizvodnje (Jozinović, 2012).

2.2.2. Šećeri

Šećer (kemijski naziv saharoza) je kristalizirani disaharid slatkog okusa ekstrahiran iz šećerne repe ili šećerne trske, izgrađen od monosaharida glukoze i fruktoze povezanih glikozidnom vezom. Osim saharoze postoji još vrsta šećera, poput glukoze, fruktoze, laktoze, itd., ali najviše se u proizvodnji čokolade kao sladilo koristi saharoza (Krüger, 2017). U novije vrijeme zbog različitih želja potrošača, kao što su dijetalni konditorski proizvodi i konditorski proizvodi za dijabetičare, sve više se koriste drugi zaslađivači poput šećernih alkohola (sorbitol, manitol i dr.) (Jozinović, 2012). Osim na sam okus čokolade i slatkoću, šećeri imaju utjecaj i na proces proizvodnje (Krüger, 2017).

2.2.3. Mlijeko i mliječni proizvodi

Pri proizvodnji mliječne čokolade neophodni su sastojci mlijeka koji utječu na okus i teksturu svojstvenu mliječnoj čokoladi, ali i na boju i svojstva tečenja (Skytte i Kaylegian, 2017). Mlijeko i mliječne prerađevine povećavaju nutritivnu vrijednost čokolade (Škrabal, 2009). Najčešće korišteni su kondenzirano zaslađeno mlijeko i mlijeko u prahu (Jozinović, 2012).

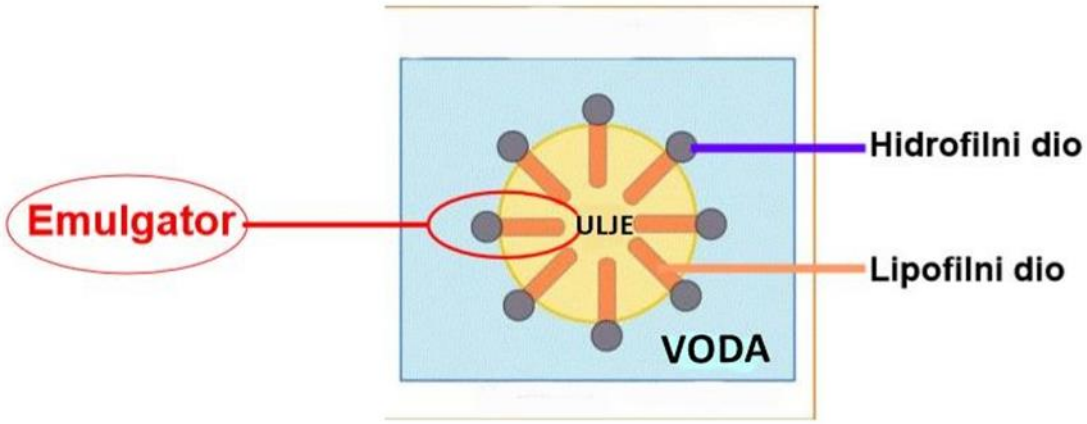
Kondenzirano zaslađeno mlijeko dobiva se uparavanjem mlijeka uz dodatak šećera (dodatkom šećera produljuje se trajnost kondenziranog mlijeka) (Jozinović, 2012).

Mlijeko u prahu se dobiva sušenjem na valjcima ili raspršivanjem. Mlijeko u prahu koje je proizvedeno sušenjem na valjcima sadrži visok udio slobodne mliječne masti koja snižava viskoznost čokoladne mase čime se olakšava proizvodnja i štedi na kakaovom maslacu, koji inače služi za kontrolu viskoznosti. Mlijeko u prahu dobiveno raspršivanjem lakše se otapa u vodi, bolje homogenizira te je manja vjerojatnost mikrobiološkog kvarenja. Uz to je jeftinije od

mlijeka u prahu dobivenog sušenjem na valjcima i zbog toga se više koristi, iako mlijeko dobiveno sušenjem na valjcima ima veći utjecaj na sniženje viskoznosti i daje intenzivniji mliječni okus čokolade (Škrabal, 2009).

2.2.4. Emulgatori

Emulgatori su površinski aktivne tvari bez kojih je u današnje vrijeme nemoguća proizvodnja čokolade (Škrabal, 2009). Emulgatori sadrže hidrofilne i hidrofobne skupine i zadaća im je da smanjuju površinsku napetost između dviju faza koje se inače međusobno ne miješaju (**Slika 3**) (Jozinović, 2012).



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

U čokoladnoj masi emulgatori se smještaju na granici tekuće (kakaov maslac) i čvrste faze (čestice šećera, kakaovih čestica i mlijeka u prahu). Zbog lipofilnih i hidrofilnih skupina koje sadrže, emulgatori smanjuju površinsku napetost i tako snižavaju viskozitet, zbog čega se najčešće i koriste u konditorskoj industriji (Babić, 2016).

Pozitivni učinci emulgatora u proizvodnji čokolade su:

- reguliranje reoloških svojstava čokolade;
- utjecaj na brzinu kristalizacije i nastanak stabilnih oblika kakaovog maslaca i drugih masti;
- inhibicija sivljenja čokoladnih proizvoda (migracija masti);
- pravilni odabir i primjena imaju povoljan utjecaj na ekonomičnost procesa (sniženje udjela kakaovog maslaca) (Škrabal, 2009).

U proizvodnji čokolade emulgatori se upotrebljavaju u malim koncentracijama. Mogu se podijeliti na prirodne (lecitin) i sintetske (poliglicerol poliricinoleat-PGPR i citrem). Najčešće korišten emulgator u konditorskoj industriji je lecitin, a dodaje se u udjelu 0,3 – 0,5 % (Jozinović, 2012).

2.2.5. Aroma

Aromatične tvari ili arome su aditivi koncentriranog mirisa, dodaju se prehrambenim proizvodima u vrlo malim koncentracijama radi postizanja ili dopune mirisa/okusa (Jozinović, 2012). Aroma se još može definirati kao ukupan organoleptički osjećaj koji nastaje tijekom unošenja hrane u usta.

Prema podrijetlu arome se mogu podijeliti na:

- prirodne aromatične tvari,
- prirodno identične aromatične tvari i
- umjetne aromatične tvari (Trgovac, 2018).

U proizvodnji čokolade najviše se upotrebljava vanilin. To je organski spoj koji je prirodno prisutan u vaniliji, a pripada skupini prirodno identičnih aromatičnih tvari. U proizvodnji čokolade se koristi kao mirisna i aromatična tvar (Trgovac, 2018).

2.2.6. Kakaova ljuska

Otpad prehrambene industrije postaje sve veći problem s ekološke, ali i ekonomske strane uzrokujući zagađenje okoliša. Stoga se zbog povećanja svjetske populacije, kao i sve manje sirovina kao izvora hrane u prehrambenoj industriji sve više koristi materijal koji se do tada smatrao otpadom. Kakaova ljuska (**Slika 4**) jedan je od primjera takvih nusproizvoda (Panak Balentić i sur., 2018).



Slika 4 Kakaova ljuska (Panak Balentić i sur., 2018)

Do sada se kakaova ljuska koristila za proizvodnju biogoriva, kao hrana za životinje ili kao gnojivo. Novija istraživanja pokazuju da je kakaova ljuska izvor bioaktivnih komponenata, prehrambenih vlakana, fenolnih spojeva i dr. te da se može koristiti i u proizvodnji funkcionalnih proizvoda, kao i konditorskih i pekarskih proizvoda ili u pripremi niskokaloričnih dijetetskih i proizvoda bogatih vlaknima (Križić, 2018). Osim toga, ljuska je relativno jeftina sirovina te se osim u navedene svrhe može koristiti i za ekstrakciju različitih komponenti (Panak Balentić i sur., 2018). Iako je kakaova ljuska izvor prehrambenih vlakana treba uzeti u obzir da ona mogu mijenjati viskoznost i strukturu hrane. Ljuska je smeđe boje i ima čokoladni okus pa se može primjenjivati kao bojilo ili aroma u nekim proizvodima (Okiyama i sur., 2017).

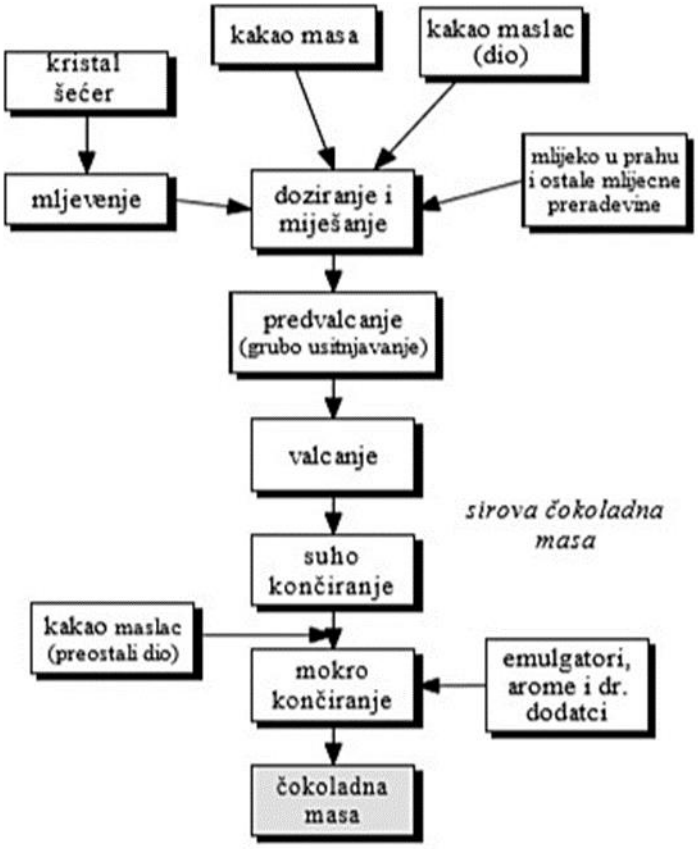
Udio ljuske u kakaovu zrnu iznosi oko 16 %, udio klice 1 % i kotiledona iznad 83 % (Babić, 2017). Na kemijski sastav utječu razni čimbenici, poput podrijetla, klimatskih uvjeta, stupnja zrelosti pa do uvjeta obrade. Zbog toga se mogu očekivati varijabilnosti rezultata kod različitih uzoraka (Križić, 2018).

Ipak postoje razlozi zbog kojih treba paziti kod primjene ljuske, a to je da ljuska može sadržavati opasne komponente (mikotoksini, teški metali, mikroorganizmi, itd.) koje bi trebalo ukloniti prije korištenja ljuske u prehrambenim proizvodima (Barišić i sur., 2020b).

2.3. TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE ČOKOLADE

U procesu proizvodnje čokoladne mase mogu se izdvojiti tri osnovna tehnološka procesa: miješanje, valcanje i končiranje. Proces proizvodnje čokoladne mase prikazan je na **Slici 5**.

Nakon toga čokolada kratko odležava te ide na završnu obradu koja uključuje temperiranje, oblikovanje, hlađenje i pakiranje.



Slika 5 Shematski prikaz proizvodnje čokolade (Goldoni, 2004)

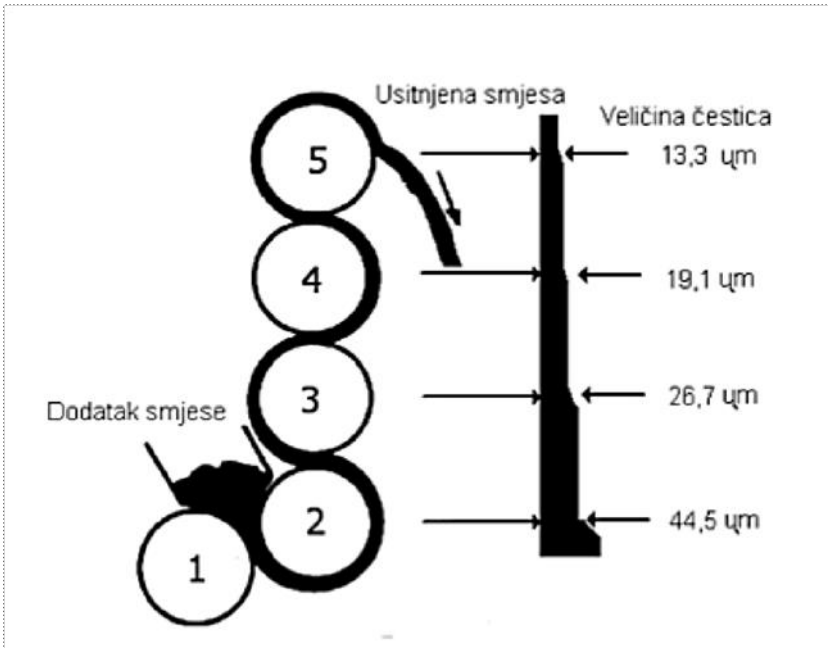
Tijekom izrade čokolade prvo se radi zamjes sirovina (kakaova masa, kakaov maslac, šećer te mlijeko u prahu kod izrade mliječnih čokolada). U zamjes se dodaje ukupna količina kakaove mase, 2/3 kakaovog maslaca određenog recepturom, te šećer i mlijeko. Ne dodaje se ukupna količina kakaovog maslaca jer bi bio onemogućen izlaz nepoželjnih hlapivih tvari. Ako se ne bi dodala dovoljna količina kakaovog maslaca, čokoladna masa se ne bi lijepila na valjke i ne bi se pravilno razvlačila u procesu valcanja. Zamjes se priprema u melanžerima, šaržnim miješalicama ili kontinuiranim gnjetilicama (Ačkar, 2013). Miješanjem se dobije čokoladna masa s određenim željenim svojstvima plastičnosti (Škrabal, 2009).

Nakon miješanja dobije se masa koja je pogodna za sljedeći proces - valcanje. Valcanje je postupak usitnjavanja krutih čestica bezmasne suhe tvari čokoladne mase mehaničkom obradom zamjesa na odgovarajućim mlinovima. Valcanje se smatra jednom od najvažnijih

operacija u proizvodnji čokolade, jer omogućava lakšu i učinkovitiju izradu mase te postizanje glatke teksture proizvoda, odnosno potpunu topljivost i punoću okusa (Ačkar, 2013).

Kod valcanja je vrlo bitna i veličina i oblik čestica u čokoladnoj masi. Kod mliječnih čokolada veličina čestica bi trebala biti do 65 µm, za desertne čokolade i čokolade bez tvari mlijeka do 35 µm. Ako je veličina čestica manja od 25 µm dobit će se tekstura slična mulju. Kao što nije poželjno da su čestice premale, nije poželjno ni da su prekrupne, jer krupne čestice bezmasne suhe tvari kakaovih dijelova daju grubu hrapavu teksturu i uzrokuju nepotpunu topljivost, krupne čestice bezmasne suhe tvari mlijeka osjet muljevitosti, te krupne čestice šećera pjeskovitost u ustima (Ačkar, 2013).

Valcanje se najčešće provodi na mlinovima sa šupljim valjcima od čelika, unutar kojih se nalazi temperirana voda. Prvo se provodi predvalcanje, gdje se koristi dvovaljak koji usitnjava čestice na veličinu od 100 do 150 µm i tako masa dobiva finiju strukturu. Nakon toga se valcanje provodi na petovaljcima (**Slika 6**), koji imaju 2,5 metra dužine i čestice se usitnjavaju na veličinu od 15 do 35 µm (Beckett, 2008).



Slika 6 Prikaz petovaljaka (Goldoni, 2004)

Na najdonjem valjku je najmanja brzina rotacije i povećava se sa svakim sljedećim valjkom. Dva donja valjka oblikuju prvi sloj čokoladne mase koji se onda prihvaća na valjak veće brzine i prenosi dalje gore. Sloj čokoladne mase postaje sve tanji te se skida s petog valjka. Moguće

je podesiti zazore među valjcima i brzinu rotacije i tako kontrolirati finoću valcanja (Ačkar, 2013).

Značajan utjecaj na valcanje ima i temperatura valjaka. Temperatura prvog i petog valjka bi trebala biti 25 °C, drugog i trećeg 35 °C i četvrtog 40 °C. Ukoliko temperatura nije dobra doći će do lijepljenja mase, lošeg prijelaza s valjka na valjak te do otežanog i nepotpunog skidanja izvalcane mase (Ačkar, 2013). Prelaskom s valjka na valjak dolazi do usitnjavanja krutih čestica i povećanja ukupne površine krute faze te kakaov maslac više ne može obavijati sve krute čestice. Na kraju procesa dolazi do promjene konzistencije u praškastu, čime se povećava trenje koje dovodi do porasta temperature mase (Škrabal, 2009).

Slijedi završni proces u izradi čokolade - končiranje. Tijekom končiranja dolazi do pretvorbe praškastog grudičastog valcanog proizvoda u tekuću suspenziju šećera, bezmasne suhe tvari kakaovih dijelova (i bezmasne suhe tvari mlijeka). Također se odvija niz fizikalnih i kemijskih promjena koje dovode do razvoja željene arome. Mliječne čokolade končiraju se na nižim temperaturama (do 60 °C) i kraće vrijeme od čokolada koje ne sadrže tvari mlijeka, jer može doći do degradacije tvari iz mlijeka (proteina) (Ačkar, 2013).

U drugoj fazi končiranja dodaje se ostatak kakaovog maslaca i masa postaje tekuća, dok se pred kraj dodaju emulgatori. Bitno je proces končiranja provesti pravilno jer o njemu ovise najvažnija svojstva čokolade (struktura, sjaj, aroma i svojstva tečenja) (Škrabal, 2009).

Temperiranje je jedan od važnijih koraka u proizvodnji kvalitetne čokolade. Ciljevi temperiranja su olakšano oblikovanje čokolade, stabilnost čokolade, postizanje ujednačene sitno-zrnate strukture, dobar lom, tvrdoća i sjaj te nastanak stabilnih β-oblika kakaovog maslaca. Temperiranje mliječnih čokolada provodi se na nižim temperaturama jer mliječna mast snižava talište kakaovog maslaca (Ačkar, 2013).

Nepravilno provedeno temperiranje može negativno utjecati na kvalitetu proizvoda. Dolazi do nastanka nestabilnih kristalnih oblika, što dovodi do gubitka sjaja i pojave sivljenja površine. Nakon temperiranja čokoladna masa se ulijeva u kalupe i hladi (Škrabal, 2009).

Kuglični mlin

Za proizvodnju čokoladne mase sve više se koriste kuglični mlinovi (**Slika 7** i **8**) u kojima se procesi valcanja i končiranja odvijaju istovremeno (Zarić i sur., 2011). Kuglični mlinovi su

strojevi kod kojih se usitnjavanje provodi ponavljanjem udaraca i trljanja djelovanjem teških tijela (veći broj kuglica specifične mase) (Tomas i sur., 2013). Mlin je okomiti cilindar izrađen, kao i kuglice, od nehrđajućeg čelika, a sastoji se od dvostrukih stjenki kroz koje struji voda određene temperature (zagrijava sirovinu i olakšava usitnjavanje) i od miješalica s lopaticama. Rotacija lopatica uzrokuje sudar čestica čokoladne mase s kuglicama, što dovodi do smanjenja veličine čestica uslijed sile udara, trenja i smičnog naprezanja (Zarić i sur., 2011).

Neke od prednosti korištenja kugličnog mlina su što se može utjecati na veličinu čestica i reološka svojstva reguliranjem parametara, kao što su: temperatura vode, količina kuglica, brzina i vrijeme okretanja miješalice. Manji su troškovi i veća ušteda energije, a osim toga i kraći je proces proizvodnje zbog istovremenog odvijanja procesa valcanja i končiranja (Alamprese i sur., 2007). Ovom vrstom mlina može se postići i do 99 % finoće čestica (Gutiérrez, 2017). Nedostatak kugličnog mlina je otežano uklanjanje vlage i neželjenih hlapivih tvari (Toker i sur., 2016).



Slika 7 Kuglični mlin (Web izvor 1)



Slika 8 Unutrašnjost kugličnog mlina (Gutiérrez, 2017)

2.4. REOLOŠKA SVOJSTVA

Reologija je znanstvena disciplina koja proučava deformacije i tečenje nenewtonovskih tekućina, te krutih granuliranih i praškastih materijala podvrgnutih djelovanju sile. Potječe od riječi „*rheo*" = teći i „*logos*" = znanost. Reologija ima poseban značaj u prehrambenoj industriji zbog specifičnih svojstava prehrambenih proizvoda. Postoje tri osnovna reološka svojstva: elastičnost, plastičnost i viskoznost (Pichler, 2017; Moslavac i Pozderović, 2019). Viskoznost je unutarnje trenje koje nastaje zbog različite brzine gibanja susjednih slojeva tekućine (Moslavac i Pozderović, 2019).

Viskoznost se može opisati i Newtonovim zakonom (**1**):

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

gdje je:

- τ = napon smicanja (Pa);
- μ = koeficijent viskoznosti ili dinamička viskoznost (Pas);
- D = brzina smicanja (s^{-1}).

Tekućine za koje vrijedi Newtonov zakon nazivaju se newtonovske tekućine, a tekućine za koje ne vrijedi zakon, nenewtonovske tekućine. Viskoznost newtonovskih tekućina je konstantna i

mijenja se promjenom temperature, dok se viskoznost nenewtonovskih tekućina mijenja s promjenom brzine smicanja, a ponekad i vremena smicanja (Škrabal, 2009). Za razliku od strujanja newtonovskih tekućina koje je viskozno, strujanje nenewtonovskih tekućina se naziva plastično (Moslavac i Pozderović, 2019). Nenewtonovske tekućine se mogu podijeliti na stacionarne i nestacionarne, a također i na vremenski zavisne (reopektične, tiksotropne) i vremenski nezavisne (pseudoplastične, dilatantne, binghamovske, nebinghamovske) (Pichler, 2017).

Čokolada je nenewtonovska plastična tekućina koja pripada binghamovskom tipu tekućina. To znači da do strujanja (tečenja) ne dolazi dok se ne postigne određeni granični napon smicanja, odnosno prag naprezanja. Na početku tečenja čokolada ima maksimalnu početnu viskoznost, dok porastom brzine smicanja viskoznost opada te se pri visokim brzinama smicanja postiže konstantna viskoznost.

Plastično ponašanje može se prikazati izrazima (**2** i **3**):

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \frac{du}{dy} \qquad (\mathbf{2})$$

gdje je:

- τ = smično naprezanje (Pa);
- τ_0 = prag naprezanja (Pa) (Škrabal, 2009);
- μ_p = koeficijent konzistencije ($Pa \cdot s^n$);
- *du/dy* = gradijent brzine između dvije plohe (s^{-1}) (Moslavac i Pozderović, 2019).

$$\tau = K \cdot \gamma + \tau_0 \qquad (\mathbf{3})$$

gdje je:

- τ = smično naprezanje (Pa);
- K = koeficijent konzistencije ($Pa \cdot s^n$);
- γ = gradijent brzine između dvije plohe ili brzina smicanja (s^{-1});
- τ_0 = prag naprezanja (Pa) (Škrabal, 2009).

Prema Casson-u plastična viskoznost je granična vrijednost viskoznosti kod beskonačno velike brzine smicanja. Cassonova granica tečenja je vrijednost smicanja koju je potrebno postići da bi došlo do tečenja (Ačkar, 2019).

Svojstva tečenja opisana su Casson-ovim izrazom (**4**):

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

gdje je:

- μ_{CA} = plastična viskoznost (Pas);
- τ_{CA} = granica tečenja (Pa);
- D = brzina smicanja (s^{-1});
- τ = smično naprezanje (Pa) (Ačkar, 2019).

2.5. VISOKONAPONSKO ELEKTRIČNO PRAŽNJENJE

Na razne načine se pokušavaju poboljšati kvaliteta prehrambenih proizvoda i usavršiti procesi proizvodnje, kao i smanjiti troškove proizvodnje uz istu kvalitetu gotovog proizvoda. Jedan od primjera je korištenje visokonaponskog električnog pražnjenja (HVED) ili hladne plazme kojom se postižu učinci sterilizacije, ali pri nižim temperaturama. Hladna plazma smatra se inovativnom nekonvencionalnom metodom koja se sve više koristi u raznim industrijama (dekontaminacija, dezinfekcija vode itd.), pa tako i u prehrambenoj (značajno zbog procesiranja hrane pri niskim temperaturama) (Mišković, 2016). HVED se također koristi za tretiranje i ekstrakciju iz nusproizvoda prehrambene industrije, jedan od primjera je ekstrakcija bioaktivnih spojeva iz kakaove ljuske koju su proveli Jokić i sur. (2019).

Uređaj (**Slika 9**) se sastoji od komore u kojoj se nalaze dvije elektrode (jedna u obliku pločice i druga u obliku igle koja je spojena na vanjski izvor napona i pozitivno je nabijena). Električno polje visoke jakosti koncentrirano je u igličastoj elektrodi i kada su izlazni napon i njegova frekvencija pulsa dovoljno visoki doći će do električnog pražnjenja u otopini. Na električno pražnjenje u tekućini utječe i razmak između elektroda (veći razmak - pražnjenje se odvija pomoću izboja, manji razmak - dolazi do iskrenja). Između elektroda se stvara plazma kanal, koji dovodi do preraspodjele otopine koja ga okružuje, čime se stvaraju udarni valovi koji se

šire medijem i uzrokuju turbulencije te miješanje sadržaja. Udaranjem valova od stjenke nastaju kavitacijski mjehurići ispunjeni plinom koji ekspandiraju i implodiraju, što dovodi do stvaranja novih udara koji mogu uzrokovati promjene na membrani. Nastala plazma emitira visoko UV zračenje što dovodi do fotodisocijacije i nastanka hidroksilnih radikala (Grgić, 2019).



Slika 9 Uređaj za visokonaponsko električno pražnjenje (Web izvor 1)

Prilikom električnog pražnjenja dolazi do fizikalnih i kemijskih promjena, kao što su udarni valovi, stvaranje jakog električnog polja, nastanak reaktivnih vrsta poput radikala, iona i neutralnih molekula (Barišić i sur., 2020b).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti fizikalna svojstva (boja, tvrdoća, viskoznost i veličina čestica) mliječne čokolade proizvedene u laboratorijskom kugličnom mlinu uz dodatak netretirane kakaove ljuske i kakaove ljuske tretirane visokonaponskim električnim pražnjenjem.

3.2. MATERIJAL I METODE

Za proizvodnju mliječne čokolade korištene su sljedeće sirovine:

- Kakaova masa, tvrtka DGF, Francuska, na tržište stavlja tvrtka Gourmandise, Hrvatska;
- Kakaov maslac, tvrtka DGF, Francuska, na tržište stavlja tvrtka Gourmandise, Hrvatska;
- Šećer u prahu, tvrtka DGF, Francuska, na tržište stavlja tvrtka Gourmandise, Hrvatska;
- Punomasno mlijeko u prahu, Dukat d.d., Hrvatska;
- Lecitin, tvrtka Azelis Croatia d.o.o., Hrvatska;
- Vanilin, Acros organics, Belgija;
- Netretirana kakaova ljuska, nusproizvod nakon prženja kakaova zrna pri 135 °C, 55 minuta;
- Kakaova ljuska tretirana visokonaponskim električnim pražnjenjem.

3.3. METODE

3.3.1. Priprema kakaove ljuske

Kakaova ljuska dobivena je odvajanjem od fermentiranog i prženog kakaovog zrna. Netretirana kakaova ljuska dobivena je mljevenjem na laboratorijskom mlinu (IKA M20) i prosijavanjem pomoću analitičkog vibrirajućeg uređaja. Frakcije ispod 71 µm koje su dobivene su zatim korištene u proizvodnji čokolade. Tretirana kakaova ljuska dobivena je pomoću generatora visokonaponskog električnog pražnjenja (Inganiare CPTS1 u suradnji s

Prehrambeno-tehnološkim fakultetom Osijek) u vodenoj otopini. Generator visokonaponskog električnog pražnjenja sastoji se od komore u kojoj se nalazi cilindrična igla izboja od nehrđajućeg čelika i elektroda uzemljenja u obliku pločice. Udaljenost elektroda tijekom tretmana bila je 2 cm, a miješanje se provodilo pomoću magnetske miješalice. Tretman je proveden na 40 Hz kroz 15 minuta u koncentraciji ljuske od 3 %. Nakon tretiranja kakaova ljuska je zamrznuta na -80 °C i liofilizirana te je samljevena istim načinom kao i netretirana kakaova ljuska.

3.3.2. Proizvodnja čokolade

Čokolada je proizvedena u laboratorijskom kugličnom mlinu (izrađen u suradnji Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek i D&D Osijek). Svi dijelovi kugličnog mlina i kuglice koje su korištene tijekom miješanja izrađeni su od nehrđajućeg čelika. Za proizvodnju mliječne čokolade u kugličnom mlinu bili su postavljeni uvjeti:

- Temperatura vodene kupelji: 55 °C;
- Brzina okretaja: 60 o/min;
- Količina kuglica: 3 kg.

Proizvedeno je 5 vrsta čokolada, a to su: mliječna čokolada bez dodatka kakaove ljuske, mliječna čokolada s dodatkom 2,5 i 5 % netretirane kakaove ljuske i mliječna čokolada s 2,5 i 5 % tretirane kakaove ljuske. Recepture su prikazane u **Tablici 1**. Proizvodnja mliječne čokolade započela je miješanjem ukupne količine kakaovog maslaca, kakaove mase, šećera u prahu i mlijeka u prahu u kugličnom mlinu. Nakon 2 sata miješanja dodan je sav lecitin, a nakon 2,5 sata miješanja vanilin. Ukupno vrijeme miješanja bilo je 3 sata. Nakon izrade mase provedeno je temperiranje, zatim kalupljenje i hlađenje. Temperiranje je provedeno ručno, uz provjeru stupnja temperiranja na tempermetru Sollich Tempermeter E3. Vrijednost temperindeksa kretala se u rasponu 4 – 7. Nakon toga čokolade su stavljene u plastične kalupe uz protresanje kalupa na vibracijskom stolu da bi se čokolade ravnomjerno rasporedile, nakon čega su stavljene na hlađenje. Nakon hlađenja određivane su boja, tvrdoća, viskoznost i veličina čestica te su čokolade zamotane u aluminijsku foliju i ostavljene na sobnoj temperaturi do sljedećeg mjerenja. Postupak proizvodnje čokolada s netretiranom i tretiranom ljuskom razlikovao se u tome da su netretirana i tretirana ljuska te maslac dodani pola sata prije ostalih sirovina, a ukupno vrijeme miješanja je bilo 3,5 sata.

Tablica 1 Recepture mliječne čokolade bez dodatka i s 2,5 i 5 % netretirane i tretirane kakaove ljuske

	M0 (%)	MN2,5 (%)	MN5 (%)	MT2,5 (%)	MT5 (%)
Kakaova masa	14,74	12,24	9,74	12,24	9,74
Kakaov maslac	24,83	24,83	24,83	24,83	24,83
Šećer u prahu	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00
Mlijeko u prahu	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Lecitin	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Vanilin	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Netretirana kakaova ljuska	-	2,50	5,00	-	-
Tretirana kakaova ljuska	-	-	-	2,50	5,00

*M0 – mliječna čokolada bez dodatka kakaove ljuske, MN2,5 – mliječna čokolada s 2,5 % netretirane kakaove ljuske, MN5 – mliječna čokolada s 5 % netretirane kakaove ljuske, MT2,5 – mliječna čokolada s 2,5 % tretirane kakaove ljuske, MT5 – mliječna čokolada s 5 % tretirane kakaove ljuske

3.3.3. Određivanje boje

Boja uzoraka čokolade je određena pomoću kromametra Konica Minolta CR-400 (**Slika 10**). Prije mjerenja uređaj je kalibriran sa standardnom bijelom pločicom, a nakon toga mjerenje je provedeno u mjernim sustavima CIEL*a*b* i L*Ch. Za svaki uzorak mjerenje se provelo u pet paralela, a zatim su određene aritmetička sredina i standardna devijacija.



Slika 10 Kromametar Konica Minolta CR-400 (Barišić, 2018)

Ukupna promjena boje (ΔE) računa se prema formuli (**5**):

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - {L_0}^*)^2 + (b^* - {b_0}^*)^2 + (a^* - {a_0}^*)^2} \qquad (5)$$

- *L** - svjetlina, 0 označava crnu, a 100 bijelu boju;
- *a** - pozitivne vrijednosti prikazuju domenu crvene boje, a negativne vrijednosti zelene boje;
- *b** - pozitivne vrijednosti prikazuju domenu žute boje, a negativne vrijednosti plave boje;
- *h*° - ton boje;
- *C* - zasićenje boje;
- Δ*E* - ukupna promjena boje.

Pri čemu L_0, b_0 i a_0 predstavljaju vrijednosti boje za kontrolni uzorak.

Indeks bjeline (*WI*) računa se prema formuli (**6**):

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

3.3.4. Određivanje teksture

Za određivanje teksture čokolade korišten je analizator teksture TA.XT Texture Analyser (Stable Micro Systems, Velika Britanija) (**Slika 11**) uz korištenje nastavka „*three point bending rig*“. Tvrdoća je određena mjerenjem sile (g) koja je potrebna za prelamanje uzorka uz pomoć

noža. Mjerenje je provedeno u pet paralela. Uzorci su stavljeni na radnu podlogu za lomljenje te podvrgnuti kompresiji. Dobiveni podaci analizirani su u Texture Exponent 32 softveru te su izračunate srednja vrijednost i standardna devijacija, a rezultati su prikazani pomoću grafa.



Slika 11 Analizator teksture TA.XT2 Plus, Stable Micro System (Jurašinović, 2019)

3.3.5. Određivanje veličine čestica

Veličina čestica određena je pomoću analizatora veličine čestica Mastersizer 2000 laser (Malvern Instruments, England) (**Slika 12**). Uređaj se sastoji od optičkog instrumenta, mjernih stanica Scirocco, HydroS i HydroμP, a pomoću softvera Mastersizer ispisuju se rezultati. Da bi se moglo provesti mjerenje, čestice čokolade moraju se prvo dispergirati u biljnom ulju, a zatim prolaze kroz fokusirani snop svjetlosti i raspršuju svjetlost pod različitim kutovima. Mjerenje je provedeno u tri paralele, a rezultati su prikazani grafički.



Slika 12 Mastersizer 2000 (Web izvor 2)

3.3.6. Određivanje viskoznosti

Viskoznost uzoraka čokolade određena je pomoću rotacijskog reometra Rheo Stress 600 (Haake, Njemačka) (**Slika 13**). Analiza je provedena na temperaturi 40 °C kroz 7 minuta. Uzorci čokolade prvo su rastopljeni i u tekućem obliku korišteni za određivanje viskoznosti. U prve tri minute brzina smicanja povećavala se od 0 s^{-1} do maksimalnih 60 s^{-1}, sljedeću minutu brzina smicanja bila je konstantna (60 s^{-1}), a posljednje tri minute smanjivala se sa 60 s^{-1} do 0 s^{-1}. Analizom su određene vrijednosti za Casson-ovu granicu tečenja i plastičnu viskoznost i prikazane su grafički.



Slika 13 Rheo Stress 600 (Web izvor 3)

3.3.7. Statistička analiza

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

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. BOJA ČOKOLADE

Boja je među najvažnijim svojstvima čokolade jer utječe na izgled proizvoda, kao i na odabir i preferenciju potrošača. Rezultati promjene boje kod ispitivanih uzoraka prikazani su u **Tablici 2**.

Uspoređujući dobivene rezultate može se vidjeti da je najveća ukupna promjena boje ΔE nakon 2 mjeseca uočena kod čokolade bez dodatka kakaove ljuske (M0), a zatim kod čokolade s dodatkom 2,5 % netretirane kakaove ljuske. Kod uzorka M0 vrijednost L* se smanjila tijekom vremena što znači da je čokolada potamnila, što je vrlo vjerojatno rezultat gubitka sjaja u početnoj fazi sivljenja. Ukupna promjena boje se povećava dok se indeks bjeline (WI) smanjuje.

U uzorcima čokolade s dodatkom netretirane ljuske može se vidjeti da se vrijednost L* kod čokolade s 2,5 % netretirane kakaove ljuske povećala što znači da je čokolada posvijetlila (započelo je izdvajanje masti na površini - sivljenje), dok se kod čokolade s 5 % kakaove ljuske vrijednost smanjila i čokolada je potamnila (opet, vjerojatno gubitak sjaja). Ukupna promjena boje kod uzorka s 2,5 % kakaove ljuske se smanjila, a kod uzorka s 5 % ljuske povećala, dok je za WI obrnuto.

Kod uzoraka čokolade s dodatkom tretirane kakaove ljuske vrijednost L* se smanjila kod oba uzorka, što znači da su oba uzorka čokolade potamnila. Ukupna promjena boje se povećala, dok se WI za oba uzorka smanjila.

Vrijednosti a* i b* su se smanjile kod svih uzoraka tijekom vremena, ali se još uvijek nalaze u domeni crvene, odnosno žute boje. Vrijednosti C i h° također su se smanjile što predstavlja smanjenje zasićenosti i tona boje.

Najmanji indeks bjeline pokazuje uzorak s 2,5 % netretirane kakaove ljuske na prvom mjerenju i uzorak s 5 % tretirane kakaove ljuske nakon 2 tjedna. Vidljivo je da se ΔE povećala kod svih uzoraka osim kod čokolade s dodatkom 2,5 % netretirane kakaove ljuske gdje se smanjila, ali razlike u vrijednostima ovog parametra, osim kod jednog uzorka (MN5), nisu značajne.

Shah i sur. (2010) u svom su istraživanju došli do zaključka da zamjena saharoze stevijom, inulinom i polidekstrozom kao sredstvom za povećanje volumena rezultira tamnijom čokoladom.

Tablica 2 Utjecaj dodatka netretirane i tretirane kakaove ljuske na boju mliječne čokolade

Uzorak	Vrijeme mjerenja	L*	a*	b*	C	h°	ΔE	WI
M0	0 h	38,93±0,32	10,04±0,05	14,05±0,16	17,27±0,14	54,45±0,30		36,54±0,25
	2 tjedna	35,91±0,54	10,14±0,23	12,94±0,26	16,44±0,31	51,93±0,55	3,23±0,52	33,83±0,42
	1 mjesec	36,00±0,64	9,95±0,13	12,91±0,31	16,29±0,29	52,39±0,58	3,15±0,62	33,96±0,50
	2 mjeseca	35,79±0,32	9,69±0,23	12,58±0,32	15,89±0,36	52,38±0,60	3,50±0,37	33,85±0,24
MN2,5	0 h	31,94±0,53	8,45±0,10	12,69±0,11	15,24±0,12	56,33±0,28		30,25±0,46
	2 tjedna	34,07±0,23	7,80±0,07	10,31±0,16	12,92±0,12	52,89±0,61	3,27±0,07	32,81±0,18
	1 mjesec	34,13±0,26	7,78±0,09	10,38±0,09	12,97±0,12	53,14±0,22	3,25±0,21	32,86±0,25
	2 mjeseca	32,88±0,59	7,75±0,08	10,08±0,11	12,71±0,09	52,44±0,46	2,91±0,18	31,68±0,52
MN5	0 h	34,40±0,27	7,61±0,08	10,28±0,16	12,79±0,16	53,50±0,33		32,19±0,22
	2 tjedna	32,62±0,11	7,35±0,09	9,26±0,11	11,83±0,12	51,36±0,22	1,31±0,14	31,59±0,08
	1 mjesec	32,52±0,12	7,38±0,07	9,17±0,06	11,77±0,08	51,16±0,15	1,44±0,10	31,50±0,11
	2 mjeseca	31,39±0,17	7,10±0,13	8,83±0,12	11,33±0,16	51,20±0,39	2,54±0,17	30,46±0,14
MT2,5	0 h	35,14±0,28	8,23±0,09	11,44±0,18	14,10±0,16	54,29±0,48		33,63±0,22
	2 tjedna	33,51±0,37	7,68±0,08	10,15±0,18	12,73±0,15	52,90±0,59	2,16±0,33	32,30±0,30
	1 mjesec	33,11±0,23	7,92±0,05	10,30±0,14	13,00±0,13	52,42±0,35	2,35±0,23	31,86±0,19
	2 mjeseca	33,30±0,32	7,90±0,06	10,20±0,16	12,90±0,13	52,21±0,49	2,25±0,31	32,07±0,26
MT5	0 h	32,73±0,37	7,21±0,07	9,71±0,13	12,09±0,13	53,38±0,30		31,65±0,32
	2 tjedna	31,17±0,17	6,68±0,06	8,84±0,16	11,19±0,12	52,17±0,58	1,82±0,16	30,26±0,15
	1 mjesec	31,20±0,34	6,72±0,11	8,54±0,14	10,87±0,12	51,79±0,67	2,00±0,26	30,34±0,30
	2 mjeseca	31,29±0,29	6,67±0,14	8,53±0,17	10,83±0,21	51,97±0,35	1,94±0,26	30,44±0,25

*M0 – mliječna čokolada bez dodatka kakaove ljuske, MN2,5 – mliječna čokolada s 2,5 % netretirane kakaove ljuske, MN5 – mliječna čokolada s 5 % netretirane kakaove ljuske, MT2,5 – mliječna čokolada s 2,5 % tretirane kakaove ljuske, MT5 – mliječna čokolada s 5 % tretirane kakaove ljuske

Tablica 3 Pearsonov koeficijent korelacije

	Udio kakaove ljuske	Tekstura	SSA	D[4,3]	Casson-ova plastična viskoznost	Casson-ova granica tečenja	L*	a*	b*	C	h*	WI
Udio kakaove ljuske	1,000											
Tekstura	-0,011	1,000										
SSA	-0,394	0,397	1,000									
D[4,3]	0,647	0,239	-0,467	1,000								
Casson-ova plastična viskoznost	0,721	0,070	-0,448	0,973	1,000							
Casson-ova granica tečenja	0,761	0,397	-0,483	0,928	0,868	1,000						
L*	-0,777	-0,515	0,211	-0,481	-0,422	-0,763	1,000					
a*	-0,971	-0,198	0,302	-0,753	-0,793	-0,859	0,825	1,000				
b*	-0,962	0,020	0,351	-0,774	-0,859	-0,793	0,650	0,964	1,000			
C	-0,972	-0,046	0,339	-0,773	-0,846	-0,819	0,708	0,982	0,997	1,000		
h*	-0,495	0,654	0,368	-0,477	-0,653	-0,242	-0,152	0,413	0,640	0,577	1,000	
WI	-0,695	-0,563	0,187	-0,399	-0,320	-0,707	0,992	0,745	0,547	0,611	-0,274	1,000

*crvene vrijednosti su statistički značajne pri p<0,05

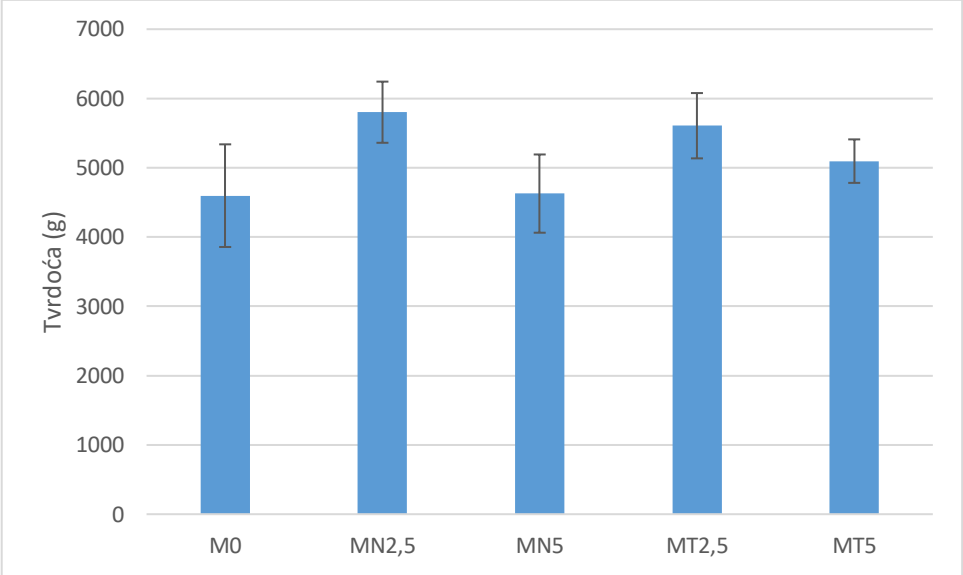
Iz **Tablice 3** može se vidjeti da je udio kakaove ljuske u korelaciji s parametrima a*, b* i C jer dodatak kakaove ljuske utječe na te vrijednosti boje, odnosno dodatkom kakaove ljuske te vrijednosti su se smanjile. Također je vidljivo da je L* u korelaciji s WI jer se WI dobiva računski pomoću L* i kako se L* smanjuje, smanjuje se i indeks bjeline i obrnuto.

4.2. TEKSTURA ČOKOLADE

Kako boja i okus, tako i tekstura proizvoda utječe na prihvatljivost proizvoda kod potrošača. Poželjno je da čokolade imaju dobar lom i dobru topljivost u ustima tijekom konzumacije. Rezultati mjerenja teksture mliječnih čokolada bez i s dodatkom kakaove ljuske prikazani su na **Slici 14**.

Iz rezultata je vidljivo da je uzorak s dodatkom 2,5 % netretirane kakaove ljuske imao najveću tvrdoću, a mliječna čokolada bez dodatka kakaove ljuske najmanju. To pokazuje da se tvrdoća dodatkom kakaove ljuske povećala. Vidljivo je da se uz veći postotak dodatka kakaove ljuske tvrdoća smanjuje.

Konar i sur. (2013) su dodali polidekstrozu u količini 60, 90 i 120 g/kg čokolade. Tvrdoća se smanjivala s povećanjem sadržaja polidekstroze. Nakon toga, Konar i sur. (2014) proveli su istraživanje s dodatkom inulina u istim udjelima i tvrdoća se također smanjivala s povećanjem sadržaja inulina. Došli su do zaključka da tvrdoća čokolade ovisi o veličini čestica i udjelu masti u uzorcima jer su zamijenili dio šećera i kakaove mase te kompletno mlijeko u prahu. Povećanjem veličine čestica i smanjenjem udjela masti tvrdoća je manja.



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

*M0 – mliječna čokolada bez dodatka kakaove ljuskev, MN2,5 – mliječna čokolada s 2,5 % netretirane kakaove ljuske, MN5 – mliječna čokolada s 5 % netretirane kakaove ljuske, MT2,5 – mliječna čokolada s 2,5 % tretirane kakaove ljuske, MT5 – mliječna čokolada s 5 % tretirane kakaove ljuske

4.3. VELIČINA ČESTICA

Veličina čestica utječe na svojstva tečenja čokolade. Poželjna veličina čestica se kreće između 17 i 30 µm. Dok čestice veće od 30 µm stvaraju osjećaj pjeskovitosti u ustima, manje utječu na svojstva tečenja (Barišić i sur., 2019).

Iz rezultata koji su prikazani u **Tablici 4** vidljivo je da su uzorci s dodanom kakaovom ljuskom imali veću srednju veličinu čestica od kontrolnog uzorka. Najveću srednju veličinu čestica imao je uzorak s 5 % tretirane kakaove ljuske. Što su čestice manje, to im je površina veća što je vidljivo i u rezultatima dobivenim u ovom istraživanju (kada je srednja veličina čestica veća, ukupna površina čestica po jedinici mase materijala (SSA) je manja).

Prema Konaru i sur. (2013; 2014) dodatkom polidekstroze i inulina SSA se povećala, što je i razlog povećanja viskoznosti (veća površina za premazivanje s masti).

Bolenz i sur. (2006) navode da upotrebom celuloze i pšeničnih vlakana dolazi do povećanja veličine čestica.

Belščak-Cvitanović i sur. (2012) u svom su istraživanju dodavali liofilizirani i koncentrirani polifenolni ekstrakt iz lišća crvene maline u čokolade. Dodatak 1 i 3 % koncentriranog ekstrakta doveo je do smanjenja veličine čestica. U suprotnom, dodatkom 1 % liofiliziranog ekstrakta došlo je do povećanja veličine čestica. Time su došli do zaključka da i način dobivanja ekstrakta utječe na veličinu čestica.

Tablica 4 Utjecaj dodatka netretirane i tretirane kakaove ljuske na veličinu čestica

Uzorak	SSA (m^2/g)	D[3,4] (μm)
M0	0,799 ± 0,005	13,979 ± 0,113
MN2,5	0,812 ± 0,022	14,499 ± 0,326
MN5	0,805 ± 0,014	14,57 ± 0,195
MT2,5	0,853 ± 0,022	15,315 ± 0,852
MT5	0,749 ± 0,005	16,54 ± 0,191

*SSA – ukupna površina čestica po jedinici mase materijala, D[3,4] – srednja vrijednost promjera svih čestica, M0 – mliječna čokolada bez dodatka kakaove ljuske, MN2,5 – mliječna čokolada s 2,5 % netretirane kakaove ljuske, MN5 – mliječna čokolada s 5 % netretirane kakaove ljuske, MT2,5 – mliječna čokolada s 2,5 % tretirane kakaove ljuske, MT5 – mliječna čokolada 5 % tretirane kakaove ljuske

4.4. CASSON-OVA PLASTIČNA VISKOZNOST I GRANICA TEČENJA

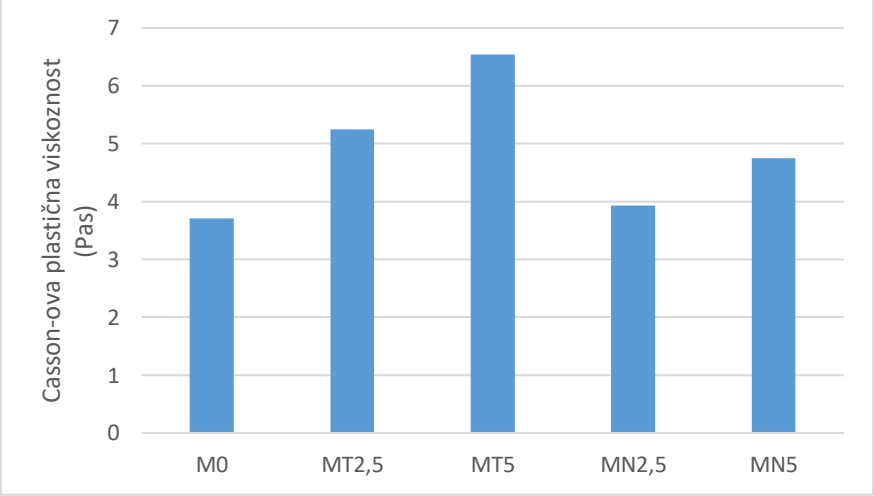
Na **Slici 15** može se vidjeti da je uzorak čokolade s dodatkom 5 % tretirane kakaove ljuske imao najveću plastičnu viskoznost, a uzorak čokolade bez dodatka kakaove ljuske najmanju. Može se zaključiti da dodatak kakaove ljuske povećava plastičnu viskoznost čokolade jer su svi uzorci s dodatkom kakaove ljuske imali veću viskoznost od uzorka u koji ljuska nije dodana.

Mliječne čokolade općenito imaju višu viskoznost u odnosu na tamne čokolade, jer su u mliječnoj čokoladi prisutne krute čestice mlijeka koje utječu na povećanje količine vode u čokoladi koja nadalje utječe na povećavanje viskoznosti (Lucisano i sur., 2006).

Rezende i sur. (2015) u svom su istraživanju koristili inulin i β-glukan kao zamjenu za masti u čokoladi bez saharoze. Oba vlakna povećala su viskoznost čokolada. To se može objasniti činjenicom da ove čokolade imaju veći sadržaj čvrstih čestica čime se smanjuje sadržaj masti i veća je dodirna površina između čestica. U ovom radu također je smanjen udio masti zamjenom dijela kakaove mase kakaovom ljuskom što je dovelo do povećanja viskoznosti.

Shah i sur. (2010) istražili su utjecaj dodatka inulina s različitim stupnjem polimerizacije na viskoznost mliječne čokolade i došli do zaključka da je upotrebom inulina sa stupnjem polimerizacije manjim od 10 viskoznost bila niža od kontrolnog uzorka, dok je upotrebom inulina sa stupnjem polimerizacije većim od 23 došlo do povećanja viskoznosti.

Na viskoznost može utjecati i način sušenja mlijeka koje se koristi pri proizvodnji čokolade. Mlijeko sušeno na valjcima snižava viskoznost čokoladne mase jer sadrži visok udio slobodne mliječne masti (Škrabal, 2009). Na viskoznost također ima utjecaj i proizvodnja čokolade u kugličnom mlinu. Promjena parametara, kao što je povećanje brzine okretanja lopatica i povećanje vremena, dovodi do povećanja viskoznosti (Anić, 2019).

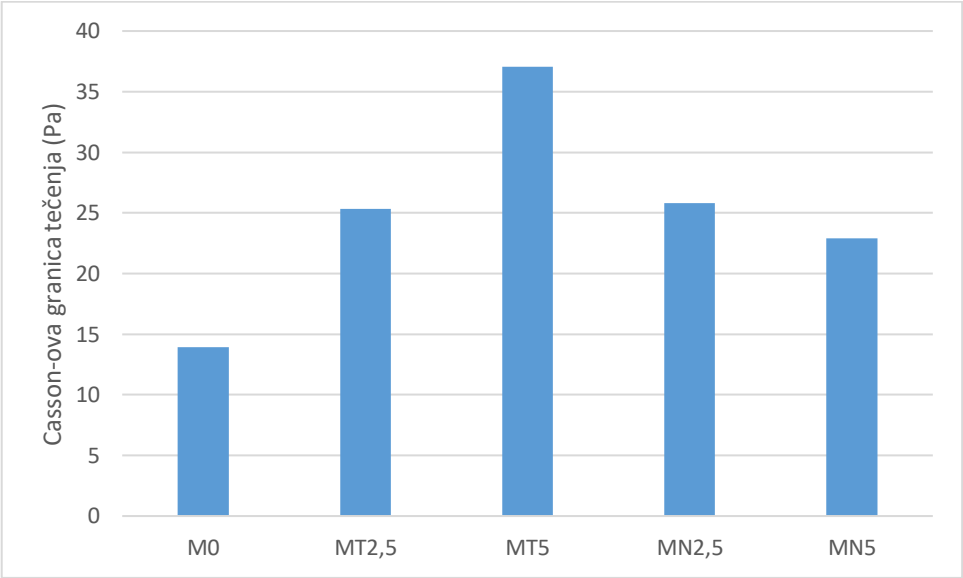


Slika 15 Utjecaj dodatka netretirane i tretirane kakaove ljuske na vrijednost Casson-ove plastične viskoznosti

*M0 – mliječna čokolada bez dodatka kakaove ljuske, MN2,5 – mliječna čokolada s 2,5 % netretirane kakaove ljuske, MN5 – mliječna čokolada s 5 % netretirane kakaove ljuske, MT2,5 – mliječna čokolada s 2,5 % tretirane kakaove ljuske, MT5- mliječna čokolada 5 % tretirane kakaove ljuske

Iz **Tablice 3** vidljivo je da je veličina čestica u vezi s plastičnom viskoznosti i granicom tečenja. Veći udio čvrstih čestica i njihova površina dovode do porasta viskoznosti jer kakaov maslac koji se nalazi u suspenziji ne može obaviti sve čestice. Dodatkom kakaove ljuske smanjio se udio kakaove mase te se tako smanjio i sadržaj kakaovog maslaca što dovodi do povećanja viskoznosti.

Rezultati za Casson-ovu granicu tečenja prikazani su na **Slici 16** te pokazuju da je najveću vrijednost granice tečenja imala čokolada s dodatkom 5 % tretirane kakaove ljuske, a najmanju čokolada bez dodatka ljuske. Može se zaključiti da je dodatak kakaove ljuske utjecao i na povišenje granice tečenja.



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

*M0 – mliječna čokolada bez dodatka kakaove ljuske, MN2,5 – mliječna čokolada s 2,5 % netretirane kakaove ljuske, MN5 – mliječna čokolada s 5 % netretirane kakaove ljuske, MT2,5 – mliječna čokolada s 2,5 % tretirane kakaove ljuske, MT5- mliječna čokolada 5 % tretirane kakaove ljuske

5. ZAKLJUČCI

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

1. Najveća ukupna promjena boje nakon 2 mjeseca je kod čokolade bez dodatka kakaove ljuske, a zatim kod čokolade s dodatkom 2,5 % netretirane kakaove ljuske. Najmanji indeks bjeline nakon 2 mjeseca imala je čokolada s dodatkom 5 % tretirane kakaove ljuske.
2. Uzorak s 2,5 % netretirane kakaove ljuske imao je najveću tvrdoću, a mliječna čokolada bez dodatka ljuske najmanju. Iz toga se može zaključiti da se dodatkom kakaove ljuske tvrdoća povećala, ali da se uz veći postotak kakaove ljuske tvrdoća smanjuje.
3. Uzorci čokolade s dodatkom kakaove ljuske imaju veću srednju veličinu čestica od kontrolnog uzorka. SSA je najmanja kod uzorka čokolade s 5 % tretirane kakaove ljuske, gdje je D[3,4] najveća. Može se zaključiti da što su čestice veće, ukupna površina je manja.
4. Dodatak kakaove ljuske u mliječnu čokoladu povećao je plastičnu viskoznost i vrijednost granice tečenja. Veći je sadržaj čvrstih čestica, manji sadržaj masti, što dovodi do veće dodirne površine između čestica i veće viskoznost.

6. LITERATURA

Ačkar Đ: *Materijali s predavanja na kolegiju „Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda“*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2013.

Ačkar Đ: *Materijali s predavanja na kolegiju „Osnove tehnologije ugljikohidrata“.* Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2019.

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.

Anić I: Utjecaj dodatka kakao maslac ekvivalenata na svojstva tamne i mliječne čokolade. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2019.

Babić J: *Materijali s predavanja na kolegiju „Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda“*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2016.

Babić J: *Materijali s predavanja na kolegiju „Osnove tehnologije ugljikohidrata“.* Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2017.

Barišić V, Flanjak I, Križić I, Jozinović A, Šubarić D, Babić J, Miličević B, Ačkar Đ: Impact of highvoltage electric discharge treatment on cocoa shell phenolic components and methylxanthines. *Journal of Food Process Engineering*, e13057, 2020a.

Barišić V, Jozinović A, Flanjak I, Šubarić D, Babić J, Miličević B, Jokić S, Grgić I, Ačkar Đ: Effect of Addition of Fibres and Polyphenols on Properties of Chocolate – A Review. *Food Reviews International*, 1-19, 2019.

Barišić V, Jozinović A. Flanjak I, Šubarić D, Babić J, Miličević B, Doko K, Ačkar Đ: Difficulties with Use of Cocoa Bean Shell in Food Production and High Voltage Electrical Discharge as a Possible Solution*. Sustainability*, 12:3981, 2020b.

Barišić V: Fizikalna svojstva i udio ergot alkaloida u kukuruznim snack proizvodima s dodatkom raženih posija. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2018.

Beckett ST: *The Science of Chocolate*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2008.

Beckett ST, Fowler M, Ziegler G: *Beckett`s industrial chocolate manufacture and use*. Wiley Blackwell, Chichester, 2017.

Belščak-Cvitanović A, Komes D, Benković M, Karlović S, Hečimović I, Ježek D, Bauman I: Innovative Formulations of Chocolates Enriched with Plant Polyphenols from Rubus Idaeus L. Leaves and Characterization of Their Physical, Bioactive and Sensory Properties. *Food Research International*, 48(2), 820–830, 2012.

Bolenz S, Amtsberg K, Schäpe R: The Broader Usage of Sugars and Fillers in Milk Chocolate Made Possible by the New EC Cocoa Directive. *International Journal of Food Science & Technology*, 41(1), 45–55, 2006.

Goldoni L: *Tehnologija konditorskih proizvoda – kakao i čokolada*. Kugler, Zagreb, 2004.

Grgić J: Ekstrakcija bioaktivnih komponenti iz duhanskog otpada primjenom visokonaponskog električnog pražnjenja. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2019.

Gutiérezz T: State od the Art Chocolate Manufacture. A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16:1313-1344, 2017.

Jokić S, Pavlović N, Jozinović A, Ačkar Đ, Babić J, Šubarić D: High-Voltage Electric Discharge Extraction of Bioactive Compounds from the Cocoa Bean Shell. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 33(2):271-280, 2019.

Jozinović A: *Materijali s predavanja na kolegiju „Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda"*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2012.

Jurašinović M: Utjecaj različitih emulgatora na svojstva tamne i mliječne čokolade. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2019.

Konar N, Özhan B, Artık N, Dalabasmaz S, Poyrazoglu ES: Using Polydextrose as a Prebiotic Substance in Milk Chocolate: Effects of Process Parameters on Physical and Rheological Properties. *Ciencia y Tecnologia Alimentaria – Journal of Food*, 2013

Konar N, Özhan B, Artık N, Dalabasmaz S, Poyrazoglu E. S: Rheological and Physical Properties of Inulincontaining Milk Chocolate Prepared at Different Process Conditions. *Ciencia y Tecnologia Alimentaria – Journal of Food*, 12(1), 55–64, 2014.

Križić I: Profil bioaktivnih tvari kakaove ljuske i utjecaj obrade hladnom plazmom na njihov sastav i udio. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2018.

Krüger C: Sugar and bulk sweeteners. U *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, str. 72-101. Wiley Blackwell, Chichester, 2017.

Leko I: Utjecaj temperatura termičkog procesa obrade i skladištenja na neke parametre sigurnosti i kvalitete kakaove mase. *Specijalistički rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2016.

Lucisano M, Casiraghi E, Mariotti M: Influence od formulation and processing variables on ball mill refining of milk chocolate. *European food research and tehnology*, 223:797- 802, 2006.

Mišković P: Primjena visokonaponskog električnog pražnjenja pri inaktivaciji kvasca Rhodotorula spp.74. *Završni rad*. Prehrambeno - biotehnološki fakultet, Zagreb, 2016.

Moslavac T, Pozderović A: *Materijali s predavanja na kolegiju „Prehrambeno inženjerstvo".* Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2019.

MPŠVG, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnoga gospodarstva: *Pravilnik o kakau i čokoladnim proizvodima*. Narodne Novine 73/2005, 2005.

Okiyama DCG, Navarro SLB, Rodrigues CEC: Cocoa shell and its compounds: Applications in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*, 63:103-112, 2017.

Panak Balentić J, Ačkar Đ, Jokić S, Jozinović A, Babić J, Miličević B, Šubarić D, Pavlović N: Cocoa Shell: A By-Product with Great Potential for Wide Application. *Molecules*, 23:1404, 2018.

Pichler A: *Materijali s predavanja na kolegiju „Procesi u prehrambenoj industriji".* Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2017.

Rezende NV, Benassi MT, Vissotto FZ, Augusto PPC, Grossmann MVE: Mixture Design Applied for the Partial Replacement of Fat with Fiber in Sucrose-Free Chocolates. *LWT - Food Science and Technology*, 62(1), 598–604, 2015.

Shah AB, Jones GP, Vasiljevic T: Sucrose-free chocolate sweetened with Stevia rebaudiana extract and containing different bulking agents – effects on physicochemical and sensory properties. *International Journal of Food Science and Technology*, 45, 1426–1435, 2010.

Skytte U, Kaylegian EK: Ingredients from milk. U *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, str. 103-118. Wiley Blackwell, Chichester, 2017.

Škrabal S: Utjecaj sastojaka na reološko ponašanje čokoladnih masa i stabilnost čokolada. *Doktorski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2009.

Toker OS, Zorlucan FT, Konar N, Dağlıoğlu O, Sagdic O, Sener D: Investigating the effect of production process of ball mill refiner on some physical quality paremeters of compound chocolate: response surface methodology aproach. *International Journal of Food Science and Tecnology*, 52:788-799, 2016.

Tomas S, Planinić M, Bucić-Kojić A: *Materijali s predavanja na kolegiju „Jedinične operacije u prehrambenom inženjerstvu"*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2013.

Trgovac M: Utjecaj dodatka šećera na stabilnost vanilina tijekom skladištenja. *Završni rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2018.

Vrzan T: Uporaba duhana i čokolade kroz povijest. *Diplomski rad*. Hrvatski studij, Odsjek za povijest, Zagreb, 2017.

Web izvor 1: file:///C:/Users/IM7/Desktop/katalog-opreme-ptf-2019-10.pdf (9.10.2020.)

Web izvor 2: https://www.malvernpanalytical.com/en/support/product-support/mastersizer-range (9.10.2020.)

Web izvor 3: http://www.rheologysolutions.com/thermo-scientific-haake-rheostress-600-sensor-systems-2/ (9.10.2020.)

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