

# THE IMPACT OF STORAGE TIME ON CHANGES IN RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF CHOCOLATE

## UTJECAJ VREMENA SKLADIŠTENJA ČOKOLADNE MASE NA PROMJENU REOLOŠKIH SVOJSTAVA ČOKOLADE

SKRABAL, Sijetlana; OBRADOVIĆ, Valentina; ERGOVIC–RAVANCIC, Maja & LOVRIC, Kristina

**Abstract:** *Rheological characteristics of chocolate are created in chonching process. They can be changed by adding emulsifier or cacao butter and by changing length of time for chonching process. The results have shown that chocolate that have been stored up to 5 days didn't significantly change its characteristics. Extending the length of storage time did have an impact on rheological characteristics of chocolate. It has been noticed that flowing border has been increased which is very important during production of chocolate with fillings.*

**Key words:** *chocolate, rheology, emulsifier, storage*

**Sažetak:** *Reološka svojstva čokoladne mase se formiraju u procesu končiranja, a moguće ih je regulirati dodatkom emulgatora, kakaovog maslaca i vremenom končiranja. Rezultati istraživanja su pokazali da čokoladna masa koja je skladištena do pet dana nije značajno promijenila svoja reološka svojstva. Produženje vremena skladištenja je utjecalo na promjenu reoloških parametara čokoladne mase. Zamjetljivo je da je došlo do povećanja granice tečenja što je naročito važno pri proizvodnji punjene čokolade.*

**Ključne riječi:** *čokolada, reologija, emulgatori, skladištenje*



**Authors' data:** Sijetlana, Škrabal, dr.sc., Zvečevo dd, Prehrambena industrija, Kralja Zvonimira 1, Požega, sijetlana.skrabal@zvecevo.hr; Valentina, Obradović, dr.sc., Veleučilište u Požegi, Vukovarska 17, Požega vobradovic@vup.hr; Maja, Ergović – Ravančić, dr.sc., Veleučilište u Požegi, Vukovarska 17, Požega, mergovic@vup.hr; Kristina, Lovrić, student, Veleučilište u Požegi, Vukovarska 17, Požega kriistinal94@hotmail.de

## 1. Uvod

Čokoladni proizvodi moraju udovoljavati temeljnim zahtjevima za sadržaj tvari koji su polazište svake recepture čokolade, a propisani su Pravilnikom o kakau i čokoladnim proizvodima (tablica 1).[1] Za dobivanje stabilne suspenzije navedenih sirovina primjenjuje se složen tehnološki postupak, čija se svaka faza mora provoditi s posebnom pažnjom, budući da se propust u provedbi bilo kojeg postupka ne može popraviti u sljedećem.[2]

Sastojak	Čokolada % (na s. tv. proizvoda)	Mliječna čokolada % (na s. tv. proizvoda)
kakaovi dijelovi (min.)	35	25,0
kakaov maslac (min.)	18	21,5
bezmasni kakaovi dijelovi (min.)	14	2,5
suha tvar mlijeka (min.)	0	14,0
mliječna mast (min.)	0	3,5

Tablica 1. Temeljni zahtjevi kakvoće za čokoladu i mliječnu čokoladu

U procesima proizvodnje čokolade za definiranje određenih procesnih parametara važno je poznavanje reoloških svojstava čokoladne mase, odnosno promjene pod utjecajem nametnute sile (naprezanja). Osim u vođenju procesa, poznavanje reoloških svojstava važno je i pri razvoju novih proizvoda, kontroli i definiranju kvalitete proizvoda, definiranju uvjeta čuvanja itd.[3]

Viskoznost čokoladne mase ovisi prije svega o sastavu (vrsti i udjelu pojedinih sastojaka) te o uvjetima proizvodnje.

Svojstva tečenja čokoladne mase opisuju se Casson-ovim izrazom:

$$\sqrt{\mu_{CA}} = \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau_{CA}}}{\sqrt{D}} \quad \mu_{CA} = \frac{(\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau_{CA}})^2}{D} \quad (1)$$

gdje je:

$\mu_{CA}$  - plastična viskoznost (Pas);

$\tau_{CA}$  - granica tečenja (Pa);

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

$\tau$  - smično naprezanje (Pa)

*Plastična viskoznost* prema Casson-u je granična vrijednost viskoznosti kod beskonačno velike brzine smicanja.

*Casson-ova granica tečenja* je granična vrijednost smicanja koja se treba postići da bi došlo do tečenja.

Optimalna reološka svojstva čokoladne mase postižu se dodatkom lecitina u udjelu od 0,3 do 0,4%.[4] Optimalno vrijeme dodatka lecitina je pri kraju procesa končiranja, kada se i formiraju reološka svojstva čokolade.[5] S obzirom da čokoladne mase moraju proizvesti i po nekoliko dana ranije, te da je moguće da se

promijeni plan proizvodnje, važno je proučiti mogućnost promjene reoloških nakon završenog končiranja. Čokoladna masa se do trenutka upločavanja čuva u spremnicima pri temperaturi od 45 – 50 °C uz neprestano miješanje.[6] U ovome radu je proučavan utjecaj vremena skladištenja na promjene reoloških parametara dviju čokoladnih masa.

## 2. Materijal i metode

U radu su korišteni slijedeći materijali: lecitin tekući (E322), Tvornica soje, Zadar, Hrvatska; punomasno mlijeko u prahu sušeno raspršivanjem, Zvečevo, d.d., Požega, Hrvatska; kakaov maslac, Zvečevo, d.d., Požega, Hrvatska; kakaova masa, Zvečevo, d.d., Požega, Hrvatska; šećer, Tvornica šećera Županja, Hrvatska. Za eksperimentalna istraživanja su proizvedene dvije vrste čokoladnih masa: mliječna čokoladna masa (mliječna mast 5,5 %, kakaovi dijelovi 31,5%, ukupna mast 28,5%) i čokoladna masa (kakaovi dijelovi 42%, ukupna mast 28,5%). Čokoladne mase proizvedene su klasičnim tehnološkim postupkom u Tvornici konditorskih proizvoda Zvečevo d.d, Požega. Miješanje čokoladne mase (ukupno 25% masti) provedeno je u mješalici (Carle & Montanari). Čokoladna masa je potom usitnjavana u dvije faze: predvalcanje na dvovaljku (Carle & Montanari) i valcanje na petovaljku (Carle & Montanari) do veličine čestica u rasponu od 16 do 18 μm. Faza končiranja trajala je ukupno 24 sata (suho končiranje 4 sata i tekuće končiranje 20 sati) u končama (četiri zasebne konče) Clover (Carle & Montanari). Nakon 16 sati tekućeg končiranja u konču je dodavan kakaov maslac do udjela masti od 28,5% i emulgator sojin lecitin udjelu 0,4%. Izuzeti su pojedinačni uzorci čokoladne mase za mjerenje reoloških svojstava. Potom je čokoladna masa ispuštena u spremnike za čuvanje čokoladne mase do upločavanja. U periodu od 20 dana svaki drugi dan je izuziman uzorak, te su mjerena reološka svojstva.

### *Aparatura*

Mjerenje reoloških svojstava čokoladnih masa sa i bez emulgatora provedeno je primjenom rotacijskog reometra, DIN Viscometer VT 550 Digital Rheometer, Thermo Haake (Njemačka), korištenjem mjernog tijela SV DIN. Reometar je priključen na računalo te se njegovim radom upravlja preko software-a RheoWin koji se koristi i za obradu rezultata mjerenja.

Prije provedbe mjerenja uzorci su miješani pri sobnoj temperaturi do spuštanja temperature na 40 °C. Pri istoj temperaturi provedeno je mjerenje povećanjem broja okretaja od 1 do 20 rpm. Svako mjerenje provedeno je u dvije paralele, a rezultati su prikazani kao srednje vrijednosti.

### *Obrada rezultata*

Za izračunavanje reoloških parametara (plastična viskoznost i granica tečenja) korišten je model NCA/CMA Casson:

$$(1 + a) \sqrt{\tau} = 2\sqrt{\tau_0} + (1 + a) \sqrt{\mu} D \quad (2)$$

Gdje je:

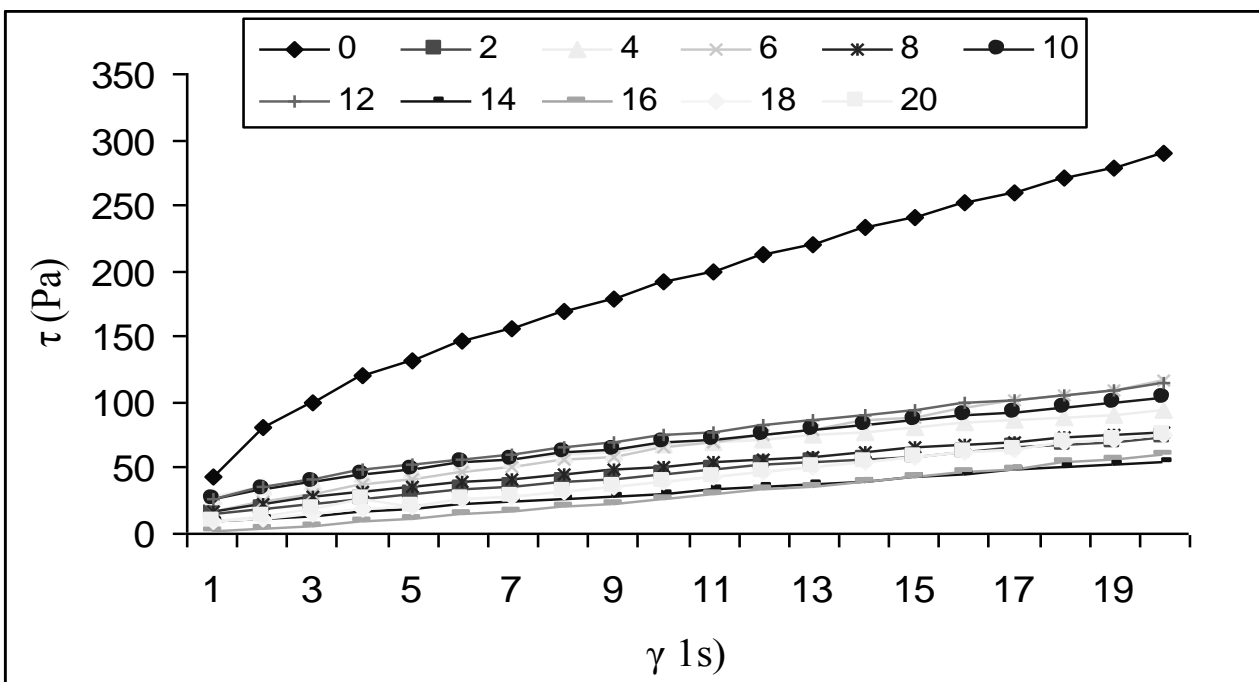
a = omjer vanjskog radijusa mjernog tijela (unutarnjeg cilindra) i unutarnjeg

radijusa mjerne posude (vanjskog cilindra);  $\tau$  = napon smicanja (Pa);  $\tau_0$  = granica tečenja (Pa);  $\mu$  = plastična viskoznost (Pa·s);  $D$  = brzina smicanja ( $s^{-1}$ ).

Ovaj model razvijen je iz osnovnog Cassonovog modela i to za primjenu za čokoladu, te su ga kao standardni model postavile National Confectioners Association (NCA) i Chocolate Manufacturers Association (CMA).[7] Izračunate su srednje vrijednosti i standardna devijacija izmjerenih, odnosno izračunatih parametara u svim uzorcima. Rezultati su analizirani pomoću Fisher LSD testa ( $p < 0,05$ ). Za obradu podataka korišten je program Statistica 7.0.

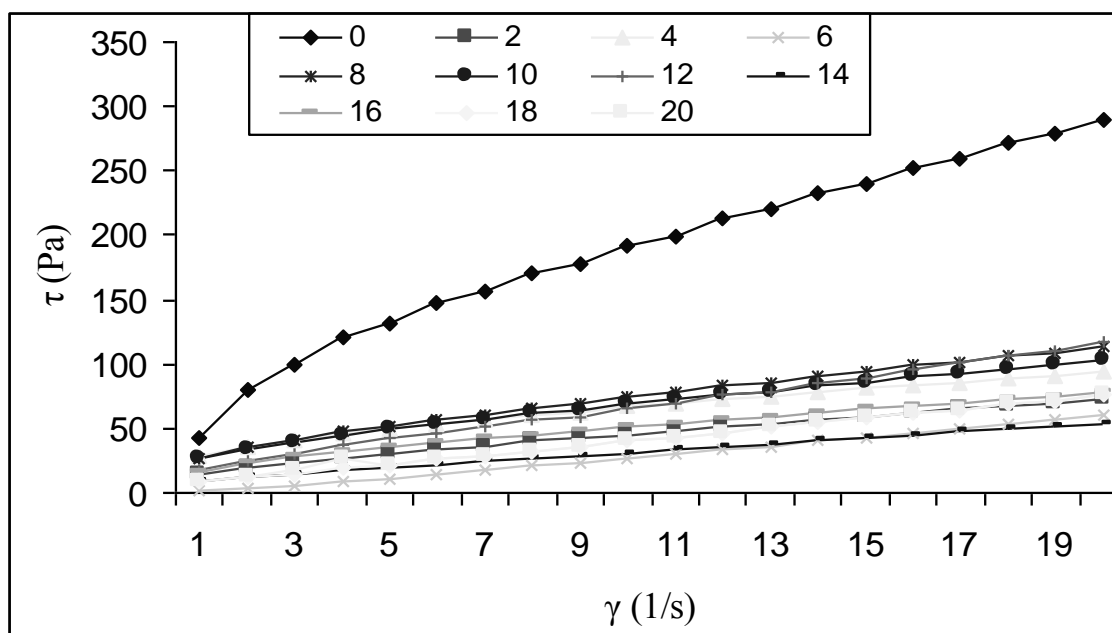
### 3. Rezultati i rasprava

Tijekom vremena skladištenja došlo je do pada smičnog napreznja kod obadvije proučavane čokoladne mase. Nakon četrnaestog dana kod obadvije čokoladne mase su izmjerene najniže vrijednosti smičnog napreznja. Zamjetljivo je da je već nakon drugog dana došlo do znatnog smanjenja brzine smicanja, odnosno da produženjem vremena skladištenja čokolada počinje teći i pri nižim naponima smicanja (slika 2). Razlog tome je najvjerojatnije neprestano miješanje čokoladne mase u spremnicima, što utječe na gibanje čvrstih kakaovih čestica otopljenih u kontinuiranoj masnoj fazi kakaovog maslaca [10]. Navedene promjene su izražene kod mliječne čokoladne mase (slika 3) koja pored čvrstih kakao čestica sadrži i čvrste čestice mlijeka u prahu te mliječnu mast. [8]. Povećanjem brzine smicanja, kod svih proučavanih uzoraka utjecalo je na povećavanje napona smicanja, a najizraženije je na uzorcima prije početka skladištenja.



$\tau$  – napon smicanja;  $\gamma$  – brzina smicanja

Slika 2. Odnos između smičnog napreznja i brzine smicanja uzorka čokoladne mase (mjerena provedena pri 40 °C). Mjerenja su provedena tijekom 20 dana svaka 2 dana (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 – ti dan)



$\tau$  – napon smicanja;  $\gamma$  – brzina smicanja

Slika 3. Odnos između smičnog naprezanja i brzine smicanja uzorka mliječne čokoladne mase (mjerena provedena pri 40 °C). Mjerenja su provedena tijekom 20 dana svaka 2 dana (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 – ti dan)

Tijekom skladištenja čokoladne mase (u spremnicima s mješačem, pri temperaturi od 45 – 50 °C) došlo je do promijene vrijednosti granice tečenja i plastične viskoznosti (tablica 1). Mliječna čokoladna masa je na početku skladištenja imala plastičnu viskoznost 1,879 Pas i granicu tečenja 3,9874 Pa. Do osmog dana skladištenja, vrijednosti plastične viskoznosti se povećavala, a granica tečenja snižavala. Mjerenjem plastične viskoznosti i granice tečenja, desetog dana skladištenja, dobivene su približno iste vrijednosti kao i neposredno prije početka skladištenja (0 – ti dan). Nakon četrnaestog dana došlo je do naglih promjena proučavanih reoloških parametara. Uočljivo je da je dvadesetog dana plastična viskoznost bila 1,8 puta veća nego na početku, dok se istovremeno snizila granica tečenja od početnih 3,9874 Pa na 3,2793 Pa. Promjene u reološkom smislu zabilježene su i kod čokoladne mase, ali su nešto manje izražene. Na početku skladištenja čokoladna masa je imala višu plastičnu viskoznost, a nižu granicu tečenja u odnosu na mliječnu čokoladnu masu.

vrijeme skladištenja (dani)	čokoladna masa	plastična viskoznost ( $\mu$ ) [Pas]	granica tečenja ( $\tau_0$ ) [Pa]
0	mliječna čokolada	1,879 $\pm$ 0,02	3,9874 $\pm$ 0,00
	čokolada	2,113 $\pm$ 0,12	2,596 $\pm$ 0,13
2	mliječna čokolada	2,074 $\pm$ 0,01	3,4589 $\pm$ 0,05
	čokolada	2,681 $\pm$ 0,14	3,4635 $\pm$ 0,05
4	mliječna čokolada	2,678 $\pm$ 0,01	2,9887 $\pm$ 0,02

	čokolada	3,356 ±0,07	3,8761 ±0,14
6	mliječna čokolada	2,718 ±0,12	3,416 ±0,08
	čokolada	2,681 ±0,05	4,4635 ±0,07
8	mliječna čokolada	1,977 ±0,17	2,3288±0,02
	čokolada	2,432 ±0,00	4,3295 ±0,01
10	mliječna čokolada	1,801 ±0,00	3,1908 ±0,12
	čokolada	2,355 ±0,02	4,3332 ±0,04
12	mliječna čokolada	1,988 ±0,14	3,6497 ±0,02
	čokolada	3,718 ±0,08	4,416 ±0,01
14	mliječna čokolada	2,44 ±0,00	3,474 ±0,01
	čokolada	3,466 ±0,11	1,969 ±0,11
16	mliječna čokolada	3,394 ±0,03	2,2968 ±0,13
	čokolada	2,867 ±0,02	4,6321 ±0,02
18	mliječna čokolada	3,332 ±0,01	1,032 ±0,09
	čokolada	3,521±0,01	4,2325 ±0,08
20	mliječna čokolada	4,017 ±0,20	3,2793 ±0,07
	čokolada	3,082 ±0,19	4,3066 ±0,03

Tablica 2. Reološki parametri proučavanih čokoladnih masa tijekom vremena skladištenja

Tijekom proučavanog vremena skladištenja najviša vrijednost plastične viskoznosti je bila dvanaestog dana, dok je granica tečenja tijekom skladištenja pokazivala laganu tendenciju porastu, osim četrnaestog dana kada je izmjerena najniža vrijednost. Tijekom procesuiranja čokoladne mase neminovno dolazi do strukturalnih promjena koje se odražavaju i na reološka svojstva čokoladnih masa.[9] S obzirom da se čokoladna masa skladištena u spremnicima neprestano miješa, za očekivati je da će to utjecati na promjenu reoloških parametara.

#### 4. Zaključak

Čokoladne mase se ponašaju kao Binghamovske plastične tekućine, što znači da je tečenje počelo tek kada je postignut određeni prag naprezanja (granica tečenja). Kod oba proučavana uzorka došlo je do pada napona smicanja u odnosu na početne

uzorke. Najizraženiji promjenu reoloških parametara, mliječna čokoladna masa je imala dvadesetog dana skladištenja. Nakon dvanaestog dana, vrijednosti su bile približne onima koje su podešene na kraju procesa končiranja. Čokoladna masa je, u reološkom smislu, doživjela manje promjene u odnosu na mliječnu čokoladu. Vrijeme skladištenja je više utjecalo na promjenu vrijednosti granice tečenja nego na plastičnu viskoznost čokoladne mase, dok je kod mliječne čokolade obrnuto. S obzirom da se čokoladne mase do trenutka upločavanja skladište, o promjeni reoloških parametara treba voditi računa zbog podešavanja procesnih parametara u nastavku procesa proizvodnje, te ih prema potrebi prije nastavka proizvodne regulirati (npr. dodatkom emulgatora ili kakaovog maslaca). Čokoladne mase, a naročito, mliječne čokoladne mase bi se trebale skladištiti što kraće vrijeme. Prije početka upločavanja trebalo bi im ponovno izmjeriti reološke parametre i na temelju dobivenih vrijednosti voditi daljnji tehnološki postupak

## 5. Literatura

- [1] *Pravilnik o kakau i čokoladnim proizvodima*, «Narodne novine» broj 73/05.
- [2] Ziegleder, G., Amanitis, A., Hornik, H.(2004): Thickening of molten white chocolates during storage. *Lebensm.-Wiss. U. – Technol.*, 37, 771-778.
- [3] Sokmen, A., Gunes, G. (2006), Influence of some bulk sweeteners on rheological properties of chocolate. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 39, 1053-1058.
- [4] Ziegleder, G., G. Balimann, G., Mikle, H., Zaki, H.(2003), Neue Erkenntnisse über das Conchieren, Teil I. *Süßwaren*, 3.
- [5] Ziegleder, G.(2005). Conching. *Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung*, Freising, Njemačka
- [6] Afoakwa, E.O., Peterson, A., Fowler, M.(2007), Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate – a review. *Trends in Food Sci. & Tech.*, 18, 290 – 298.
- [7] *Viskosität von Schokolade – Bestimmung der Casson-Fliessgrenze und der Casson Viskosität*. Untersuchungsmethode des Office International du Casao et du Chocolat, Glattli Verlage, 1973.
- [8] Yanes, M., Duran, L., Costell, E.(2002), Rheological and optical properties of commercial chocolate milk beverages. *J. Food Eng.*, 51, 229-234.
- [9] Franke, K., Heinzelmann, K., Tscheuschner, H.D.(1999), Structure related process design in chocolate mass manufacturing. *German Institute for Food Technology*, Quakenbrueck, Njemačka
- [10] Toro-Vazquez, J.F., Charo-Alonso, M., Perez-Vargas, D., Dibildox-Alvarado, E.: Crystallization kinetics of cocoa butter measured by rheological parameters. [http://ift.confex.com/ift/2003/techprogram/paper\\_16877.htm](http://ift.confex.com/ift/2003/techprogram/paper_16877.htm) (18-01-2016)

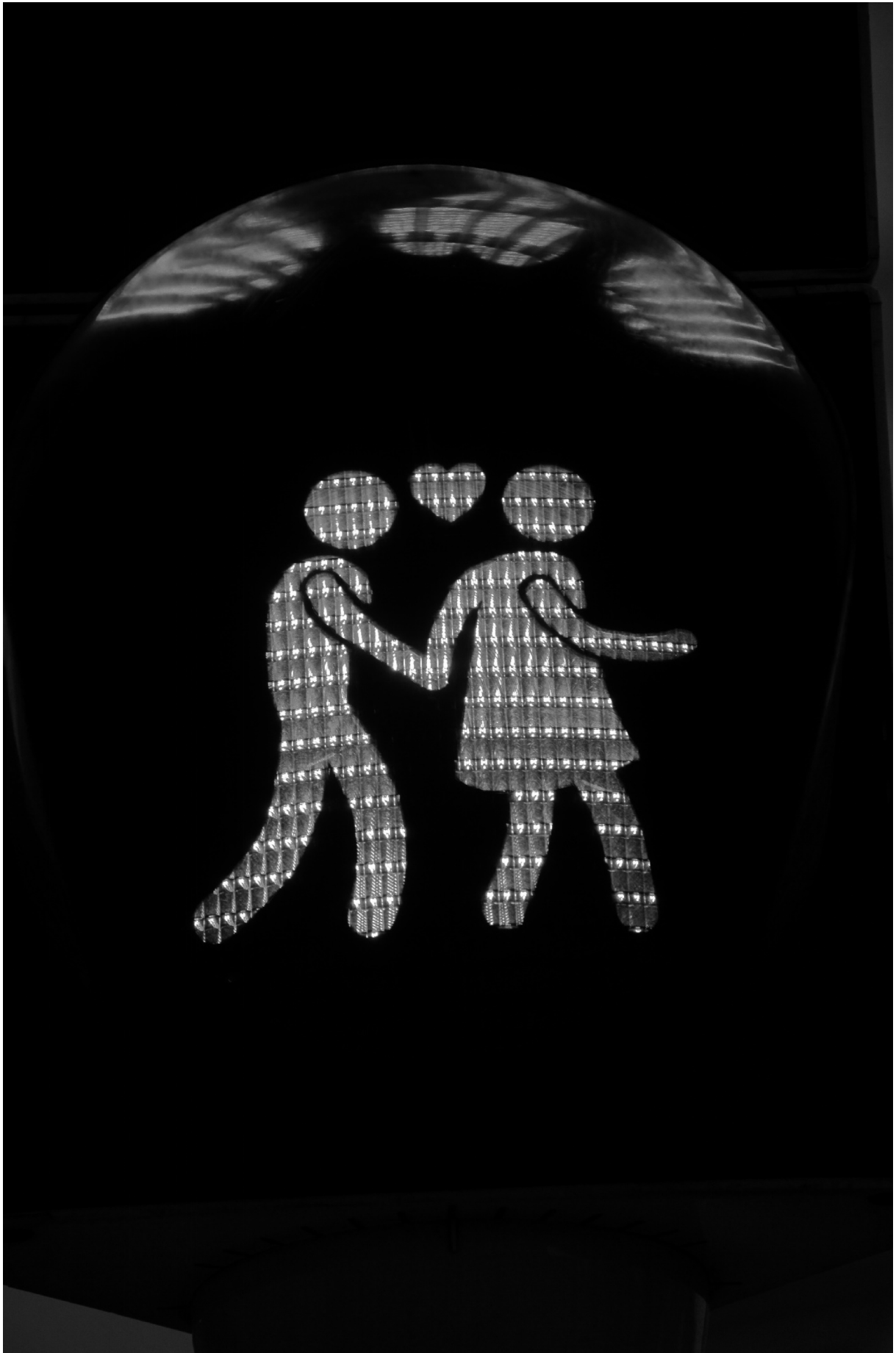


Photo 057. Heart / Srce