



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD

# **UTICAJ SIROVINSKOG SASTAVA I TEHNOLOŠKOG POSTUPKA NA SADRŽAJ METALA U ČOKOLADNIM I KREM PROIZVODIMA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor: **Prof. dr Biljana Pajin**

Kandidat: **mr Ivana Vasiljević**

Novi Sad, 2016. godine

**УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ**  
**ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ НОВИ САД**

**КЛЈУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА**

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	mr Ivana Vasiljević
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	dr Biljana Pajin, redovni profesor
Naslov rada: NR	Uticaj sirovinskog sastava i tehnološkog postupka na sadržaj metala u čokoladnim i krem proizvodima
Jezik publikacije: JP	Srpski/latinica
Jezik izvoda: JI	srpski / engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Srbija
Uže geografsko područje: UGP	Vojvodina
Godina: GO	2016.
Izdavač: IZ	autorski reprint
Mesto i adresa: MA	21000 Novi Sad, Srbija, Bul. cara Lazara1

Fizički opis rada: FO	(broj poglavlja 6 / stranica 104/ slika 44/ tabele 23 / referenci 85/ priloga 1)
Naučna oblast: NO	Prehrambena tehnologija
Naučna disciplina: ND	Inženjerstvo ugljenohidratne hrane
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Teški metali, čokolada, krem proizvodi
UDK	663.91+664.145:669-1
Čuva se: ČU	U biblioteci Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Bul. cara Lazara 1, 21000 Novi Sad
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	<p>Konditorska industrije Srbije u svom asortimanu sadrži široku paletu čokoladnih i krem proizvoda, kojima su zajednička sirovinska baza kakao zrno, kakao maslac, namenske biljne masti, kakao prah i šećer, čiji kvalitet direktno utiče na ponašanje tokom proizvodnje kao i na kvalitet finalnih proizvoda.</p> <p>Tehnološki postupak proizvodnje, koji podrazumeva različite uslove mlevenja direktno utiče na kvalitet poluproizvoda (kakao mase, čokoladne mase i masnog punjenja) kao i na kvalitet gotovog proizvoda (čokolada i krem proizvodi).</p> <p>Metali izuzetno nepovoljno utiču na zdravlje potrošača i na kvalitet, održivost i senzorske osobine konditorskih proizvoda. Praćenje prisustva teških metala, i uopšte metala, u ovoj vrsti proizvoda je veoma značajno zbog njihove toksičnosti i bioakumulacije.</p> <p>U okviru ove disertacije su ispitani uzorci kakao i čokoladnih proizvoda, koji su prisutni u slobodnoj prodaji na tržištu Srbije, čime se dobio pregled trenutnog stanja kontaminacije ove vrste proizvoda teškim metalima. Takođe je ispitan i uticaj sirovinskog sastava i tehnološkog postupka proizvodnje na sadržaj</p>

	teških metala i metala uopšte (olova, kadmijuma, arsena, nikla, bakra, gvožđa) u poluproizvodima (kakao masa, čokoladna masa, masno punjenje) i gotovim proizvodima (čokolada, krem proizvod).
Datum prihvatanja teme od strane Senata: DP	02.06.2016.
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije: (ime i prezime / titula / zvanje / naziv organizacije / status) KO	predsednik: prof. dr Aleksandar Fišteš, vanredni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad  član: prof. dr Biljana Pajin, redovni profesor, mentor, Tehnološki fakultet Novi Sad  član: prof. dr Drago Šubarić, redovni profesor, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Hrvatska

**UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF TECHNOLOGY**

Key word documentation

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	Ph.D.Thesis
Author: AU	mr Ivana Vasiljević
Mentor: MN	Biljana Pajin, Ph.D., full professor
Title: TI	The impact of raw material composition and technological process on the metal content in chocolate and spread products
Language of text: LT	Serbian/latin
Language of abstract: LA	English / serbian
Country of publication: CP	Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2016
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	Faculty of technology, Bul. cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia

Physical description: PD	104 pages/chapters 6/figures 44/tables 23
Scientific field SF	Food technology
Scientific discipline SD	Carbohydrate Food Engineering
Subject, Key words SKW	Metals, chocolate, confectionery spread
UDC	663.91+664.145:669-1
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology, Bul. cara Layara 1, 21000 Novi Sad, Serbia
Note: N	None
Abstract: AB	<p>The confectionery industry of Serbia includes a wide variety of chocolate and spread products, which contain common raw materials such as cocoa beans, cocoa butter, edible vegetable fats, cocoa powder and sugar. The quality of those raw materials directly affects the behavior during production as well as the quality of the final products. Technological process, which involves different milling conditions directly affect the quality of semi-finished products (cocoa mass, chocolate mass and fat filling mass) and the quality of the final product (chocolate and cream products).</p> <p>Metals extremely adversely affect the health of consumers and the quality, shelf life and sensory properties of confectionery products. Monitoring the presence of heavy metals, and metals in general, in this type of product is very important because of their toxicity and bioaccumulation.</p> <p>This dissertation examined the samples of cocoa and chocolate products, which are</p>

	<p>present in commercially available market of Serbia, which provided an overview of the current situation of contamination of these products with heavy metals. It also examined the influence of raw material composition and technological process of production on the content of heavy metals and metals in general (lead, cadmium, arsenic, nickel, copper, iron) in semi products (cocoa mass, chocolate mass, fat filling) and final products (chocolate and spread products).</p>
<p>Accepted on Senate on: AS</p>	<p>02.06.2016.</p>
<p>Defended: DE</p>	
<p>Thesis Defend Board: DB</p>	<p>president: Aleksandar Fišteš, Ph.D, associate professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad</p> <p>member: Biljana Pajin, Ph.D, full professor, mentor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad</p> <p>member: Drago Šubarić, Ph.D, full professor, Faculty of Food Technology, Josip Juraj Strossmayer University in Osijek, Croatia</p>

# SADRŽAJ

## UVOD

## I TEORIJSKI DEO 1

### 1.1. ČOKOLADA I ČOKOLADNI PROIZVODI 1

1.1.1. Tehnološki postupak proizvodnje čokolade na tradicionalan način 1

1.1.2. Tehnološki postupak proizvodnje čokolade u kugličnom mlinu 7

### 1.2. KREM PROIZVODI 10

### 1.3. METALI U KONDITORSKIM PROIZVODIMA 12

### 1.4. NAUČNE DISCIPLINE 15

1.4.1. Teksturometrija 15

1.4.2. Reologija 17

1.4.3. Raspodela veličine čestica – laserska difraktometrija 20

1.4.4. Atomska emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES) 22

1.4.4.1. Atomska apsorpciona, Atomska emisiona i Atomska fluorescentna spektrometrija 22

1.4.4.2. Atomska emisiona spektrometrija (ICP-OES) 23

1.4.4.3. Masena spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP- MS) 26

1.4.4.4. Primena ICP-OES i ICP-MS metoda 27

1.4.4.5. Priprema uzoraka za analizu ICP-OES i ICP-MS metodama 29

## II EKSPERIMENTALNI DEO 32

### 2.1. MATERIJAL 32

### 2.2. METODE RADA 32

2.2.1. Proizvodnja čokolade u kugličnom mlinu 32

2.2.2. Proizvodnja mazivog krem proizvoda u kugličnom mlinu 33

2.2.3. Određivanje teksturalnih karakteristika čokoladnih i krem proizvoda 33

2.2.4. Određivanje reoloških karakteristika čokoladnih i krem proizvoda 35



2.2.5. Određivanje raspodele veličina čestica u čokoladnim i krem proizvodima	36
2.2.6. Određivanje sadržaja metala u sirovinama, poluproizvodima i finalnim konditorskim proizvodima	37
2.2.7. Statistička analiza	40
<b>III REZULTATI I DISKUSIJA</b>	<b>41</b>
<b>3.1. FIZIČKE OSOBINE I SADRŽAJ METALA U PROIZVODIMA SA TRŽIŠTA</b>	<b>42</b>
<b>3.2. FIZIČKE OSOBINE I SADRŽAJ METALA U INDUSTRIJSKI I LOBORATORIJSKI DOBIJENIM PROIZVODIMA</b>	<b>51</b>
3.2.1. Fizičke osobine i sadržaj metala u sirovinama	51
3.2.2. Fizičke osobine i sadržaj metala u poluproizvodima	55
3.2.3. Fizičke osobine i sadržaj metala u finalnim proizvodima	62
<b>3.3. UTICAJ SIROVINSKOG SASTAVA I POSTUPKA PROIZVODNJE NA SADRŽAJ METALA U PROIZVODIMA</b>	<b>71</b>
<b>IV ZAKLJUČAK</b>	<b>81</b>
<b>V PRILOG</b>	<b>84</b>
<b>VI LITERATURA</b>	<b>96</b>

# UVOD

Konditorska industrije Srbije u svom asortimanu sadrži široku paletu čokoladnih i krem proizvoda, kojima su zajednička sirovinska baza kakao zrno, kakao maslac, namenske biljne masti, kakao prah i šećer, čiji kvalitet direktno utiče na ponašanje tokom proizvodnje kao i na kvalitet finalnih proizvoda. Ove sirovine se mogu uspešno kombinovati tako da se dobije veliki broj višekomponentnih konditorskih proizvoda (praline, deserti).

Tehnološki postupak proizvodnje čokoladnih i krem proizvoda obuhvata veći broj operacija, među kojima dominira mlevenje. Drobljenje kakao zrna, mlevenje kakao mase i šećera samo su neke od faza proizvodnje koje se mogu sprovesti na različitim uređajima kao što su drobilice, trovaljci, petovaljci i kuglični mlin. Sam tehnološki postupak, koji podrazumeva različite uslove mlevenja direktno utiče na kvalitet poluproizvoda (kakao mase, čokoladne mase i masnog punjenja) kao i na kvalitet gotovog proizvoda (čokolada i krem proizvodi).

Metali izuzetno nepovoljno utiču na zdravlje potrošača i na kvalitet, održivost i senzorske osobine konditorskih proizvoda. Praćenje prisustva teških metala, i uopšte metala, u ovoj vrsti proizvoda je veoma značajno zbog njihove toksičnosti i bioakumulacije.

Prema važećem Pravilniku Republike Srbije propisane su maksimalno dozvoljene količine (MDK) za olovo, kadmijum, arsen, gvožđe, bakar i nikel. Regulatorna EU ne propisuje posebno dozvoljene količine pojedinačnih teških metala u kakao i čokoladnim proizvodima već je regulatorna zajednička za početnu sirovinu (kakao zrno). Evropska regulatorna podrazumeva da u finalnim proizvodima maksimalne vrednosti sadržaja metala ne smeju biti veće od onih propisanih u sirovinama, jer se smatra da nema dodatnih kontaminacija tokom tehnološkog procesa proizvodnje. Regulatorna u Srbiji definiše maksimalno dozvoljene koncentracije za različite kakao proizvode i zahteva praćenje većeg broja teških metala u čokoladnim i kakao proizvodima u zavisnosti od sirovinskog sastava a u odnosu na regulatornu EU. S obzirom da se sirovine za proizvodnju ovih vrsta proizvoda uvoze a da je s druge strane i uvoz čokoladnih proizvoda značajan, neophodno je odrediti rezidue metala u čokoladnim i krem proizvodima iz uvoza. Na osnovu tih rezultata bi se mogle formirati baze podataka koje bi omogućile poređenje

sadržaja metala sa proizvodima domaće industrije i na taj način omogućilo usklađivanje Pravilnika o maksimalno dozvoljenim reziduama teških metala.

***Iz svega navedenog se može postaviti teza da li je postoji veza između sadržaja metala u sirovinama i gotovim proizvodima, čime bi se s jedne strane na osnovu njihovog sadržaja u polaznoj sirovini mogao predvideti sadržaj u širokoj paleti gotovih proizvoda (ekonomska opravdanost) i sa druge strane utvrditi da li tehnološki postupak proizvodnje utiče na prisustvo ovih kontaminenata (odabir optimalnog procesa proizvodnje, zdravstveno bezbedna opravdanost).***

U skladu sa navedenim činjenicama definisan je cilj doktorske disertacije :

- Da se ispituju uzorci kakao i čokoladnih proizvoda, koji su prisutni u slobodnoj prodaji na tržištu Srbije, čime bi se dobio pregled trenutnog stanja kontaminacije ove vrste proizvoda teškim metalima.
- Da se ispita uticaj sirovinskog sastava i tehnološkog postupka proizvodnje na sadržaj teških metala i metala uopšte (olova, kadmijuma, arsena, nikla, bakra) u poluproizvodima (kakao masa, čokoladna masa, masno punjenje) i gotovim proizvodima (čokolada, krem proizvod).

# I TEORIJSKI DEO

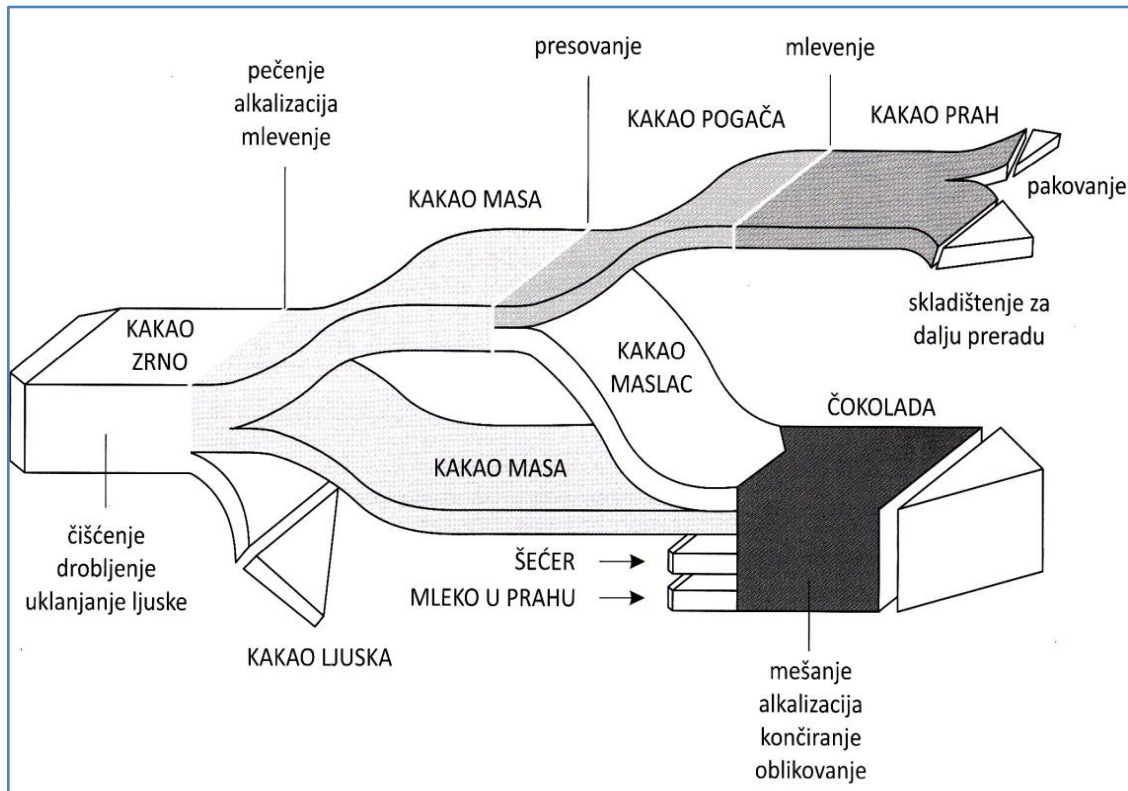
## 1.1. ČOKOLADA I ČOKOLADNI PROIZVODI

Konditorski proizvodi, a posebno čokoladni i krem proizvodi, spadaju u grupu proizvoda koji konzumira šira populacija, naročito deca, tako da je veoma važno da budu zdravstveno bezbedni i senzorski prihvatljivi (Betoret i sar. 2011, Pajin 2014, Popov-Raljić i sar. 2013, Popov-Raljić i sar. 2009a, Jovanović i Pajin 2002). Kvalitet čokoladnih i krem proizvoda se pored navedenih senzorskih karakteristika, može definisati i fizičkim pokazateljima (čvrstoća, mazivost, reološka svojstva) koji su uslovljeni samim procesom proizvodnje (Pajin i sar. 2013, Lončarević i sar. 2016a, Lončarević i sar. 2016b).

### 1.1.1. TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE ČOKOLADE NA TRADICIONALAN NAČIN

Tehnologija čokolade i kakao proizvoda obuhvata postupke prerade kakao zrna, proizvodnju kakao mase, kakao maslaca i kakao praha, proizvodnju čokoladne mase kao i proizvodnju i pakovanje čokolade (Slika 1.) (Beckett, 1999).

Savremeni tehnološki postupak proizvodnje čokolade je usmeren na postizanje optimalnog stepena usitnjenosti kakao mase i ostalih sirovina uz odgovarajući razvoj i oplemenjivanje kakao arome (Pajin 2014).



**Slika 1** Tehnološki postupak proizvodnje čokolade

Prema tradicionalnom načinu proizvodnje kakao zrno se vodenim putevima transportovalo i dopremalo iz područja gajenja u zemlje proizvođače čokolade i kakao proizvoda. Danas se najčešće kakao zrno, u zemljama u kojima se gaji, prerađuje do kakao mase. Na ovaj način se rešava problem promene vlage zrna tokom transporta i njegove mikrobiološke kontaminacije. Takođe se i smanjuju troškovi transporta s obzirom na to da se kakao ljuska, koja je neupotrebljiv sporedni proizvod, ne prevozi. Proces prerade kakao zrna do kakao mase obuhvata čišćenje kakao zrna, termički tretman (pečenje) i uklanjanje ljuske (Pajin 2014).

Prva faza u proizvodnji čokolade je **čišćenje kakao zrna** koje se izvodi sa ciljem dobijanja zdravstveno-bezbednog proizvoda kao i radi sprečavanja oštećenja uređaja i mašina. Čišćenje kakao zrna se izvodi u nekoliko faza:

- Uklanjanje grube i fine nečistoće
- Uklanjanje metalnih materija pomoću magneta
- Skupljanje prašine kroz višestepeni proces filtriranja

Nakon čišćenja sledi **drobljenje kakao zrna** koje ima za cilj dobijanje produkata odnosno **kakao loma** odgovarajućih dimenzija bez izmene njihovog hemijskog sastava kao i odvajanje dobijenog kakao loma od kakao ljuske.

Nakon proizvodnje kakao loma sledi operacija njegovog usitnjavanja sa ciljem:

1. Dobijanja veoma sitnih kakao čestica koje se kao takve dodaju u čokoladne proizvode
2. Proizvodnje kakao mase iz koje se dobija čokolada

Codex Standard 141-1983, Rev. 1-2001 definiše **kakao masu** kao proizvod dobijen mlevenjem kakao loma koji je dobijen iz kakao zrna odgovarajućeg kvaliteta koje je prethodno očišćeno i odvojeno od ljuske, pečeno ili ne pečeno. European Directive 2000/36/EC za čokoladu ne sadrži definiciju kakao mase, dok USA ovaj proizvod definišu kao čvrstu ili poluplastičnu hranu koja je dobijena mlevenjem kakao loma (koji može biti alkalizovan) i koja sadrži maksimalno 1.75% ljuske.

Usitnjavanje kakao loma u cilju dobijanja kakao mase predstavlja u osnovi razaranje ćelija kotiledona zbog oslobađanja kakao maslaca. Kakao maslac difunduje na površinu nemasnih kakao čestica čineći kakao masu stabilnom suspenzijom usitnjenog kakao jezgra (čestice manje od 40  $\mu\text{m}$ ) u kakao maslacu. Kakao lom odnosno kakao masa sadrže približno 55% kakao maslaca. Tokom usitnjavanja kakao masa menja svoj izgled iz lepljive u gustu viskoznu masu.

Za kombinovano mlevenje odnosno usitnjavanje kakao mase koriste se sledeći uređaji:

- Trovaljak
- Kuglični mlin

➤ Mlin sa fluidizovanim slojem

Kakao masa (a mnogo češće kakao lom) se tretira alkalnim rastvorima soli da bi se postigla tamnija boja i ublažio gorko kiseo ukus, kao i da bi se poboljšala svojstva dispergovanja u kakao napicima. Ukus koji potiče od kiselosti fermentisanog kakao zrna se ublažava jednostavnom neutralizacijom pomoću rastvora alkalne soli. Pri procesu alkalizacije pH vrednost se povećava sa 5.2-5.6 na približno neutralnu vrednost 6.8-7.5.

**Čokoladna masa** koja predstavlja grubu suspenziju čestica šećera u prahu, mleka u prahu i kakao čestica u kakao maslacu kao dispeznom sredstvu, se proizvodi sastavljanjem, mlevenjem i končiranjem osnovnih sirovina: kakao mase, šećera u prahu, kakao maslaca, mleka u prahu i lecitina (Tabela 1).

**Tabela 1.** Prosečan sirovinski sastav crne i mlečne čokolade

Osnovne komponente	Crna čokolada	Mlečna čokolada
Šećer (%)	50	45
Kakao masa (%)	45	10
Kakao maslac (%)	5	25
Mleko u prahu (%)	-	20

U fazi sastavljanja čokoladne mase dodaje se 1/3 od ukupne količine lecitina jer bi u suprotnom veća količina ovog emulgatora sprečila isparavanje vode i nepoželjnih materija.

Čvrste čestice u čokoladnoj masi (kakao čestice, čestice šećera i mleka u prahu) moraju biti usitnjene na prosečnu veličinu od 15 µm do 30 µm da se tokom konzumiranja ne bi javljao peskovit ukus.

Tokom **mlevenja čokoladne mase** dolazi do usitnjavanja čestica šećera, mleka u prahu i kakao čestica. Deo saharoze, tokom usitnjavanja, prelazi u amorfnu stanje, absorbujući vlagu i aromatične materije čime postaje jedan od nosioca arome čokolade. Čestice mleka u prahu su sitne, okrugle i elastične tako da tokom mlevenja pretrpe samo slabo oštećenje. Pločaste i žilave kakao čestice se usitnjavaju do željene veličine.

Čokoladna masa tokom sitnjenja, menja svoj izgled prelazeći iz testaste mase u suhu rastresitu praškastu formu. Fizičke promene na čokoladnoj masi su posledica značajnog povećanja specifične površine čestica tako da količina prisutnog kakao maslaca nije dovoljna za njihovo pojedinačno obavijanje. Dobijeni čokoladni prah se može koristiti za proizvodnju čokoladnog mleka, topinga, čokoladnih mrvica ili se odvodi na sledeću fazu proizvodnje čokolade.

Za usitnjavanje čokoladne mase se koristi petovaljak.

**Končiranje** je proces dugotrajnog mešanja čokoladne mase sa ciljem razvoja aromatičnih materija (hemijske promene) i optimizacije osobina proticanja odnosno reološkog ponašanja (fizičke promene).

Končiranje čokoladne mase se izvodi kroz tri faze:

- ✓ Suvo končiranje – čokoladna masa je grudvasta, rastresita i suva
- ✓ Plastificiranje – čokoladna masa je u obliku guste paste
- ✓ Tečno končiranje - čokoladna masa je pseudoplastična masa

Tokom ove faze proizvodnje dolazi do uklanjanja viška vlage i neželjenih isparljivih komponenti, pre svega sirćetne kiseline. Tokom končiranja se sadržaj vlage čokoladne mase smanji sa 2 do 3% na ispod 1 do 1.4 %. Voda ima značajan uticaj na viskozitet mase tako da svako smanjenje vlage zahteva dodatak kakao maslaca kako bi reološka svojstva ostala optimalna.

Fizičke promene u čokoladnoj masi tokom končiranja su prouzrokovane promenom viskoziteta koji definiše njeno reološko ponašanje. Na temperaturi iznad 36°C čokoladna masa je otopljena i predstavlja suspenziju čvrstih čestica u masnoj fazi (Rector 2000).

Nakon končiranja sledi jedna od najosetljivijih faza u proizvodnji čokolade: **temperiranje odnosno pretkristalizacija**. Pretkristalizacija je faza, u tehnološkom procesu proizvodnje čokolade, koja ima za cilj dobijanje optimalne količine kristalizacionih centara kakao maslaca u V polimorfnom obliku, koji će omogućiti pravilno očvršćavanje čokoladne mase u daljim fazama proizvodnje (oblikovanju i hlađenju), kao i dobijanje čokolade odgovarajućeg kvaliteta (Garti i Yano 2001; Reddy i sar. 1996).



Prekristalizacija u kristalografskom smislu podrazumeva složene strukturno-fizičke transformacije molekula triglicerida kakao maslaca kroz formiranje kristalizacionih centara, njihov rast i obrazovanje trodimenzionalne kristalne rešetke.

Dovoljna količina kristalnih centara kakao maslaca u V polimorfnom obliku se formira pravilnim temperiranjem čokoladne mase kroz složen temperaturno-vremenski režim. Temperaturno-vremenski režim kroz koji prolazi čokoladna masa podrazumeva njeno programirano zagrevanje i hlađenje.

**Oblikovanje čokoladne mase** se može izvoditi na nekoliko načina u zavisnosti od vrste proizvoda koji se dobija:

1. Čokolada u obliku table - upločavanje
2. Punjene čokolade i čokoladne figure
3. Čokoladno prelivanje

**Očvršćavanje odnosno završna kristalizacija čokolade** se odvija u fazi hlađenja. Tokom hlađenja se odigrava spontana kristalizacija kakao maslaca (kristalizacionih centara koji su formirani u fazi prekristalizacije) u stabilnom V polimorfnom obliku. Na ovaj način se dobija proizvod odgovarajućih teksturalnih svojstava, senzornih osobina i otpornosti prema sivljenju (Dimick P. S., Davis T. R., 1986).

U savremenoj industrijskoj proizvodnji konditorskih proizvoda, **ambalaža** ima veoma važnu ulogu u zaštiti proizvoda od spoljašnjih uticaja kao i u komunikaciji sa potrošačima putem dizajna, pružajući kupcu pre svega neophodne podatke o nutritivnim svojstvima proizvoda, čime ga čini atraktivnijim za prodaju.

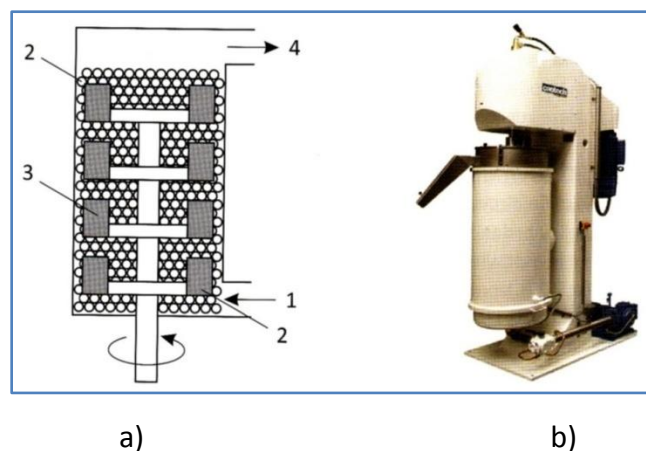
Čokolada kao specifičan prehrambeni proizvod, relativno velike trajnosti (1 godina) diktira izbor odgovarajućeg ambalažnog materijala, vodeći računa o uslovima okruženja kojim će proizvod biti izložen tokom skladištenja i distribucije. Za pakovanje čokolade i čokoladnih proizvoda koriste se različiti materijali: od aluminijumske folije, preko stakla, drveta, papira i kartona do sve dominantnijih polimernih materijala. Ambalažni material treba čokoladu da zaštiti pre svega od prljavštine, vlage, migracije masti i oštećenja prilikom rukovanja.

Tradicionalno, čokolada je pakovana u aluminijumsku foliju sa papirnom trakom koja obezbeđuje vizuelnu privlačnost i koja sadrži, sa zakonskog aspekta sve bitne informacije o proizvodu. Ovakav način pakovanja je veoma ekonomičan. Danas se često, radi poboljšanja estetskog izgleda, odnosno postizanja efekta ekskluzivnosti, čokoladna table pakuje u čvrste kartonske omote (Ahvenainen R., 2003).

### 1.1.2. TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE ČOKOLADE U KUGLIČNOM MLINU

Prozvodnja čokolade u kugličnom mlinu se počela proučavati tek 90-tih godina prošlog veka. U literaturi postoji vrlo mali broj radova koji govori o primeni kugličnog mlina za proizvodnju čokolade (Lucisano i sar. 2006, Alamprese i sar. 2007). Kuglični mlin je najpre konstruisan za potrebe industrije cementa i mermera, a mnogo godina kasnije počeo je da se primenjuje u prehrambenoj industriji. U konditorskoj industriji je našao širu primenu u sitnjenju kakao mase, proizvodnji krem proizvoda i proizvoda sličnih čokoladi.

Kuglični mlin je vertikalni ili horizontalni cilindar sa dvostrukim zidom kroz koji struji topla voda (Minifie 1970, Beckett 2008). U centralnom delu cilindra smešten je mešač sa lopaticama. Kuglicama, odnosno medijumom za mlevenje, ispunjeno je 60-80% cilindra. Kuglice mogu biti izrađene od različitog materijala: nerđajućeg čelika, čelika, keramike ili nekog drugog materijala koji se primenjuje u prehrambenoj industriji.



- 1) Ulaz kakao mase; 2) Kuglice; 3) Rotacioni mešač; 4) Izlaz usitnjene mase

**Slika 2** Šematski prikaz (a) i fotografija (b) kugličnog mlina

U toku procesa mlevenja, kuglice i sve sirovine koje ulaze u sastav čokoladne mase se nalaze u stacionarnom cilindru. Mešač sa lopaticama se kreće brzinom od 50-70 rpm što izaziva sudaranje čestica čokoladne mase i kuglica tako da usled dejstva sila udaranja, trenja i smicanja, dolazi do usitnjavanja čvrstih čestica čokoladne mase. Mlin mora biti snabdeven i sistemom za recirkulaciju mase. Čokoladna masa recirkulacijom prolazi nekoliko puta kroz gust sloj pokretnih kuglica, pri čemu se čestice iznova sitne i podvrgavaju dejstvu sile smicanja i trenja. (Fišteš i sar. 2013). Brzina recirkulacije mase je 3-6 kg/min.

Kuglični mlin zamenjuje dve faze u standardnom procesu proizvodnje čokoladne mase: usitnjavanje i končiranje.

Kvalitet dobijene čokolade zavisi od (Zarić 2011):

- veličine prečnika kuglice
- mase kuglica
- zapremine mlevnog prostora
- brzine recirkulacije mase
- brzine kretanja mešača
- količine i vrste upotrebljenih emulgatora

Kuglični mlinovi za proizvodnju čokolade se svakodnevno usavršavaju, kako bi se dobila čokolada dobrih reoloških i senzornih karakteristika. Često se za dobijanje što bolje raspodele čestica po veličini koriste dva ili tri kuglična mlina koja su vezana redno, pri čemu se u svakom sledećem kugličnom mlinu prečnik kuglica smanjuje. Sličan efekat se postiže korišćenjem jednog mlina sa tri odvojene zone u kojima se nalaze kuglice različitih prečnika (Fišteš i sar. 2013).

Poznati proizvođači kugličnih mlinova su Lehman, Mazzeti Renato, Duyvis Wiener i drugi. Kompanija Mazzeti je 1977g. patentirala uređaje za proizvodnju čokolade u kugličnom mlinu pod nazivom WA-FA SPHERE (Mazzeti 2009). Uređaj se sastoji od kugličnog mlina i specijalnog rezervoara za skladištenje dobijene čokoladne mase. Rezervoar je opremljen

dodatkom za isparavanje vlage i nepoželjnih kiselina (tankoslojni isparivač) čime se čokoladnoj masi koriguje viskozitet i ukus.

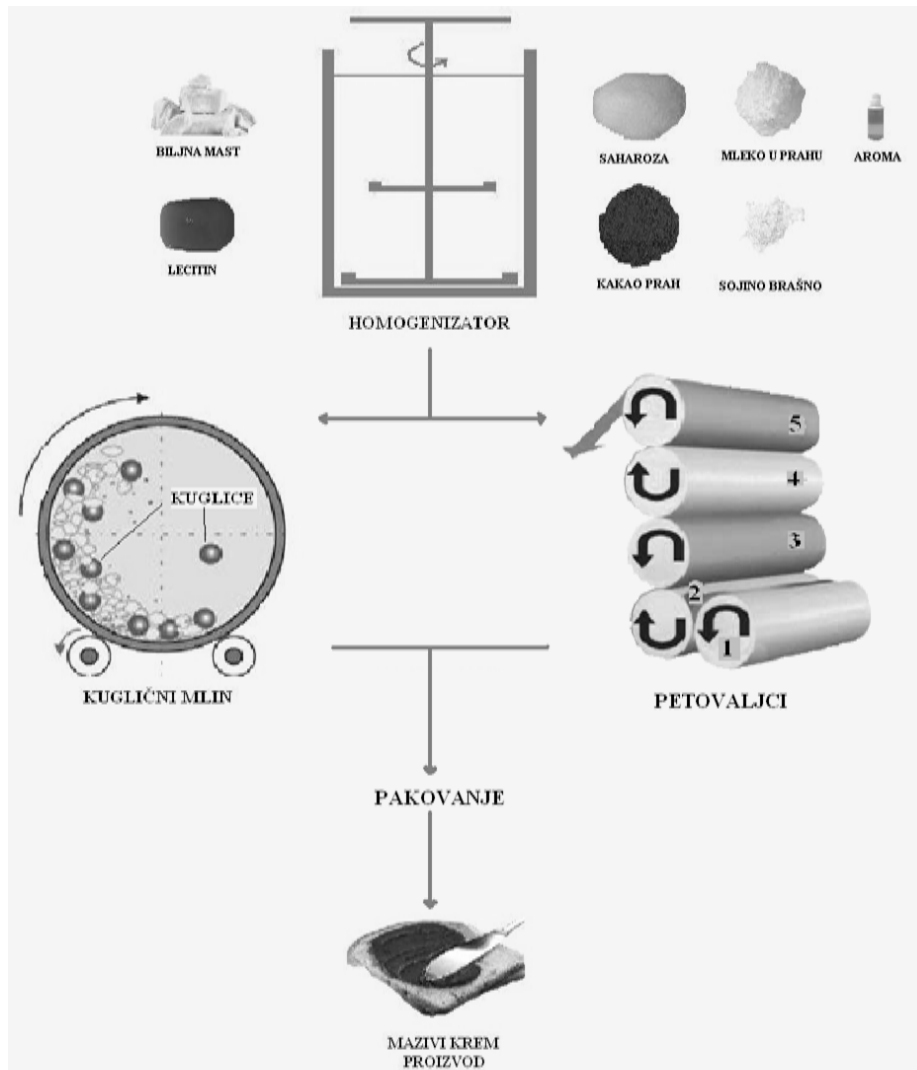
Firma Duyvis Wiener je za uklanjanje nepoželjne vlage i isparljivih kiselina konstruisala "Taste Changer", koji se montira na poslednji kuglični mlin. Čokoladnoj masi se dodaje zagrejan suv vazduh pod pritiskom uz regulaciju brzine strujanja. U cevi prečnika 200-300 mm, čokoladna masa se meša, gnječi i izlaže kratkotrajnom kontaktu sa zagrejanim vazduhom (Duyvis 2009, Kennedy's Confection 2009). Tokom ove tehnološke operacije dolazi do istovremene promene ukusa čokoladne mase kao i smanjenja prinosnog napona i viskoziteta. Suv vazduh sa sobom odnosi vlagu i isparljive kiseline, dok toplota vazduha povećava zapreminu kakao maslaca koji dodatno obavlja čvrste čestice i utiče na reološke osobine.

Prednosti proizvodnje čokolade u kugličnom mlinu u odnosu na konvecionalni način proizvodnje su:

- veliki kapacitet
- smanjeni troškovi održavanja
- smanjeni inicijalni troškovi
- smanjeni troškovi radne snage
- smanjeni troškovi proizvodnje
- mali prostor

## 1.2. KREM PROIZVODI

Na slici 3 prikazan je tehnološki postupak proizvodnje mazivog krem proizvoda.



**Slika 3** Tehnološki postupak proizvodnje mazivog krem proizvoda

Krem proizvodi, za razliku od čokolade, ne sadrže kakao maslac (koji zahteva fazu končiranja i temperiranja), već namenske biljne masti, tako da je njihova proizvodnja jeftinija i manje zahtevna u odnosu na proizvodnju čokolade (Petković i sar. 2012, Petković i sar. 2013). Za mazive krem proizvode koriste se specijalne (namenske) masti sa naglašenim plastičnim osobinama. Kao deo masne likvidne faze može se dodati i rafinisano suncokretovo ulje, čineći mazivi krem proizvod termorezistentnijim i pogodnim za punjenja (Lončarević i sar 2015, Petković i sar. 2014). U sirovinski sastav za izradu mazivih kremova mogu se dodati i lešnik,

badem i kikiriki (jezgrasto voće), pasta lešnika, zatim se može povećati udeo mleka u prahu u cilju dobijanja mlečnog kakao krem proizvoda, i drugo (Pajin 2014).

Prva faza u proizvodnji mazivog krem proizvoda je priprema sirovina. Tu se pre svega podrazumeva otapanje masti (u homogenizatoru, slika ) iznad temperature topljenja, uz dodavanje lecitina. Tako otopljenoj masti postepeno se, u porcijama uz mešanje mase, dodaju samleveni šećer (saharoza, i druge praškaste materije). Tako homogenizovanoj masi dodaje se aroma, koja može biti praškasta, ili likvidna (rastvorljiva u mastima).

Homogenizator (melanžer) je valjkasta cilindrična posuda, sa mešačem u centralnom delu. Dupli zidovi homogenizatora, kao i duplo dno, omogućavaju cirkulisanje tople vode (temperatura vode za zagrevanje usklađuje se prema temperaturi otapanja masti, i u industrijskim uslovima proizvodnje iznosi 50-60°C. Homogenizator je sistemom cevovoda i odgovarajućom pumpom povezan sa kugličnim mlinom ili petovaljcima. Krem masa se sitni na petovaljku, i može se po potrebi končirati (2-8 h, na 40°C) (Petković i sar. 2013). Sitnjenje mase u kugličnom mlinu, u odnosu na vreme sitnjenja mase na petovaljku i končiranja, dosta je kraće (2-3h). Industrijski kuglični mlinovi snabdeveni su izuzetno jakim elektromotorima koji omogućavaju brzine obrtanja mešača i do 970 o/min. Homogenizovana masa iz melanžera uvodi se u kuglični mlin odozdo (prva zona, slika ) i postepeno potiskuje naviše, prema izlazu. Čestice se usled dejstva sile trenja i smicanja usitnjavaju.

Tako samlevena krem masa vodi se na oblikovanje (doziranje i pakovanje).

Oblikovanje mazive krem mase odvija se istiskivanjem kroz zapreminske dozatore u posudici od plastičnog materijala koje se na kontinualnoj liniji za proizvodnju automatski zatvaraju poklopcem od aluminijumske folije. Na liniji se obično nalaze dva suda za doziranje krem mase različitog sastava (mlečna i kakao krem masa). Osim plastičnih posudica, maziva krem masa se istiskuje u plastične kofice ili staklene tegle. Neistisnuta tj. neupakovana krem masa skladišti se u tzv. prihvatnim tankovima (cilindrični sudovi sa duplim zidovima i dnom, u kojima se krem masa skladišti na temperaturi od oko 40°C).

### 1.3. METALI U KONDITORSKIM PROIZVODIMA

Prema značaju u fiziološkim procesima u biljkama, životinjama i ljudima metali (odnosno njihovi joni) mogu se podeliti u tri grupe:

2. esencijalni za ljude (joni bakra, kalcijuma, gvožđa, kalijuma, magnezijuma)
3. esencijalni za biljke i neke životinje, ali ne i za čoveka (joni arsena, kadmijuma, nikla ) i
4. toksični ili sa terapijskom upotrebom (joni aluminijuma, barijuma, žive).

Ipak, treba naglasiti da su svi teški metali u velikim količinama toksični, a granica koja razdvaja esencijalne od toksičnih zavisi od koncentracije elemenata i količine koja se unosi hranom (Conti 2000).

U živim organizmima, metalni joni kao komponente enzima i drugih molekulskih kompleksa, regulišu široki spektar fizioloških mehanizama sa značajnim nivoom specifičnosti i selektivnosti. Reaktivnost kompleksa zavisi kako od specifičnih osobina određenog biološkog proteina, ili drugih organskih molekula za koji je metal vezan, tako i od raznovrsnosti i fleksibilnosti osobina koje sam metal poseduje. Oko 30% svih enzima ima vezan metal za svoj aktivni centar.

Devet metala (gvožđe, cink, hrom, kobalt, nikl, bakar, mangan, molibden i selen) se ubrajaju u grupu tzv. esencijalnih elemenata u tragovima. Posebnu grupu čine tzv. teški metali (antimon, arsen, bizmut, kadmijum, hrom, kobalt, bakar, gvožđe, olovo, živa, nikal, kalaj, cink) od kojih su neki (hrom, kobalt, bakar, gvožđe, nikl, kalaj i cink) potrebni organizmu u malim količinama, dok svaki višak ovih metala može negativno uticati na zdravlje ljudi (Velimirović, 2013). Za razliku od njih arsen, kadmijum, olovo i živa su metali koji nemaju nikakvu hranljivu ulogu u ljudskom organizmu, a s obzirom na njihovu toksičnost i sposobnost da se deponuju u nekim vitalnim organima (mozak, jetra, bubrezi), oni mogu delovati jako štetno po zdravlje ljudi. Ovi teški metali, ometaju veliki broj enzimskih reakcija i to na taj način što deluju konkurentno na elemente u tragovima i istiskuju ih iz njihovih jedinjenja, tako da svako opterećenje organizma teškim metalima rezultuje se nedostatkom pojedinih elemenata u tragovima.

Sa aspekta zdravstvene bezbednosti potencijalni izvori kontaminacije metalima su zemljište, vazduh zbog globalnog zagađenje, transport, tehnološki proces proizvodnje i ambalažni materijali. Teški metali u čokoladnim proizvodima mogu poticati iz sirovina, a u finalni proizvod mogu dospeti iz tehnološkog procesa (habanjem medijuma za mlevenje) i kao i migracijom metala iz ambalaže za pakovanje (plastika, staklo, aluminijumska folija) (Leggli i sar. 2011, Rehman i sar. 2012, Guldass i sar. 2008).

U dostupnoj literaturi postoji ograničen broj istraživanja vezanih za prisustvo teških metala u čokoladnim proizvodima i sirovinama za njihovu proizvodnju (Charley i sar. 2000). Kontaminacija teškim metalima konditorskih proizvoda je zabeležena još u 19. veku kada je Friedrich Christian Accum (1820) prvi ukazao na problem kontaminacije teškim metalima u konditorskoj industriji i ovaj zaključak (Accuma) je upravo bio osnova za kasnije donošenje regulative o maksimalno dozvoljenim količinama kontaminanata u hrani (Browne, 1925).

Sistematsko praćenje i određivanje teških metala u čokoladnim proizvodima započinje tek krajem sedamdesetih godina prošlog veka (Lee i sar, 1985, Rankin i sar, 2005).

Kontaminacija kadmijumom, olovom i bakrom proizvoda od kakao zrna, može poticati iz spoljašnje sredine, s obzirom da su kadmijum i olovo elementi koji često kontaminiraju vazduh i vodu, a zatim se ova kontaminacija prenosi na kakao drvo, odnosno kakao zrno. Lee i saradnici (1985) su utvrdili koncentracije u malezijskom kakao zrnu za kadmijum od 0,48- 1,83 mg/kg, za arsen 2,52-3,19 mg/kg, za olovo 3,54-4,25 mg/kg i za bakar 21,5-32,8 mg/kg (Lee i sar, 1985). Prugarova (1987) i saradnici su takođe ispitivali prisustvo ostataka kadmijuma i olova u kakao zrnu i utvrdili da su koncentracije za olovo 0,02-0,04 mg/kg, a za kadmijum 0,4-0,53 mg/kg (Prugarova i sar, 1987). Mounicou i saradnici (2003) su konstatovali da se povećane koncentracije teških metala u kakao zrnu mogu povezati sa geografskim poreklom sirovine i sadržajem ovih elemenata u zemljištu i vazduhu. Ovi autori su ustanovili da u kakao zrnu različitog geografskog porekla sadržaj kadmijuma varira od 0,094 do 1,833 mg/kg, dok su se za olovo određene vrednosti kretale u intervalu 0,011- 0,769 mg/kg (Mounicou i sar., 2003). Rankin i saradnici su se fokusirali na određivanje olova u kakao zrnu i utvrdili da transport ove sirovine, kao i uslovi sušenja mogu značajno uticati na sadržaj ovog elementa (Rankin i sar., 2005). Tragove olova u kakao zrnu i kakao prahu je ispitivao i Manton (2010) i zaključio da



kontaminacija ovim metalom najvećim delom potiče iz same sirovine, kakao zrna, i da je uticaj kontaminacije tokom transporta zanemarljiv. U studiji ovog autora kakao zrno poreklom iz Afrike je imao veći sadržaj olova od kakao zrna poreklom iz Azije (Manton i sar., 2010).

Drugi najčešći izvor kontaminacije teškim metalima u prehrambenim proizvodima je tehnološki proces. Pedersen sa saradnicima (1994) su utvrdili da povećana koncentracija teških metala u čokoladi nije organskog porekla nego je posledica tehnološkog procesa proizvodnje čokolade u galvanskim sudovima (Pedersen i sar, 1994).

U skorije vreme veći značaj se daje kontroli kvaliteta prehrambenih proizvoda u smislu onjihove kontaminacije iz ambalažnih materijala. U čokoladnim i kakao proizvodima se može detektovati kontaminacija olovom i kadmijumom koja potiče iz ambalažnog materijala, odnosno boje koja se koristi za štampanje ovih materijala (Ayeni i sar. 2012). Ova vrsta kontaminacije zavisi od vrste ambalažnih materijala. U okviru ovih istraživanja utvrđeno je da su se u analiziranim uzorcima čokoladnih proizvoda koncentracije kadmijuma kretale od 0,04 do 0,046 mg/kg, dok su za olovo bile u opsegu 0,003- 0,016 mg/kg.

Prisustvo bakra u čokoladnim proizvodima je posledica korišćenja bakarnog fungicida tokom primarne proizvodnje kakao zrna. Santos i saradnici (2005) su u analizirali veći broj uzoraka čokolade za čiju proizvodnju se koristilo kakao zrno sa različitih geografskih podneblja i koji su tokom gajenja tretirani na različite načine i utvrdili sadržaj bakra od 1,43 do 31,5 mg/kg (Santos i sar. 2005, Švarc-Gajić i sar. 2011). Ovakvi rezultati upravo ukazuju na značajnu varijabilnost u pogledu kontaminacije ovim elementom što je bilo i za očekivati uzevši u obzir razlike u poljoprivrednoj praksi i sadržaju ovog, dosta čestog elementa u vodi i vazduhu.

Prisustvo nikla u čokoladnim i krem proizvodima se može objasniti korišćenjem hidrogenovanog biljnog ulja kao sirovine u proizvodnji, s obzirom da se nikal koristi kao katalizator ovih procesa (Dahiya i sar. 2005, Nielson i sar. 1977). Ređe se prisustvo nikla objašnjava uzgajanjem kakao zrna na zemljištu sa povećanim sadržajem nikla. Transfer ovog elementa u kakao zrno je utvrđen pri uzgoju kakao zrna u Nigeriji (Ochu i sar. 2012). Iako se jako visoke koncentracije nikla mogu negativno odraziti na zdravlje ljudi, s obzirom da se u kako proizvodima obično ne javljaju značajne koncentracije ovog elementa, maksimalna količina nikla nije regulisana Pravilnikom, niti je ograničena.

Stručna i naučna javnost u Republici Srbiji se uglavnom fokusira na sadržaj organskih kontaminanata u hrani. Prema našim saznanjima osim nekolicine izolovanih dostupnih studija, do sada ne postoji objavljen pregled, niti sistematsko praćenje sadržaja teških metala u čokoladnim proizvodima dostupnim na tržištu Republike Srbije, čija je maksimalno dozvoljena doza propisana domaćom regulativom. U zemljama EU u toku su projekti koji će rezultirati donošenjem EC propisa koji se odnose na MDK teških metala u čokoladnim proizvodima.

## 1.4. NAUČNE DISCIPLINE

### 1.4.1. TEKSTUOMETRIJA

Tekstura je važno svojstvo hrane koje se odražava na proizvodnju, održivost proizvoda, utiče na prihvatljivost proizvoda od strane potrošača kao i na njihove navike.

Britanski Institut za standarde daje definiciju teksture: "Tekstura je osobina hrane nastala iz kombinacije fizičkih svojstava i onih opaženih čulima dodira, vida i sluha".

Tekstura/konzistencija hrane podrazumeva osobine koje su proistekle iz kombinacije fizičkih svojstava i svojstava registrovanih čulom dodira, čulom vida i sluha (BS5098:1985). Tekstura obuhvaća sva mehanička, geometrijska i druga svojstva prehrambenih proizvoda (Radovanović 2000/2001). Mehanička svojstva su ona koja se odnose na naprezanje i mogu se podeliti na sledeća svojstva: tvrdoća, kohezivnost, lomljivost, žvakljivost, gumoznost, viskoznost, elastičnost, adhezivnost (ISO 11036:1994E). Geometrijska svojstva su ona koja se odnose na veličinu i raspored, oblik i orijentaciju čestica, dok su svojstva površine povezani sa osećajima koji se stvaraju usled apsorpcije vlage iz vazduha, kao i uticaj koncentracije masti i vlage na površinu proizvoda.

Za ispitivanje tekstuometrije, mogu se koristiti senzorske i instrumentalne metode. Instrumentalna tehnika proučavanja teksturalnih karakteristika prehrambenih proizvoda može se klasifikovati u tri grupe:

- Fundamentalni testovi
- Empirijski testovi
- Podražajni testovi

**Fundamentalni testovi** determinišu jednu ili više fizičkih konstanti kojima se tačno opisuju svojstva hrane u uslovima strogo definisanih reoloških parametara. Ovi testovi obično uključuju pokušaje povezivanja teksturalnih karakteristika hrane sa dobro definisanim fizičkim svojstvima. Prednost ovakvog pristupa su mogućnost izražavanja rezultata dobro definisanim jedinicama, kvantifikovanje efekata raznolikosti uzoraka i geometrija proba, iznos deformacije i sl. Kada su fizička svojstva povezana sa strukturnim karakteristikama hrane dobija se mnogo jasnija i kompletnija slika teksturalnih karakteristika.

Nedostaci ovakvog pristupa analizi teksture povezani su sa često kompleksnom i neujednačenom strukturom većine prirodne i proizvedene hrane. Mnoge fizičke osobine hrane menjaju se sa vremenom i zavise od uslova skladištenja. Sa stanovišta tehnologa, primena fundamentalnih testova u analizi teksture hrane ima za cilj određivanje čvrstoće, pružanja otpora usitnjavanju tokom žvakanja do postizanja fine strukture pogodne za gutanje i stvaranje prijatnog osećaja tokom konzumiranja. Tako se teksturalna merenja hrane mogu posmatrati više kao analize slabosti materijala nego kao analize čvrstoće materijala.

Fundamentalni testovi generalno obuhvataju mala naprezanja (1-3% maksimum), materijal je kontinualan, izotropni (pokazuje iste fizičke osobine u svim pravcima), homogen, uniformnog i pravilnog oblika. Fundamentalna analiza je obično spora metoda, nedovoljno povezana sa senzornim ispitivanjima za razliku od empirijske i koristi skupu opremu. Nema veliku primenu u industriji hrane, ali ima velikog značaja u istraživačkim laboratorijama.

**Empirijski testovi** su najprimenjeniji testovi za određivanje teksture u prehrambenoj industriji i njima se određuju reološki slabo definisani parametri. Laki su za primenu, brzi i obično koriste jeftiniju opremu.

Nedostaci ove metode su: slaba definisanost merenih veličina, nedostupnost apsolutnog standarda i ograničen broj proizvoda.

Primer ove vrste analize je TPA (Texture Profile Analysis). TPA je objektivna metoda senzorne analize, zasnovana na prepoznavanju teksture kao multiparametnog svojstva. Podrazumeva kompresiju dela proizvoda veličine zalogaja dva puta povratnim kretanjem, što

imitira delovanje vilice. Iz rezultujuće krive zavisnosti primenjene sile od vremena može se dobiti više teksturalnih parametara koji su dobro povezani sa senzornom ocenom.

Mehaničko-teksturalni opis karakternih osobina hrane uz izbor odgovarajućih reoloških odnosno teksturalnih metoda i opreme može se predstaviti primarnim parametrima: čvrstoće, kohezivnosti, elastičnosti, adhezivnosti i takođe sekundarnim (izvedenim) parametrima: lomljivost (prelom), žvakanje, lepljivost.

#### 1.4.2. REOLOGIJA

Reologija je nauka koja proučava deformaciju i proticanje materije u definisanim uslovima. U prehrambenoj idustriji reološki podaci su neophodni iz više razloga: radi pravilnog projektovanja uređaja (cevi, pumpi, itd.), kontrole kvaliteta namirnica (sirovina i gotovih proizvoda u različitim fazama proizvodnje), određivanja senzornih karakteristika, određivanja strukture i međusobnih interakcija sastojaka u gotovim proizvodima, itd. (McKenna i sar., 2003).

Čokoladna masa i mazivi krem proizvod predstavljaju reološki sistem u kome je čvrsta faza (čestice saharoze, kakao praha i mleka u prahu) dispergovana u likvidnoj masnoj fazi. Reološka svojstva krem i čokoladne mase formiraju se mešanjem i sitnjenjem, pri čemu površina svake čestice biva obavijena masnom fazom (Petković, 2012). Krem masa, kao i čokoladna, je nenjutnovski fluid što znači da njen viskozitet zavisi od brzine smicanja (brzinski gradijent upravan na pravac proticanja) i vremena dejstva spoljašnje sile, kao i napona smicanja (tangencijalna sila unutrašnjeg trenja po jedinici površine) koji nastaju između slojeva (Pajin, 2009). Reološko ponašanje nenjutnovskih fluida može se opisati prinosnim naponom, koji predstavlja neophodnu silu koja mora biti primenjena da bi masa počela da protiče ili plastičnim viskozitetom koji predstavlja unutrašnji otpor sistema pri daljem proticanju, odnosno silu koja mora biti primenjena da bi sistem nastavio da protiče (De Graf i sar., 2011). Povećavanje brzine smicanja dovodi do postepenog narušavanja strukture sistema usled cepanja veza između fino upakovanih kristala šećera i kakao čestica. Površina tiksotropne petlje je mera gubitka energije usled cepanja veza usled primene smicanja, kao i mera tiksotropnih promena u sistemu (Pajin i sar., 2013).

Na viskozitet krem i čokoladnih proizvoda, osim procesnih parametara utiču:

- ✓ *Sadržaj vode.* Voda migrira ka površini kristala saharoze, formirajući tanak film koji povećava viskozitet mase. Prosečan udeo vlage u čokoladnim i krem proizvodima je 0,5-1,5%. Porast vlage na 0,3% uslovljava proizvođače za dodatnih 1% masne faze.
- ✓ *Sadržaj masne faze.* Porast udela masne faze pre svega utiče na smanjenje viskoziteta mase. Ukoliko se doda 1% masti na ukupnu količinu masne faze (koja je veća od 28%) vrednosti plastičnog viskoziteta se prepolove. Zavisnost redukovanja viskoziteta sa povećanjem masne faze je eksponencijalna (Petković, 2012). Separacija masne faze je najčešći uzrok gubitka kvaliteta čokoladnih i kakao krem proizvoda jer utiče na smanjenje čvrstoće čokolade i povećanje čvrstoće masnih punjenja i mazivog krem proizvoda (Lee i sar., 2010).
- ✓ *Vrsta i količina prisutnih emulgatora.* Emulgatori se koriste kao aditivi u proizvodnji čokolade i mazivog krem proizvoda u cilju poboljšanja reoloških karakteristika čokoladne i krem mase, a takođe i osetljivosti čokolade i mazivog krem proizvoda na vlagu i temperaturu. Zbog svoje jedinstvene molekularne strukture, ove površinski aktivne materije smanjuju površinski napon između kontinualne masne faze i dispergovanih čvrstih čestica (Schantz & Rohm, 2005). Arnold i sar. (2013) ispitali su uticaj lecitina na reološke i sedimentacione osobine suspenzije saharoze u sojinom ulju. Dodatak lecitina uticao je na redukciju adhezije između čestica saharoze, smanjujući sedimentaciju, a ujedno i prinosni napon i viskozitet suspenzije. U ovom slučaju važnu ulogu ima kompatibilnost sojinog ulja i lecitina iz soje usled veoma približnog masnokiselinskog sastava, budući da uticaj lecitina na reološke osobine suspenzija na bazi ulja zavisi kako od dispergovane tako i od kontinualne faze (Arnold i sar., 2013). Pri proizvodnji mazivog krem proizvoda, hidrofilni deo, odnosno fosfatidil grupa lecitina, orjentiše se ka hidrofilnoj površini kristala šećera dok su dva lanca masnih kiselina lipofilnog karaktera i usmereni su ka kontinualnoj masnoj fazi. Na ovaj način lecitin obezbeđuje lakše proklizavanje čestica, odnosno smanjuje se trenje pri čemu se smanjuje prinosni napon i viskozitet sistema (Rousset i sar., 2002). Međutim, povećanjem količine lecitina iznad optimalne koncentracije dolazi do suprotne pojave odnosno do porasta prinosnog

napona i viskoziteta. Objašnjenje za ovo je fazno ponašanje fosfolipida i njihova tendencija da grade laminarne strukture. Kada je površina kristala šećera prekrivena dovoljnom količinom fosfolipida i lecitin dodat u višku, tada se dodatna količina fosfolipida ne rastvara u uljnoj fazi nego se rasprostire duž drugih fosfolipida kako bi gradili lamele, što se odražava na povećavanje viskoziteta sistema (Whitehurs, 2004).

- ✓ *Raspodela veličina čvrstih čestica.* Uz nepromenjeni sadržaj vlage, raspodela veličine čestica znatno utiče na viskozitet čokoladne i krem mase. Veći stepen usitnjenosti čestica pozitivno utiče na senzorne karakteristike, ali, s druge strane, povećava se granična vrednost plastičnog viskoziteta zbog veće dodirne površine između čestica koje su u kontaktu sa masnom fazom (Sokmen & Gunes, 2006). Viskozitet i prinosni napon se znatno smanjuju sa povećanjem prosečne veličine čestica u rasponu od 2 na 50  $\mu\text{m}$ , pri konstantnom sadržaju masti i emulgatora. Veće dimenzije čestica od optimalnih direktno utiče na teksturu proizvoda izazivajući osećaj peskovitosti prilikom njegovog konzumiranja čime postaje neprihvatljiv od strane potrošača (Petković i sar., 2012).

Za definisanje reoloških osobina sistema koriste se:

*Nedestruktivna merenja* - merenja pri dinamičkom oscilatornom režimu, gde se primenjuju dovoljno niske amplitude napona, koje ne dovode do razrušavanja unutrašnje strukture sistema. Viskoelastične osobine utvrđuju se merenjem viskoelastičnih funkcija ( $G'$  – elastična komponenta i  $G''$  – viskozna komponenta) u funkciji frekvencije.

*Destruktivna merenja* - merenja pri većim brzinama smicanja, gde dolazi do razrušavanja unutrašnje strukture. Merenjem napona smicanja pri postepenom povećanju brzine smicanja do maksimalno postignute vrednosti i zatim pri postepenom smanjivanju brzine smicanja dobijaju se bitni podaci o proticanju mase, pokazatelji ponašanja u tehnološkom procesu proizvodnje (Mezger, 2002). Viskozitet se izražava Casson-ovom jednačinom viskoziteta koja predstavlja matematičku funkciju viskoziteta i brzine smicanja (Pajin, 2009):

$$\eta^n = \frac{\tau_0^n}{\gamma^n} + \eta_p^n$$

gde je:

$\eta$  – Viskozitet, (Pas)

$\tau_0$  – Prinosni napon (napon kojim se sistem mora izložiti da bi počeo da protiče), (Pa)

$\gamma$  – Brzina smicanja, ( $s^{-1}$ )

$\eta_p$  – Viskozitet po Casson-u (konstantna veličina koja se dobija ekstrapolacijom za velike brzine smicanja), (Pas)

$n$  – eksponent

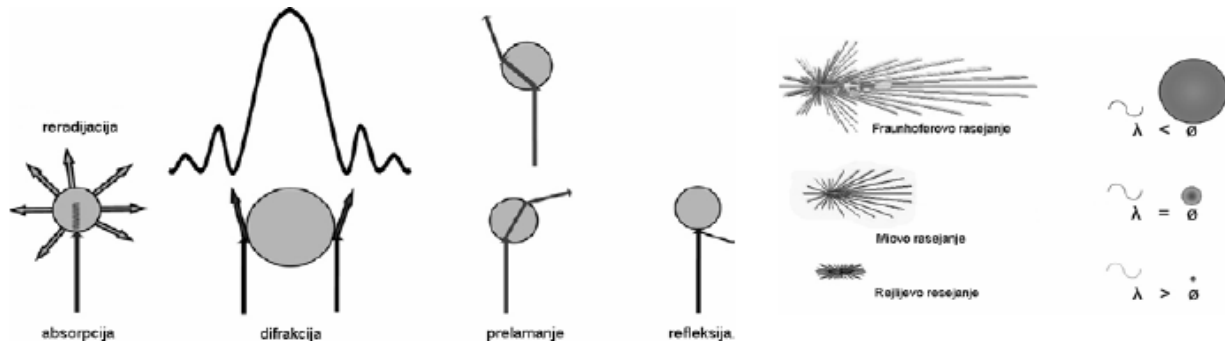
### 1.4.3. RASPODELA VELIČINE ČESTICA – LASERSKA DIFRAKTOMETRIJA

Zbog velike važnosti i značaja raspodele veličine čestica pri proizvodnji većine konditorskih proizvoda, a u cilju njihovog bržeg i pouzdanijeg određivanja, za merenje raspodele veličina čestica danas se koristi Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK, koji radi na principu analize difraktovane svetlosti.

Danas je, zbog jednostavnosti i preciznosti, metoda analize difrakcije laserske svetlosti na česticama primarna metoda za ispitivanje raspodele veličina. Analiza laserske difrakcije se svodi na unošenje pripremljenog uzoraka u sistem za merenje i pritiskanje dugmeta tako da se dobiju precizni rezultati u roku od desetak sekundi. Pri tom je metod merenja potpuno automatizovan zahvaljujući određenom programskom paketu, tako da su sva merenja apsolutno ponovljiva.

Određivanje veličine čestica Mastersizer 2000 uređajem se zasniva na laserskoj difraktometriji (LD) koja se bazira na činjenici da je prostorni raspored difraktovane svetlosti funkcija veličine čestica uzorka koji se analizira. Sam fenomen difrakcije svetlosti je veoma komplikovan, ali se slikovito može objasniti pomoću kamena koji pada vertikalno u vodu. Prilikom udara u površinu vode pojavljuju se prstenovi talasa oko kamena. Talasi bliže kamenu su intenzivniji, dok će se visina talasa smanjivati kako se udaljuju. U zavisnosti od veličine kamena raspored i veličina talasa će biti različiti. Veći kamen će napraviti veće talase u poređenju sa manjim kamenom. Talasi će biti intenzivniji i jasno odvojeni u slučaju većeg

kamena. U principu se isto dešava kada je čestica osvetljena, što je prikazano na slici 14, što su čestice manje to su difrakcione slike difuznije. U suštini LD meri intenzitete i rastojanja difrakcionih prstenova (prostorne uglove i pravac upadne svetlosti). LD bi bila jednostavna metoda, da nije dodatnih pojava koje se javljaju prilikom osvetljavanja čestice. Pored difrakcije dešavaju se još i refleksija, prelamanje, apsorpcija i re-radijacija.



**Slika 4** Pojave koje se dešavaju prilikom osvetljavanja čestice i tipovi rasejanja svetlosti koji se javljaju u zavisnosti od odnosa veličine čestice i talasne dužine upadne svetlosti

Na slici 4 prikazani su navedeni fenomeni. Svi zajedno, ovi fenomeni koji se dešavaju na osvetljenim česticama nazivaju se rasejanje svetlosti, zato se i govori o rasejanju, a ne difraktovanoj svetlosti, a ova metoda se naziva laserska difrakcija ili difraktometrija. Za razliku od difraktovane svetlosti koja se prostire pod malim uglovima u odnosu na pravac prostiranja upadne svetlosti, rasejanje je kompleksnije – svetlost se prostire u svim pravcima. Prostorni raspored rasejane svetlosti sa čestice se naziva *mapa rasejanja*. Prostorni raspored zavisi od odnosa veličine čestice ( $D$ ) i talasne dužine upadne svetlosti ( $\lambda$ ). Tako da će se ovaj prostorni raspored rasejane svetlosti menjati ne samo sa veličinom čestice već i sa promenom talasne dužine upadne svetlosti. U zavisnosti od odnosa  $D/\lambda$  razlikuju se: Fraunhoferovo (Fraunhofer), Miovo (Mie) i Rejljevo (Rayleigh) rasejanje. Fraunhoferovo rasejanje se dešava kada su čestice najmanje 5 do 6 puta veće od  $\lambda$ ; do Rejljevog rasejanja dolazi kad je veličina čestice mnogo manja od  $\lambda$  (npr. 10 puta); dok se Miovo rasejanje javlja kada je odnos  $D/\lambda$  oko 1.



Odnos rasejane svetlosti ispred i iza čestice je mnogo manji kod Miovog rasejanja nego kod Fraunhoferovog, dok se kod Rejljevog svetlost rasejava skoro isto iza i ispred čestice. Pošto detektori ne razlikuju svetlost, da li je difraktovana ili potiče od druge pojave, potrebno je uračunati ih sve u analizu. Rešenje ovog problema daje Miov izraz koji sadrži članove koji opisuju sve navedene fenomene koji se javljaju prilikom osvetljavanja sferne čestice (Stojanović i Marković, 2012).

#### **1.4.4. ATOMSKA EMISIONA SPEKTROMETRIJA SA INDUKTIVNO KUPLOVANOM PLAZMOM (ICP-OES)**

##### **1.4.4.1. Atomska apsorpciona, Atomska emisiona i Atomska fluorescentna spektrometrija**

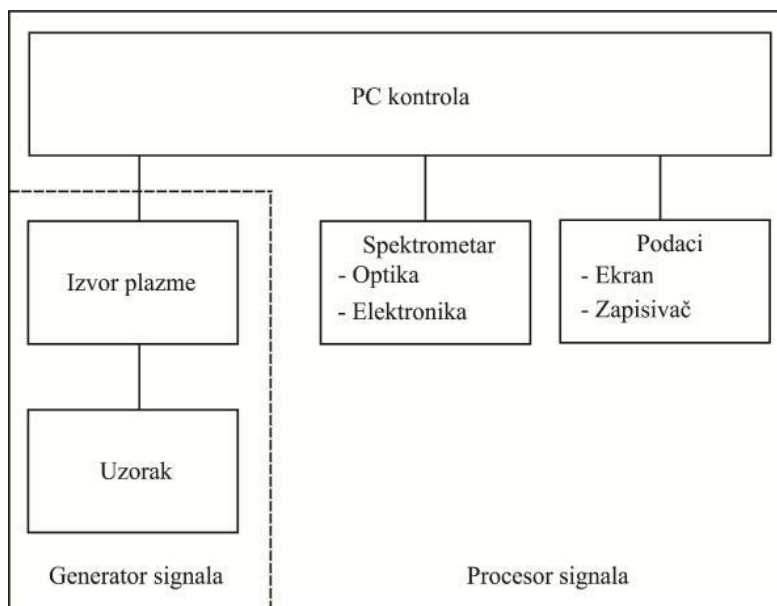
Atomska apsorpciona (eng. *Atomic Absorption Spectroscopy* - AAS), atomska emisiona (eng. *Atomic Emission Spectroscopy* - AES) i Atomska fluorescentna spektrometrija (eng. *Atomic Fluorescence Spectroscopy* - AFS) spadaju u grupu optičkih spektrometrijskih tehnika koje su se poslednjih godina značajno razvijale. Ove metode se zasnivaju na merenju apsorpcije, emisije ili fluorescencije zračenja koje potiče od slobodnih, nejonizovanih atoma ili atomskih jona koji su u gasnoj fazi (Velimirović, 2013). Sastavne komponente uređaja koje se koriste kod ovih tehnika kao i njihova svojstva, dosta su slične jedna drugoj i zavise pre svega od talasne dužine spektralne oblasti u kojoj se primenjuju. Kod svih ovih tehnika se koriste spektrometri i detektori slične konstrukcije i sastava. Ispitivani uzorci, koji su najčešće u tečnom stanju, uvode se u aparat uz pomoć sistema za raspršivanje rastvora.

Kvantitativna apsorpciona spektrometrijska analiza (AAS) izvodi se metodom atomske apsorpcione spektrometrije kojom se nepoznata koncentracija analita određuje na osnovu merenja apsorpcije monohromatskog zračenja određene talasne dužine od strane slobodnih atoma određivanog elementa. Danas se AAS koristi za određivanje oko 70 elemenata u koncentracionom opsegu od  $\mu\text{g/ml}$  do  $\mu\text{g/l}$  i nižem, najčešće u rastvorima, ali i u čvrstim uzorcima različite prirode i porekla (Pollmann i sar. 1993).

AES metode se baziraju na spontano emitovanom spektru koji sadrži mnogo linija koje potiču od velikog broja različitih atoma i jona iz uzorka i izvora plazme. Iz tog razloga je neophodno da sistem za razlaganje AES instrumenta poseduje spektrometar koji ima dobru moć rezolucije i sposobnost korekcije pozadine. Svaki od prisutnih elemenata u plazmi se karakteriše talasnom dužinom emisione linije. Detekcija zračenja određene talasne dužine se primenjuje za kvalitativnu analizu a izmereni intenzitet za kvantitativnu analizu uzorka.

#### 1.4.4.2. Atomska emisiona spektrometrija (ICP-OES)

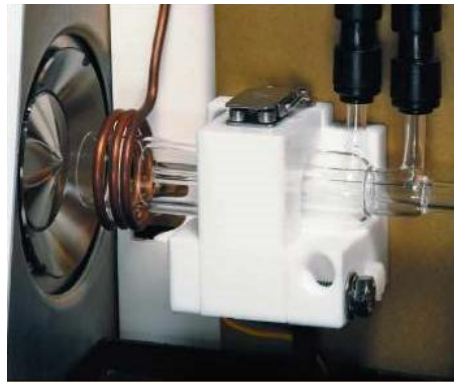
Kod ICP-OES metode uzorak se uvodi u izvor plazme gde isparava i razgrađuje se na slobodne atome i jone, pri čemu se dodatna energija troši u cilju pobuđivanja slobodnih atoma i jona u visoko energetska stanja. Plazma praktično ima dvostruku ulogu: kao atomizer i kao izvor za pobuđivanje i ona je u suštini jonizacioni gas koji ostaje makroskopski neutralan i dobar je provodnik elektriciteta. Procesi u plazmi kao što su disocijacija analita na atome i jone, pobuđivanje nastalih čestica kao i visoka temperatura plazme direktna su posledica sudara slobodnih elektrona sa svim prisutnim česticama sistema. Pobuđena stanja su nestabilna tako da atom ili atomski jon gubi energiju, bilo preko sudara (termalna razmena energije) sa drugim česticama sistema ili uz pomoć energetskog prelaza na niže energetske nivoe (radijativna razmena energije). Zračenje koje se tom prilikom dobija naziva se spontana emisija zračenja.



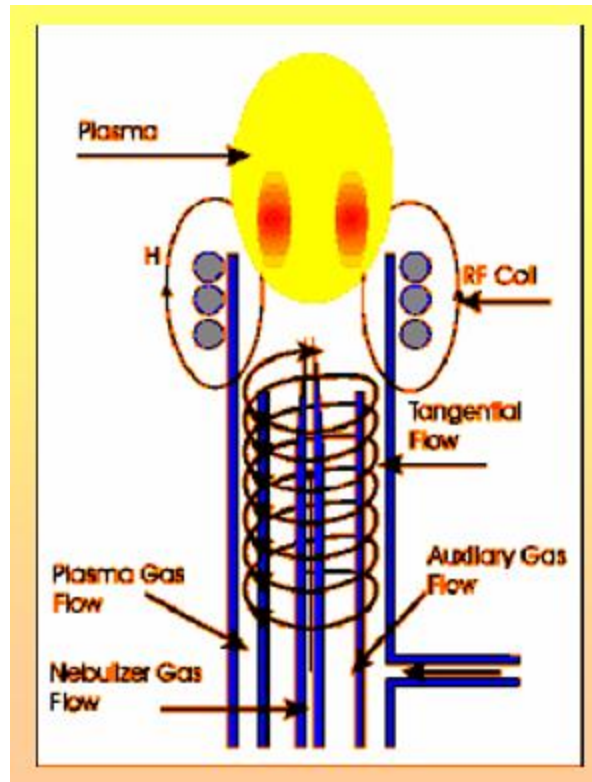
**Slika 5** Osnovne komponente ICP optičkog emisijog spektrometra

ICP-OES instrumentacija se sastoji iz dve glavne jedinice: generatora i procesora signala (Slika 5.). Generator signala se sastoji iz izvora plazme (plazmeni plamenik; generator radiofrekventnog zračenja) i sistema za unošenje uzorka (različite vrste raspršivača; raspršivačka komora), dok se procesor signala sastoji od optičkog sistema elektronike i jedinice za prikazivanje podataka. Kontrola funkcija i rad spektrometra se vrši preko PC-ija i odgovarajućeg softvera.

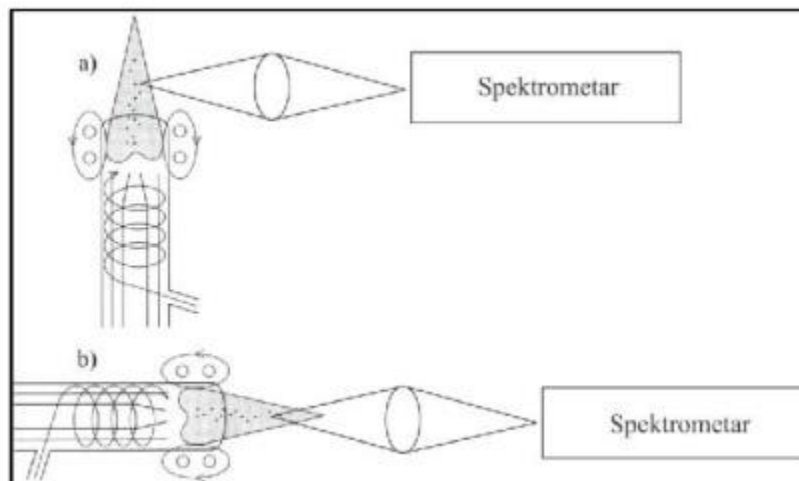
Moderni ICP-OES spektrometri su tako programirani da mogu da koriste obe vrste plazme, i radijalnu i aksijalnu, u zavisnosti od vrste uzorka koji se ispituje i analita koji se određuje. Kada je za neke analize potrebna manja osetljivost kao npr. za veće koncentracije elemenata primenjuje se radijalna plazma. U slučaju određivanja nižih koncentracija, naročito prelaznih elemenata, koristi se osetljivija aksijalna plazma (Xiao-Dong Pan i sar. 2013).



**Slika 6** Torč ICP-OES sistema



**Slika 7** Prikaz plazme



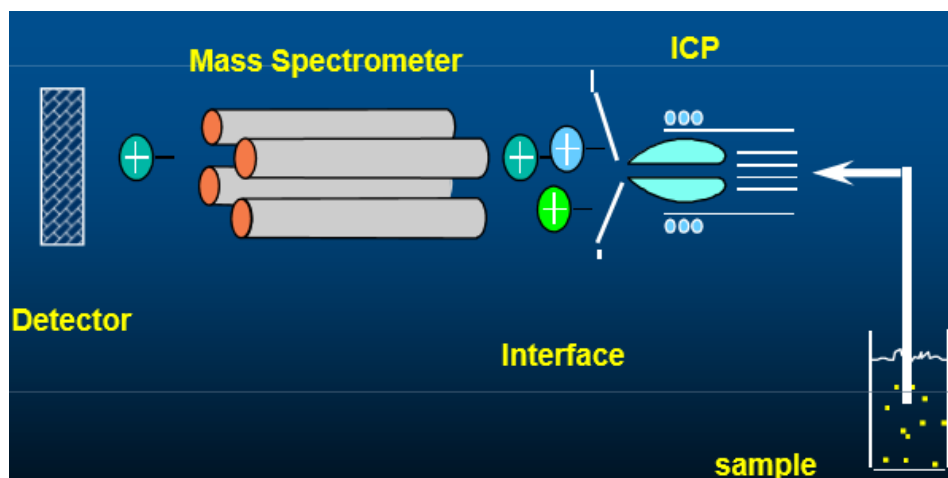
**Slika 8** Šematski prikaz a) radijalne i b) aksijalne plazme

#### 1.4.4.3. Masena spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP- MS)

Pored ICP-OES tehnike, danas je sve više aktuelna i tehnika masene spektrometrije sa induktivno kuplovanom plazmom (eng. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - ICP-MS) (Mitić i sar. 2012; Tang i sar. 2014). Uvođenje uzorka i pobuđivanje kod ICP-MS je identično kao i kod ICP-OES. Suštinska razlika između ove dve tehnike je u sistemu za detekciju (Harrington i sar. 2014). Kod ICP-MS, joni koji se dobijaju u plazmi razdvajaju se i identifikuju u masenom spektrometru. Pored simultane analize, ICP-MS omogućava i analizu izotopskog sastava. Ova tehnika se odlikuje izuzetnom osetljivošću za veliki broj elemenata, slično kao kod grafitno plamene AAS (eng. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry - GFAAS), a za dosta elemenata osetljivost joj je čak i bolja od AAS.

Induktivno spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS) se veoma uspešno koristi kod određivanja elemenata u tragovima (ppb - ppm) i ultra niskim tragovima (ppq - ppb). Tokom ove analize rezultujući joni prolaze kroz niz otvora (konusnih) u veoma jakom vakuumu masenog analizatora. Izotopi elemenata se identifikuju prema njihovim masama odnosno prema odnosu masa-naelektrisanje ( $m/e$ ) dok je intenzitet specifičnog pika u masenom spektru proporcionalan količini tog izotopa (element) u uzorku.

ICP-MS ekstrahuje jone proizvedene u plazmi u interfejs koji se sastoji od sempler konusa praćenim skimer konusom. Ovakva konfiguracija uređaja omogućava da se pritisak smanji sa atmosferskog do krajnjeg pritiska koji je između  $10^{-5}$  do  $10^{-7}$  Torr. Joni, kad prođu kroz interfejs, prolaze kroz jonsku optiku, koja optimizuje jonske puteve tako da se eliminišu neutralne vrste i svetlost. Joni zatim prolaze kroz maseni filter, obično kvadrupole, pre nego što odabrani joni stignu do detektora. ICP-MS daje informacije za svaku jedinicu atomske mase (amu), ili Dalton. Odnos mase jona i njegovog naelektrisanja prikazuje se i označava kao  $m/z$ , u masenom opsegu 3-250 Dalton. Informacije o izotopima se mogu koristiti na više načina i oni uključuju merenja odnosa izotopa. Preduslov za primenu ove tehnike je da je element od koji se određuje ima više od jednog izotopa.



Slika 9 Šematski prikaz ICP-MS

#### 1.4.4.4. Primena ICP-OES i ICP-MS metoda

Metoda hidridne atomske apsorpcione spektrometrije se veoma često koristi za analizu (naročito tragova) arsena, antimona, kalaja, selena, bizmuta i žive, a često i olova (Q.Z. Bian sar. 2015; Eder José dos Santos 2007). Koristi se da se razdvoje i prekonzentrišu analiti iz uzorka reakcijom koja pretvara metale u njihova hidridna isparenja. Natrijum borohidrid je zajednički reagens izabran za redukciju. Natrijum borohidrid reaguje sa elementima iz uzorka i proizvede isparljive hidride koji se izbacuju iz rastvora i detektuju se spektrofotometrijski. Ovaj metod može da dostigne veoma niske granice detekcije (20-500 ng/l), ali je sklon jakim interferencijama matriksa.

**ICP-OES** je sada rutinska analitička metoda, koja se najviše koristi kada je broj elemenata koji se određuju veliki i to u velikom broju uzoraka, bilo da su rastvori ili rastvorena čvrsta supstanca. Stoga, iako je u mnogim slučajevima komplementarna sa AAS, ima manju moć detekcije za većinu elemenata. ICP-OES je od posebnog interesa za analizu geoloških uzoraka, analizu zaštite životne sredine, kliničke analize, analizu hrane, metala, hemikalija i sertifikovanih referentnih materijala (Martins i sar.2015).

Analiza ekološki-relevantnih uzoraka je najveće polje primene ICP-OES metode. Standardizovana procedura opisuje pripremu i razgradnju uzorka, analitički opseg za 22

elemenata i najčešće smetnje koje se javljaju u ICP-OES u analizi otpadnih voda. Za analizu prirodnih voda često ona se koristi u kombinaciji sa hidridnim generatorom.

U kliničkoj analizi, Ca, Fe, Cu, Mg, Na i K mogu se odrediti direktno u veoma malim uzorcima seruma. Moć detekcije ICP-OES metodom je preniska za većinu analitičkih problema u prirodnim i medicinskim naukama.

Analizu metala ovom metodom posebno treba pomenuti kada su u pitanju industrijski proizvodi. Koristi se pri stehiometrijskim određivanjima visoko-temperaturnih superprovodnika, za stehiometrijska određivanja i kontrolu stehiometrije pri proizvodnji keramike.

**ICP-MS** se posebno koristi za geološke uzorke i specifično za hidrogeološke uzorke, kao i za određivanje tragova metala u metalima, u biologiji i medicini, kao i u analizama životne sredine (Chudzinska i sar. 2012; Hanć i sar. 2011).

U slučaju geoloških uzoraka ICP-MS je veoma primenljiva tamo gde su potrebna multielementarna određivanja. Hidrogeološki uzorci, mogu da se analiziraju vrlo precizno za Ni, Cu, Sr, Ba, Cd, Tl i Pb metodom razblaživanja izotopa ICP-MS.

Određivanje rezidua do nivoa sub- $\mu\text{g/g}$  su moguće u metalima i keramici u kojima koncentracija analita može biti i do 5 g/l. Ova metoda se pokazala dobrom i u slučaju visoko-temperaturnih legura kao i za direktnu analizu čelika.

Kada su u pitanju biološki i medicinski uzorci, ICP-MS metoda je omogućila značajno proširenje u nizu elemenata koji mogu odrediti direktno tako da je pokazala veliki značaj za studije određivanja pripadnosti vrsta i biorasploživosti. Normalni nivoi brojnih rezidua elemenata u kliničkim uzorcima su određeni ICP-MS tehnikom. Za primenu u prirodnim naukama, gde je količina uzorka ograničena ili je prilično složena mešavina, često se koristi u kombinaciji sa hromatografskim tehnikama i kapilarnom zonskom elektroforezom. Treba pomenuti aplikacije kao što su određivanje organski vezanog selena, metaloproteina u serumima, kao i separaciju šest važnih jedinjenja arsena u vodi.

ICP-MS je veoma široko rasprostranjena tehnika u oblasti studija zaštite životne sredine. Mnogi elementi mogu biti određeni direktno u pijaćoj vodi. U uzorcima otpadnih voda često je potreban tretman sa  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ . Za analizu morske vode, sadržaj natrijuma diktira neophodan

predtretman uzorka, što se može učiniti helatnom ekstrakcijom. Isti predtretman se koristi i pri određivanju rezidua elemenata u morskom sedimentu, kao i za karakterizaciju rezidua u morskim biološkim uzorcima. Zbog izuzetno velike detekcione moći ICP-MS može da se koristi za određivanje veoma niskih koncentracija rezidua u nezagađenim područjima i uzorcima, kao što su uzorci leda sa polarnih predela čak do nivoa od 0.02, 0.08 i 0.008 pg/g.

#### 1.4.4.5. Priprema uzoraka za analizu ICP-OES i ICP-MS metodama

Samo prilikom pojedinih procedura određivanja mineralnog sastava, kao što je neutronska aktivaciona analiza, pretretman ispitivanih uzoraka nije neophodan. U svim ostalim slučajevima, neophodan je predtretman uzorka i to mineralizacija bilo suvom ili mokrom digestijom.

**Suva digestija** je jeftina, jednostavna i brza metoda digestije koja se najčešće primenjuje za analizu organskih i neorganskih uzoraka. Ovaj proces prevodi veliku količinu biološkog uzorka (hranu) u malu količinu pepela koga sačinjavaju neorganska jedinjenja (uglavnom oksidi). Žarenje uzorka se vrši do postizanja belog pepela. U slučaju da se samim žarenjem ne dobije beli pepeo, neophodno je uzorak tretirati određenom zapreminom 65% HNO<sub>3</sub>, i to u cilju potpune oksidacije zaostalih organskih jedinjenja. Mineralizovani uzorci se nakon prevođenja u pepeo rastvaraju u razblaženim neorganskim kiselinama.

**Mokra digestija** sa kiselinama je trenutno najčešće primenjivana tehnika za dekompoziciju organskih materija, i to naročito hrane. Jake mineralne kiseline ili njihova odgovarajuća kombinacija su najbolji način da se razori najveći broj uzoraka hrane (Ü. Hiçsönmez\_ i sar. 2009). Odmereni uzorak kome su dodate kiseline zagreva se u odgovarajućem sudu uz pomoć plamenika ili rešoa. Azotna kiselina ili njena smeša sa perhlornom ili sumpornom kiselinom se najčešće koristi za razaranje uzoraka, usled njene jake oksidacione moći i zato što stvara rastvorne nitrata sa metalima. Neki put je u cilju potpunog razaranja organskog matriksa neophodno da se doda i jako oksidaciono sredstvo, kao što je vodonik peroksid. Perhlorna kiselina u kombinaciji sa metalima može da formira jedinjenja koja su spontano eksplozivne prirode i mogu reagovati burno sa prisutnim nerazorenim mastima i uljima posle isparenja azotne kiseline tako da se mora posebno biti pažljiv prilikom rada sa



ovom kiselinom. Ispaljivi hloridi i fluoridi (sa As, Se, Sn, Hg) se mogu formirati u toku digestije što utiče na gubitak analita, pa se ti metali najčešće određuju metodom generacije hidrida. Sumporna kiselina koja se najčešće koristi u kombinaciji sa azotnom kiselinom, ne može se primeniti za određivanje nekih elemenata (Ca, Pb i Sr) koji formiraju u vodi slabo rastvorne sulfate ili kada isparavanje nekih elemenata može da nastane tokom digestije. Na osnovu svega navedenog može se reći da izbor kiselinske smeše za digestiju isključivo zavisi od vrste matriksa i elemenata koji trebaju biti određeni.

**Tabela 2.** Pregled određivanja pojedinih metala u različitim uzorcima hrane primenom ICP-OES i ICP-MS metoda

<b>Metali</b>	<b>Vrsta hrane</b>	<b>Referenca/Metoda</b>
Al, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Na, Sr, Sn, V, Zn	Sok od pomorandže, ekstrakt kore od narandže	[78]/ICP-OES i ICP-MS
As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg	Morski plodovi	[79]/ICP-OES
Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, Cr, Al, Se, Mo	Meso, riba, piletina, žitarice	[80]/ICP-OES
Ca, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Zn, Ag, Al, As, Ba, Cd, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, U, V	Mleko	[81]/ICP-OES
Pb	Vino	[82]/ICP-MS
As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, V, Zn	Med	[83]/ICP-MS
B	Lešnici	[84]/ICP-OES
Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, Cr, Al, Se, Mo, Ba, Pb, Cd, Sn, As, Ni, Si	Koštunjavo voće	[85]/ICP-MS
Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Sr, Zn, Si	Koštunjavo voće	[86]/ICP-OES
Cr, Rb, Mn, Zn, Cu, Co, Pb	Crvena vina i sokovi od jabuke	[87]/ICP-MS
Fe, Zn, Mn, Cu, Ca, Mg, K	Zrno pšenice	[88]/ICP-OES
Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Se, Sn, Sr, V, Zn	Paradajz	[89]/ICP-OES i ICP/MS
Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Sr, Zn	Riba	[90]/ICP-OES
Cu, Mn, Ni, Fe, Ag, Ca, Cr, Zn, Mg, Sr, K, Pb, Na, Al	Bistri sokovi od jabuke	[91]/ICP-OES
Ba, Cu	Kafa	[92]/ICP-OES
Se, Pb, Cd, Mn, Co, Zn, Cu, Sr, Mo, V, Mg, Hg, Al, As, Cr, Ni	Različiti uzorci hrane	[93]/ICP-MS
Ba, Pb, Cd, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Mn, Zn, Sr, Fe	Suvo voće	[94]/ICP-OES
Na, K, Ca, Mg, P, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	Instant supe i zamrznuto povrće	[95]/ICP-OES
Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, Zn	Sirevi	[96]/ICP-OES
Ca, Cd, Cu, Co, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Zn	Zaslađivači	[97]/ICP-OES
Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Se, Mo, Cr, Mn	Čokoladni napici	[98]/ICP-OES
Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Zn, Co, Cr, Na, Ni	Kikiriki	[99]/ICP-OES i ICP/MS
Ca, Zn, Fe, Mg, Cu, Na, K, Se	Hrana za odojčad	[100]/ICP-OES i ICP/MS

## II EKSPERIMENTALNI DEO

### 2.1. MATERIJAL

- Kao materijal u prvom delu ovog rada su korišćeni uzorci čokoladnih, krem i kakao proizvoda koji su uzeti sa tržišta Republike Srbije i koji su domaće i inostrane proizvodnje. Spisak analiziranih proizvoda je dat u Prilogu P1.
- U drugom delu rada su korišćene sirovine i poluproizvodi domaćih proizvođača (Prilog P2)
- U drugom delu rada su korišćeni uzorci čokoladnih, kakao i krem proizvoda dobijeni (Prilog P2):
  - Industrijski – tradicionalnim postupkom proizvodnje
  - Laboratorijski – u kugličnom mlinu

### 2.2. METODE RADA

#### 2.2.1. Proizvodnja čokolade u kugličnom mlinu

Kakao masa, kakao maslac, šećer u prahu i mleko u prahu su najpre homogenizovani u homogenizeru kugličnog mlina 30 minuta na 40°C. Nakon toga je čokoladna masa dozirana u kuglični mlin uz dodatak lecitina, i mlevena pri različitim (zadatim) vremenima mlevanja (30, 50, 70 i 90 min) na temperaturi od 40°C. Kuglični mlin je snabdeven sistemom za recirkulaciju mase, čija brzina je 10 kg/h. Unutrašnji poluprečnik kugličnog mlina je 12,5 cm, a visina 31 cm (Slika 10). Prečnik kuglica u mlinu je 9,1 mm, a brzina obrtaja mešača 50 o/min.

Nakon mlevenja uzorci su dozirani u sterilisane plastične posudice sa hermetičkim poklopcem.



**Slika 10** Laboratorijski kuglični mlin

### 2.2.2. Proizvodnja mazivog krem proizvoda u kugličnom mlinu

Smeša šećera, kakao praha, mleka u prahu i dela non trans masti je najpre usitnjena na petovaljku u fabričkim uslovima, pri čemu je dobijena fino usitnjena kakao-krem masa. Zatim su kakao-krem masa, non trans mast, rafinisano suncokretovo ulje, aroma lešnika, aroma vanile i lecitin odmereni i dozirani u kuglični mlin, na temperaturi od 40°C. Prečnik kuglica u mlinu je 9,1 mm, a brzina obrtaja mešača 50 o/min. Kuglični mlin je snabdeven sistemom za recirkulaciju mase, čija brzina je 10 kg/h. Unutrašnji poluprečnik kugličnog mlina je 12,5 cm, a visina 31 cm.

Nakon definisanog vremena mlevenja (30, 50, 70 i 90 min) uzorci su dozirani u sterilisane plastične posudice sa hermetičkim poklopcem.

### 2.2.3. Određivanje teksturalnih karakteristika čokoladnih i krem proizvoda

U cilju određivanja teksture **masnog punjenja i krem proizvoda** primenjena metoda penetracije konusa na temperaturi 20°C, na teksturometru *TA.XT Plus*, prema metodi Chocolate Spread – SPRD2\_SR\_PRJ. Pribor koji je korišćen je konusni klip, čašice, koje su prišvršćene za metalnu platformu (Slika 11). Tokom analize meri se sila do postizanja maksimuma. Ova sila se definiše kao čvrstoća na specifičnoj dubini prodiranja. Veličina ispod površine dobijene krive zavisnosti sile (F) od vremena (t) predstavlja rad smicanja pri primenjenoj sili.



**Slika 11** Teksturometar TE32 i pribor koji se koristi pri teksturalnoj analizi masnih masa

U cilju određivanja teksture **čokolade** primenjena metoda 3-Point Bending Rig HDP/3PB na temperaturi 20°C, na teksturometru *TA.XT Plus* ([www.stablemicrosystem.com](http://www.stablemicrosystem.com)) (Slika 12). Radni uslovi su: merna ćelija: 5 kg, temperatura 20°C, brzina cilindrične sonde pre analize: 1,0 mm/s, brzina cilindrične sonde tokom analize: 3,0 mm/s, brzina cilindrične sonde nakon analize: 10,0 mm/s, udaljenost: 40 mm.

Na radnu površinu smešta se osnova i pažljivo učvrsti pomoću šrafova koji se nalaze na ploči. Dva oslonca se podese na odgovarajuću udaljenost tako da mogu da pridržavaju uzorak. Podešava se položaj koji omogućava da nož bude podjednako udaljen od oba oslonca.



**Slika 12** Teksturometar TE32 i pribor koji se koristi pri teksturalnoj analizi čokolade

#### 2.2.4. Određivanje reoloških karakteristika čokoladnih i krem proizvoda

Reološka merenja izvedena su određivanjem krivih proticanja. Prilikom ispitivanja uzoraka korišćen je pribor Z20 DIN (cilindar). Krive proticanja određene su merenjem histerezisnih petlji (krive  $\tau$ -napon smicanja u zavisnosti od D-brzine smicanja) u opsegu brzine smicanja od 0 - 60 1/s. Uzorak je najpre temperiran 300 s na temperaturi 40°C. Brzina smicanja povećavana je od 0 - 60 1/s u trajanju od 180 sekundi, zatim je održavana 60 sekundi na maksimalnoj brzini od 60 1/s, a smanjivanje brzine smicanja od 60 - 0 1/s takođe je trajalo 180 sekundi.



**Slika 13** RheoStress 600, Haake i pribor koji se koristi u reološkoj analizi masnih masa

### 2.2.5. Određivanje raspodele veličina čestica u čokoladnim i krem proizvodima

Raspodela veličina čvrstih čestica u uzorcima određena je korišćenjem uređaja Mastersizer 2000, Malvern Instruments, UK. Kao dispersant korišćeno je suncokretovo ulje, u kojem je dispergovan uzorak.

Najpre se za uzorak i dispersant definišu vrednosti indeksa apsorpcije i refrakcije. Zatim se pripremljen i dispergovan uzorak u suncokretovom ulju unosi u mernu zonu instrumenta do adekvatne obskuracije.

Parametri raspodele veličina čestica:

d(0.1) - 10% zapremine uzorka je manje od  $x \mu\text{m}$ , a 90% je veće od  $x \mu\text{m}$ .

d(0.5) - 50% zapremine uzorka je manje od  $x \mu\text{m}$ , a 50% je veće od  $x \mu\text{m}$ .

d(0.9) - 90% zapremine uzorka je manje od  $x \mu\text{m}$ , a 10% je veće od  $x \mu\text{m}$ .

d<sub>sr</sub> - srednji prečnik zapreminske raspodele



**Slika 14** Mastersizer 2000, Malvern

## 2.2.6. Određivanje sadržaja metala u sirovinama, poluproizvodima i finalnim konditorskim proizvodima

### Priprema

Uzorci se pripremaju za analizu tako što se najpre razaraju vlažnim postupkom mikrotalasne digestije.

Analiza se izvodi optičkom emisionom spektrometrijom sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-OES sistem). Na ovaj način mogu se odrede sledeći metali: Al, Sb, As, Ba, Be, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, P, K, Se, SiO<sub>2</sub>, Ag, Na, Sr, Tl, Sn, Ti, V i Zn.

### Reagensi

Reagensi koji se koriste su najmanje analitičkog stepena čistoće (p.a.), a preporuka je da čistoća bude adekvatna za analize tragova metala (Instra, Trace i sl.). Reagensi koji se koriste su:

- Ultra čista voda – provodljivost 0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$  na 25°C, tj. otpornost 18,2 M $\Omega\text{cm}$  na 25°C
- Azotna kiselina, koncentrovana,
- Azotna kiselina – ultra čista voda, odnos 1:1,
- Azotna kiselina, 0,1 M ( 7ml cHNO<sub>3</sub> u 1000ml ultra čiste vode )
- Hlorovodonična kiselina, koncentrovana,
- Hlorovodonična kiselina – ultra čista voda, odnos 1:1,
- Vodonik – peroksid,
- Argon - komprimovani,
- Certifikovani referentni materijal - osnovni standardi metala, ultra-visoke čistoće za rad na ICP-OES sistemu,
- Koncentracija svakog pojedinačnog metala u osnovnim standardima je približno 1000 mg/kg.

### Kalibraciona kriva

Radni standardi metala – osnovni standardi metala se razblažuju za kalibracionu krivu u zavisnosti od očekivane koncentracije metala u uzorku, vodeći računa da kalibraciona kriva



obuhvati sve vrednosti metala koji se određuju da bi se obezbedila linearnost kalibracione krive u tom opsegu.

Svakodnevno se tokom rada mere radni standardni rastvori (različitih koncentracija), na osnovu kojih se dobija kalibraciona kriva. Iz kalibracione krive se na osnovu zavisnosti koncentracije metala u rastvoru od apsorbance očitavaju (interpoliraju) koncentracije ispitivanih metala u uzorku. Kalibraciona kriva treba da ima koeficijent korelacije 0,998 ili veći da bi se postigla zadovoljavajuća linearnost.

Kalibracioni blanko rastvor je zakišeljena ultra čista voda tako da koncentracija kiseline bude jednaka kao u standardnim radnim rastvorima i uzorcima.

Slepa proba, koja se koristi pri određivanju, je čista kiselina (ili smeša kiselina i oksidacionog sredstva) koja se koristi za digestiju uzorka, koja je prošla kroz iste digestione uslove kao i uzorak koji se određuje i koja je razblažena ultra čistom vodom na zapreminu na koju su razblaženi i uzorci nakon digestije.

### Postupak

400 mg uzorka se odmeri u kivete i kivete prenesu u digestor i zatim doda kiselina za digestiju ( 7 ml azotna kiselina - 65 %, 2 ml vodonik peroksid - 30 %). Minimalna zapremina rastvora u kiveti tipa DAP-60S od 60 ml je 5 ml, maksimalni pritisak je 40 bara (580psi), maksimalna temperatura 230°C, a maksimalna odvaga organskog uzorka je 500mg.

Vizuelno se provere rupturni aluminijumski diskovi. Ako imaju bilo kakva oštećenja ili tragove korozije na sebi, zamene se novim. Mogu imati ispupčenje na sredini, ali to ne utiče na njihovu funkcionalnost. Nakon toga se postavljaju unutrašnji poklopci na kivete i stavljaju rupturni diskovi na u to predviđene žljebove na poklopcima. Kivete se zatvore spoljnim poklopcima. Dovoljno ih je zavrnuti rukom, jer je samo mali pritisak potreban da bi se osigurao rupturni disk.

Zatvorene kivete se postavljaju što je moguće simetričnije (ukoliko nije svih 12 u upotrebi) na rotor unutar uređaja i pričvršćuju na rotor uz pomoć ventila koji služe za pravilno

odvođenje eventualno oslobođenih gasova tokom digestije. Sva mesta na rotoru na koja nisu pričvršćene kivete se zatvaraju slepim ventilima.

Nakon toga se uređaj zatvara vraćajući obrtni poklopac na mesto uz zvučni klik koji ukazuje na zaključavanje poklopca i uključivanje sigurnosnog digitalnog mehanizma. Obavezno se zavrće crevo za odvod gasova na navoj na sredini poklopca.

Nakon odabira odgovarajuće digestione metode koja će se primeniti, unose se potrebni podaci koji se prikazuju na displeju, kao što su tip kiveta, broj kiveta koje su postavljene na rotor, broj programa koji se koristi ako je isprogramiran ili već postoji programiran u uređaju. Po završetku digestije i isključivanja uređaja, kivete moraju ostati u uređaju najmanje još 10 minuta. Nakon toga se kivete prenose u digestor i ohlade do sobne temperature. Moguće je da iz njih cure pare kiselina koje se nalaze u njima za vreme perioda hlađenja, što ne izaziva gubitak, niti kontaminaciju uzoraka. Sadržaj kiveta se kvantitativno prenese u odmerne sudove i oni se dopune do poznate zapremine ultra-čistom vodom



**Slika 15** Uređaj Thermo ICP-OES

### 2.2.7. Statistička analiza

Rezultati analize proizvoda sa tržišta su statistički obrađeni pomoću Kruskal Vallisovim testom. Da bi se utvrdilo da postoji međusobna zavisnost između rezultata sa sadržaj metala u sirovinama, poluproizvodima i finalnim proizvodima formirani su regresioni modeli za određivanje veze i između sadržaja teških metala u gotovom proizvodu i u sirovini. Za statističku obradu podataka korišćeni su Microsoft Excel 2007 i statistički paket Statistica 13 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA).

### III REZULTATI I DISKUSIJA

S obzirom da je cilj ove doktorske disertacije ispitivanje sadržaja metala u čokoladnim i kakao proizvodima pre svega je neophodno poznavanje domaće regulative koja definiše njihove maksimalne dozvoljene količine.

**Tabela 3.** Izvod iz Pravilnika o maksimalno dozvoljenim količinama ostataka sredstava za zaštitu bilja u hrani i hrani za životinje i o hrani za životinje za koju se utvrđuje maksimalno dozvoljena količina (MDK) ostataka sredstava za zaštitu bilja- službeni glasnik rs br. 29/2014, 37/2014-ispr., 39/2014, 72/2014, 80/2015 i 84/2015.

PROIZVODI/METALI	Pb mg/kg	Cd mg/kg	As mg/kg	Fe mg/kg	Ni mg/kg	Cu mg/kg
Kakao zrno	2	0,5	1			70
Kakao pogača	2	0,2	1			50
Kakao prah	2	0,2	1			
Kakao masa i lom	2	0,4	1			30
Čokolada i proizvodi od čokolade		0,2	0,5			
Čokolada bez šećera			1			
Punjena čokolada			1			
Kakao maslac			0,4	2		0,4
Margarin i masti	0,1		0,1	1,5	0,5	0,1
Čokolada	1					30
Mleko	0,02	0,01	0,1			
Šećer	1		1			1

### 3.1. FIZIČKE OSOBINE I SADRŽAJ METALA U PROIZVODIMA SA TRŽIŠTA

U 141 uzorku čokoladnih i krem proizvoda uzetih sa tržišta Srbije (domaćih i stranih proizvođača) ispitana je koncentracija teških metala (Cu, Cd, Pb i Ni) i rezultati su prikazani u Prilogu P1.

U tabeli 4 je prikazan ukupan broj uzoraka kod kojih je utvrđen povećan sadržaj ispitivanih metala u odnosu na njihovu maksimalno dozvoljenu količinu (MDK).

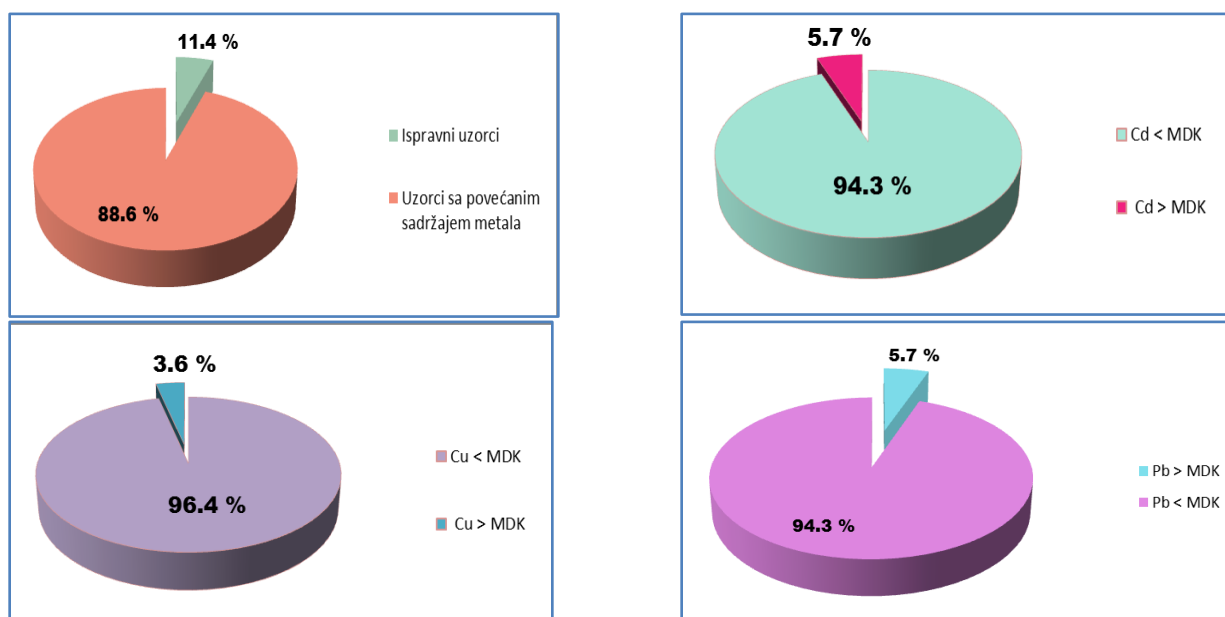
**Tabela 4.** Ukupan broj uzoraka (domaćih i stranih proizvođača) sa povećanim sadržajem ispitivanih teških metala u odnosu na njihovu MDK, prema važećoj regulativi Republike Srbije

R.B.	GRUPE PROIZVODA	Br. U DOMAĆIM PROIZVODIMA				Br. U STRANIM PROIZVODIMA				UKUPNO Br. Uzoraka sa povećanim sadržajem metala			
		Cd	Cu	Ni	Pb	Cd	Cu	Ni	Pb	Cd	Cu	Ni	Pb
1.	Bela čokolada	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.	Bela čokolada sa dodacima	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.	Čokolada	-	2	-	-	1	3	-	1	1	5	-	1
4.	Čokolada sa dodacima	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5.	Čokolada za jelo i kuvanje	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1
6.	Čokoladni deserti i praline	-	-	-	1	-	-	-	1	-	-	-	2
7.	Kakao krem proizvod	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8.	Kakao krem proizvod sa dodacima	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9.	Kakao prah	6	-	-	2	-	-	-	-	6	-	-	2
10.	Krem proizvod	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11.	Mešavina krem proizvoda	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12.	Mlečna čokolada	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1
13.	Mlečna čokolada sa đandurom	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14.	Mlečna čokolada sa dodacima	-	-	-	-	1	-	-	1	1	-	-	1
15.	Mlečna čokolada sa visokim sadržajem mleka	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16.	Proizvod sličan čokoladi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17.	Proizvod sličan čokoladnim desertima i pralinama	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18.	Proizvod sličan čokoladnom sa dodacima	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19.	Proizvod sličan punjenoj čokoladi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20.	Punjena čokolada	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21.	Punjeni krem proizvod	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22.	Zaslađena kakao mešavina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23.	Zaslađena kakao mešavina sa redukovanim sadržajem masti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Iz dobijenih rezultata se jasno vidi da je broj uzoraka kod kojih je utvrđeno nedozvoljeno prisustvo teških metala veoma mali (11,35 %) (Slika 16a), što svakako govori u prilog velikoj zdravstvenoj bezbednosti ovih vrsta proizvoda koje u velikoj količini konzumiraju upravo deca. Takođe, se jasno uočava da ni u jednom proizvodu nije detektovana povećana količina nikla. Kakao prah koji koriste naši proizvođači je nešto problematičniji po sadržaju kadmijuma i olova

u odnosu na kakao prah koji koriste strani proizvođači konditorskih proizvoda. Sa većim sadržajem Cd od MDK je 5,7 % ispitanih uzoraka (Slika 16b), od ukupno ispitanih uzoraka 3,6% uzoraka je sa većim sadržajem Cu od MDK (Slika 16c) i 5,7% uzoraka je sa većim sadržajem Pb (Slika 16d).

Rezultati određivanja sadržaja teških metala u čokoladnim i krem proizvodima uzetih sa tržišta Srbije su pokazali da je u ukupno 12 uzoraka utvrđen veći sadržaj jednog metala, da su tri uzorka sa većim sadržajem dva metala, dok jedan uzorak ima veći sadržaj tri metala od MDK.



**Slika 16** Količina uzoraka sa povećanim sadržajem teških metala a) ukupan broj; b) povećan sadržaj kadmijuma, c) povećan sadržaj bakra; d) povećan sadržaj olova

U tabeli 5 su prikazani rezultati sadržaja teških metala u uzorcima kod kojih je njihova količina veća od propisane.

**Tabela 5.** Sadržaj teških metala u uzorcima u kojima je utvrđeno njihovo prisustvo veće od dozvoljenog

R.B.	GRUPE PROIZVODA	MDK (mg/kg)				mg/kg ostatka teških metala U DOMAĆIM PROIZVODIMA				mg/kg ostatka teških metala U STRANIM PROIZVODIMA			
		Cd	Cu	Ni	Pb	Cd	Cu	Ni	Pb	Cd	Cu	Ni	Pb
1.	Čokolada	0,2	15	-	1,0	-	15,30 15,48	-	-	1,12	18,80 18,47 15,28	-	17,99
2.	Čokolada za jelo i kuvanje	0,2	15	-	1,0	-	-	-	3,94	-	-	-	-
3.	Čokoladni deserti i praline	0,2	20	-	1,0	-	-	-	1,35	-	-	-	1,37
3.	Kakao prah	0,2	50	-	2,0	0,23 0,26 0,56 0,32 0,25 0,22	-	-	2,20 2,88	-	-	-	-
4.	Mlečna čokolada	0,2	15	-	1,0	-	-	-	4,88	-	-	-	-
5.	Mlečna čokolada sa dodacima	0,2	20	-	1,0	-	-	-	-	0,26	-	-	14,36

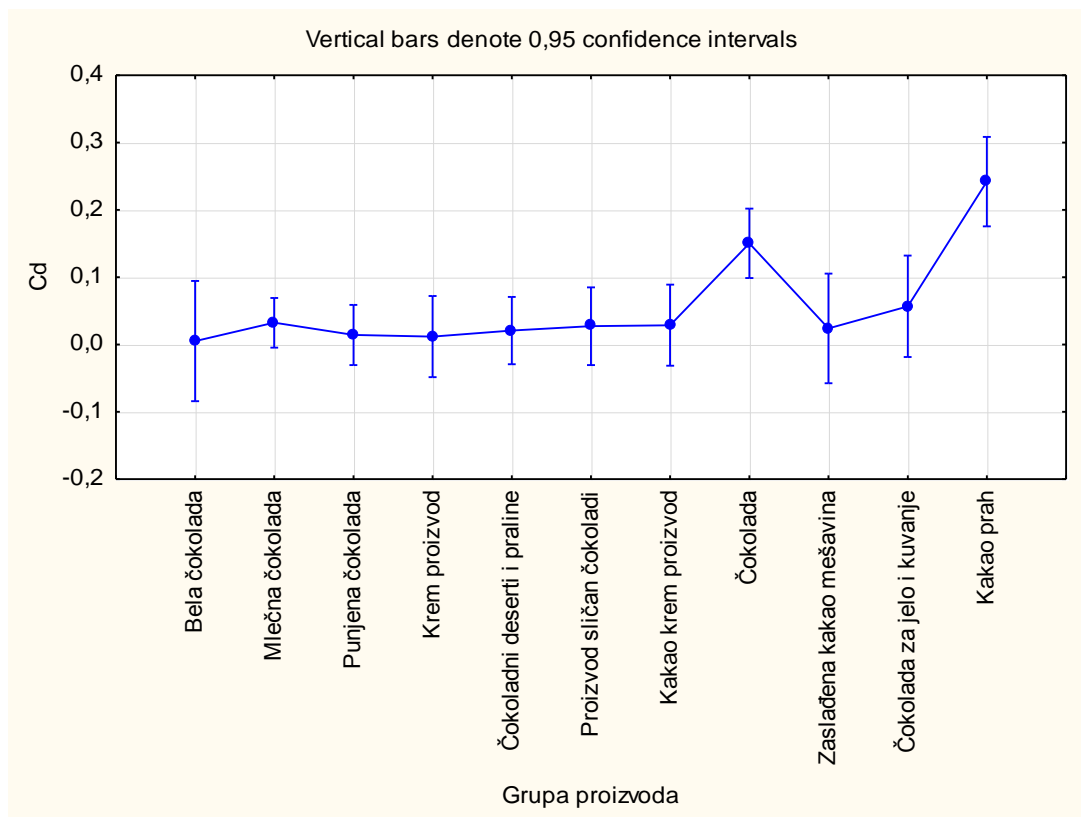
Dobijeni rezultati su analizirani statističim metodama odnosno Kruskal Vallisovim testom.

Na slici 17 je dat prikaz uporednih rezultata za dobijeni sadržaj kadmijuma po grupama proizvoda. Utvrđeno je da postoje značajne razlike u dobijenim vrednostima za sadržaj kadmijuma (Cd) između pojedinih grupa proizvoda ( $H=82,72916$ ,  $p=0,0000$ , kada je vrednost  $p<0,05$  to ukazuje na statistički značajne razlike) i to bez obzira na to da li su u pitanju domaći ili strani proizvođači. Jasno se može videti da se nivo Cd značajno razlikuje u grupi čokolada, čokolada za jelo i kuvanje a posebno u kakao prahu u odnosu na ostale grupe proizvoda. S obzirom da je sadržaj Cd u kakao prahu najveći, pretpostavka je da je on prenešen i u čokoladne i krem proizvode i to srazmerno njegovom udelu u sirovinskom sastavu.

Najveći sadržaj kadmijuma je detektovan u kakao prahu (0,26 do 1,12 mg/kg) i čokoladnim proizvodima (0,22 do 0,56 mg/kg). Pretpostavka je da su finalni proizvodi kontaminirani kadmijumom upravo iz ove sirovine (kakao praha) i to srazmerno njegovom udelu.

Izvor kontaminacije kakao praha kadmijumom može da bude različit. Jedan od načina je prilikom alkalizacije, odnosno jedne od faza proizvodnje kakao praha. Takođe, ako je tlo na

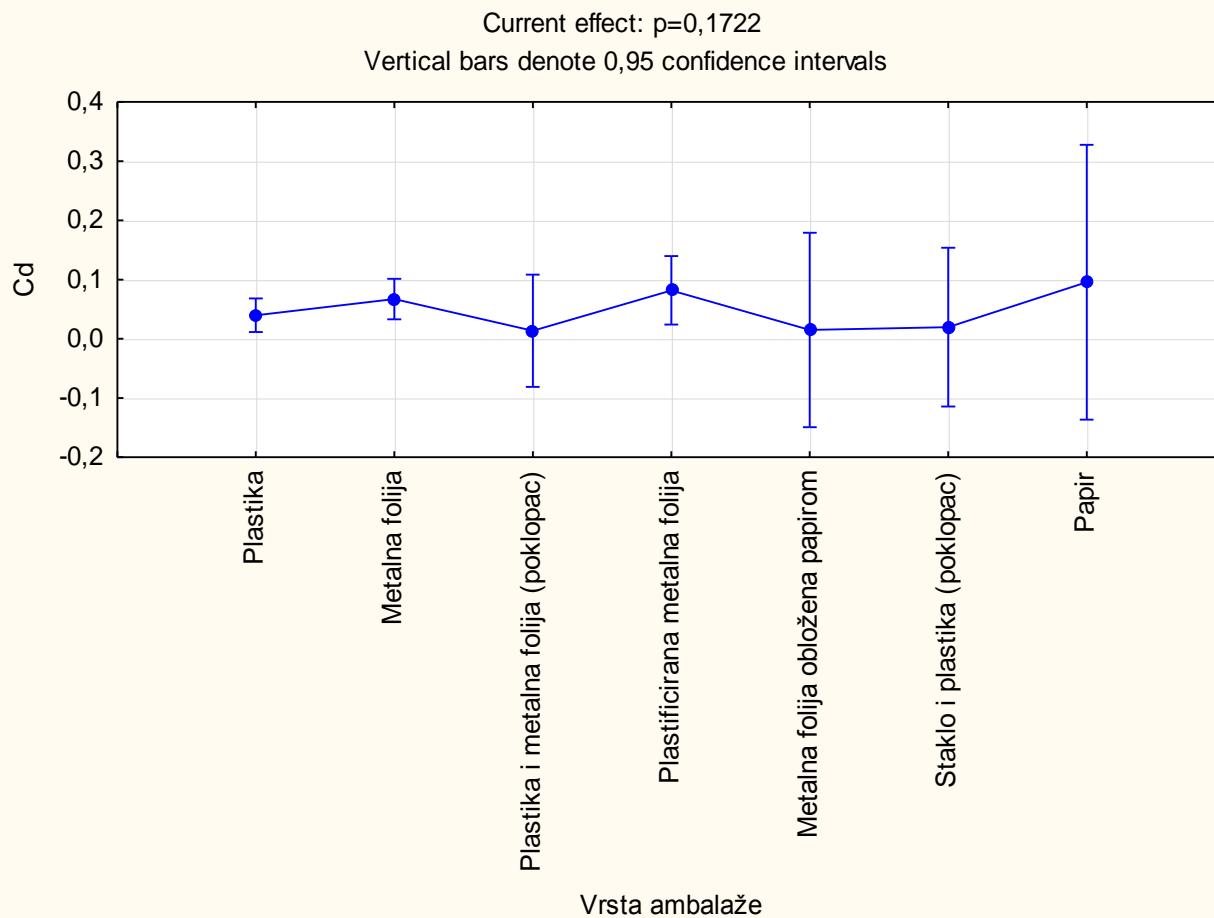
kome se gaji kakao drvo vulkanskog porekla, koje prirodno sadrži veću količinu kadmijuma, kako drvo može u toku rasta i razvoja da apsorbira veću količinu kadmijuma. Takav kakao prah se preporučuje za proizvodnju čokoladnih i kakao proizvoda sa manjim sadržajem kakao delova, kako bi krajnji sadržaj kadmijuma u finalnom proizvodu bio u granicama maksimalno dozvoljene količine.



**Slika 17** Sadržaj kadmijuma u pojedinim grupama proizvoda

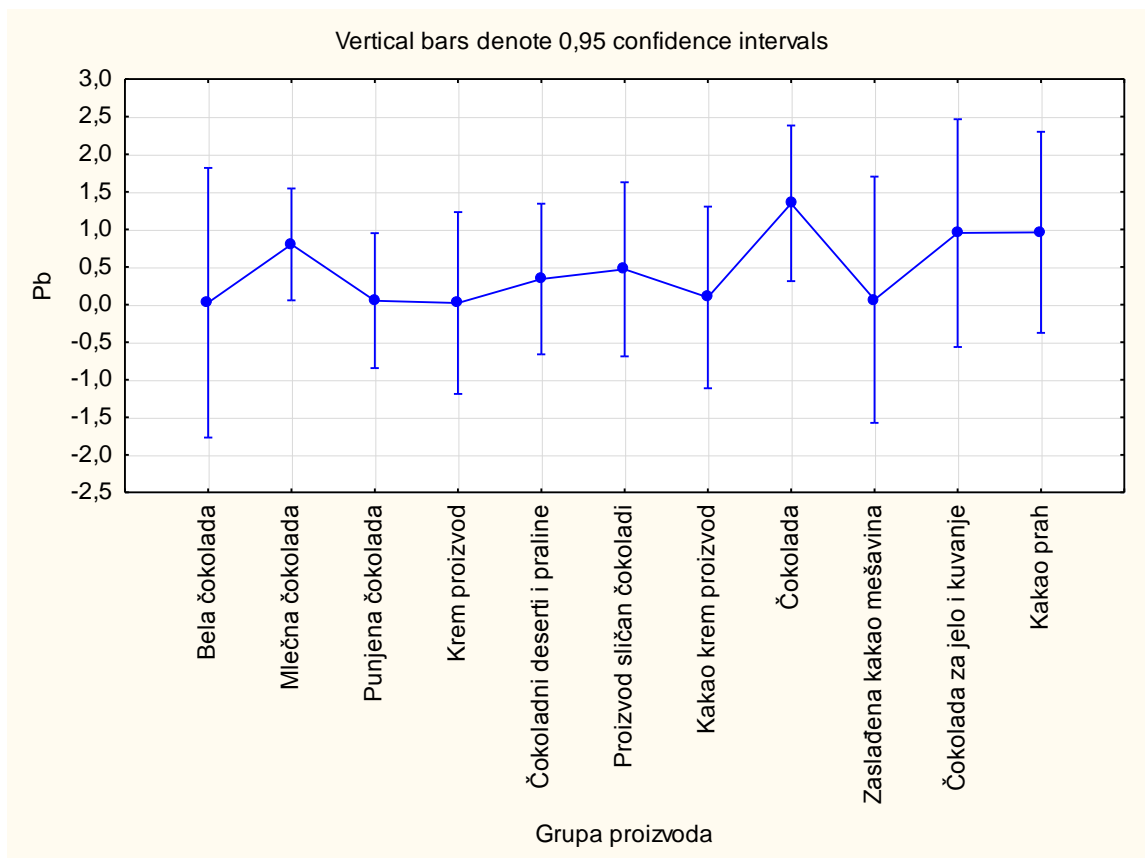
Kruskal Vallisovim testom su analizirani rezultati dobijeni za sadržaj kadmijuma u čokoladnim i krem proizvodima i to prema zemlji porekla, iz Zapadne Evrope, Jugoistočne Evrope i Srbije, kao i prema vrstama ambalažnog materijala u koje su proizvodi upakovani. Zaključeno je da ne postoje statistički značajne razlike za vrednosti Cd u proizvodima proizvedenih u pomenutim regionima, kao ni razlike za vrstu ambalažnog materijala u koje su upakovani proizvodi. Na slici 18 je dat grafički prikaz rezultata dobijenih za sadržaj kadmijuma u čokoladnim i krem proizvodima prema vrstama ambalažnog materijala.





**Slika 18** Rezultati određivanja sadržaja kadmijuma (Cd) u čokoladnim i krem proizvodima prema vrsti ambalažnog materijala u koji su upakovani

Na slici 19 su prikazani rezultati određivanja sadržaja olova (Pb) u čokoladnim i krem proizvodima prema pripadnosti grupi proizvoda.



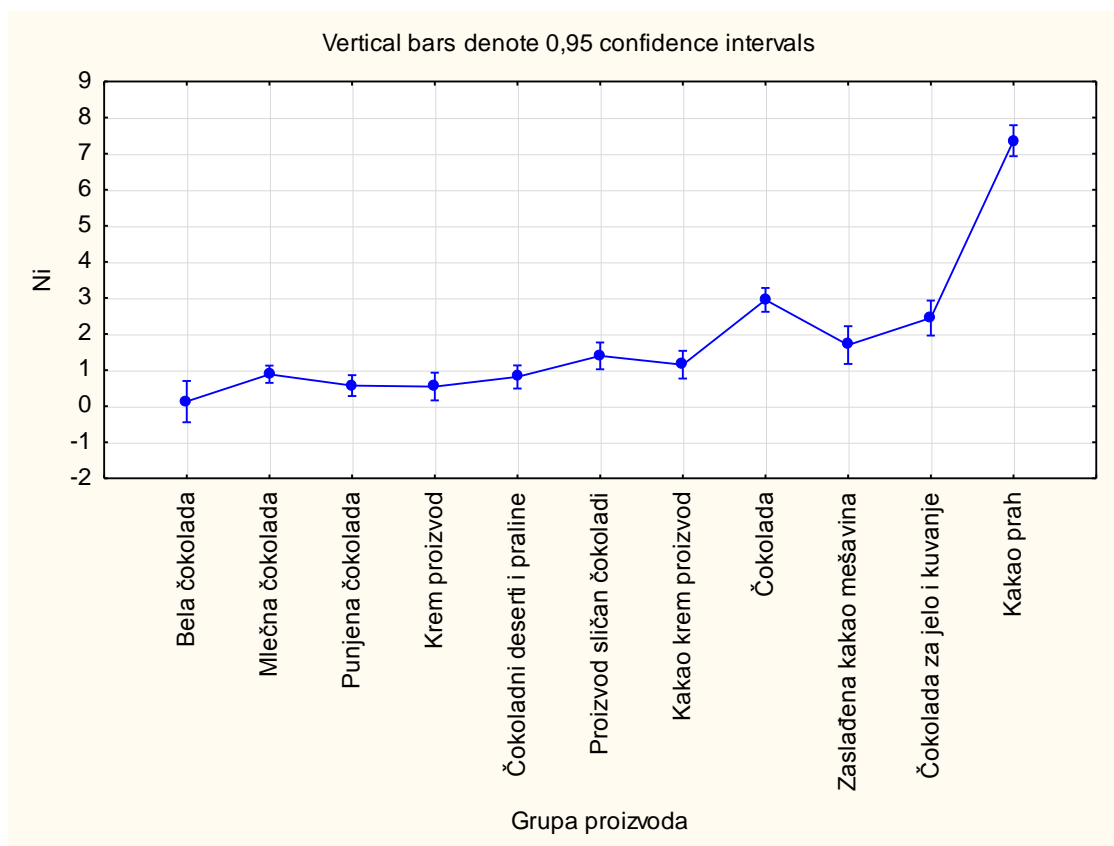
**Slika 19** Rezultati određivanja sadržaja olova (Pb) u čokoladnim i krem proizvodima prema grupi proizvoda

Dobijeni rezultati za sadržaj olova (Pb) su analizirani statističkom metodom odnosno Kruskal Vallisovim testom. Utvrđeno je da postoje statistički značajne razlike u vrednostima Pb između pojedinih grupa proizvoda ( $H=51,8152$ ,  $p=0,0000$ , kada je vrednost  $p<0,05$  to ukazuje na statistički značajne razlike). Sadržaj olova se značajno razlikuje u grupi mlečna čokolada i posebno u kakao prahu u odnosu na ostale grupe proizvoda. Ovo se može objasniti povećanim sadržajem kakao praha u sirovinskom sastavu čokoladnih proizvoda.

Statističkim metodama odnosno Kruskal Vallisovim testom su analizirani rezultati za sadržaj olova i bakra u čokoladnim proizvodima prema zemljama porekla, iz Zapadne Evrope, Jugoistočne Evrope i Srbije kao i prema vrstama ambalažnog materijala u koje su proizvodi upakovani. Utvrđeno je da ne postoje statistički značajne razlike za vrednosti Pb i Cu u proizvodima proizvedenih u pomenutim regionima kao ni razlike za vrstu ambalažnog materijala u koje su upakovani proizvodi.

Problem kontaminacije čokoladnih i krem proizvoda olovom je poznat još od XIX veka. Pokrlo kontaminacija olovom je moguće iz životne sredine i iz materijala za pakovanje koje u svom sastavu sadrže ovaj metal. Olovo ima negativan uticaj na nervni sistem i na fetus nerođenog deteta akumulirajući se u različitim organima u telu čoveka, tako da je od velike važnosti kontrola njegovog prisustva u prehrambenim proizvodima.

Na slici 20 su prikazani rezultati određivanja sadržaja nikla (Ni) u čokoladnim i krem proizvodima prema pripadnosti grupi proizvoda.



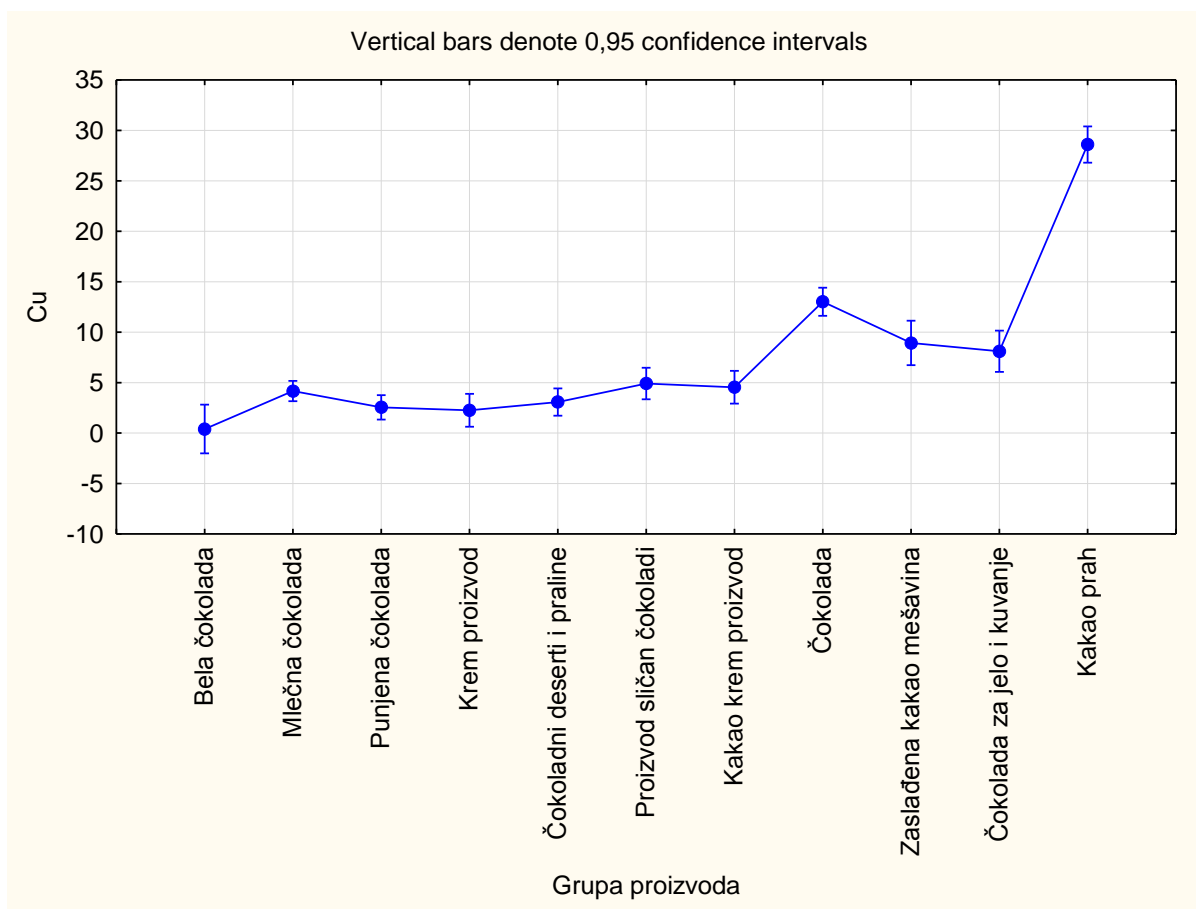
**Slika 20** Rezultati određivanja sadržaja nikla u čokoladnim i krem proizvodima prema grupi proizvoda

Rezultati određivanja sadržaja nikla u čokoladnim i kakao proizvodima su statistički obrađeni Kruskal Vallisovim testom i zaključeno je da postoje statistički značajne razlike u vrednostima sadržaja nikla između pojedinih grupa proizvoda ( $H=95,67662$ ,  $p=0,0000$ , kada je vrednost  $p<0,05$  to ukazuje na statistički značajne razlike). Sadržaj Ni se značajno razlikuje u

grupi čokolada, čokolada za jelo i kuvanje a posebno u kakao prahu u odnosu na ostale grupe proizvoda.

Satističkom metodom odnosno Kruskal Vallisovim testom su analizirani rezultati dobijeni za sadržaj nikla u čokoladnim i krem proizvodima prema zemljama porekla, iz Zapadne Evrope, Jugoistočne Evrope i Srbije kao i prema vrstama ambalažnog materijala u koje su proizvodi upakovani. Zaključeno je da postoji statistički značajna razlika između uzoraka uzetih iz različitih regiona. Proizvodi iz Srbije sadrže veće količine Ni od proizvoda iz Istočne i Zapadne Evrope. Prisustvo nikla kao kontaminanta u čokoladnim i krem proizvodima se može objasniti korišćenjem hidrogenizovanog ulja kao sirovine jer je nikl je katalizator u procesu hidrogenizacije. Prisustvo nikla u konditorskim proizvodima može biti i posledica uzgajanja kakao drveta na zemljištu sa povećanim sadržajem nikla (karakteristično za kakao zrno iz Nigerije). Maksimalna dozvoljena količina sadržaja nikla nije regulisana Pravilnikom, niti je ograničena. Pretpostavka je da domaći proizvodi sadrže više hidrogenizovanih biljnih masti a time i veće količe nikla od uvoznih.

Na slici 21 su prikazani rezultati određivanja sadržaja bakra (Cu) u čokoladnim i krem proizvodima prema pripadnosti grupi proizvoda.



**Slika 21** Rezultati određivanja sadržaja bakra u čokoladnim i krem proizvodima prema grupi proizvoda

Rezultati određivanja sadržaja bakra u čokoladnim i kakao proizvodima su statistički obrađeni Kruskal Vallisovim testom i zaključak je da postoje statistički značajne razlike u sadržaju Cu između pojedinih grupa proizvoda. ( $H=98,57291$ ,  $p=0,0000$ , kada je vrednost  $p<0,05$  to ukazuje na statistički značajne razlike.) Utvrđeno je da se sadržaj Cu značajno razlikuje u grupi čokolada i u kakao prahu u odnosu na ostale grupe proizvoda.

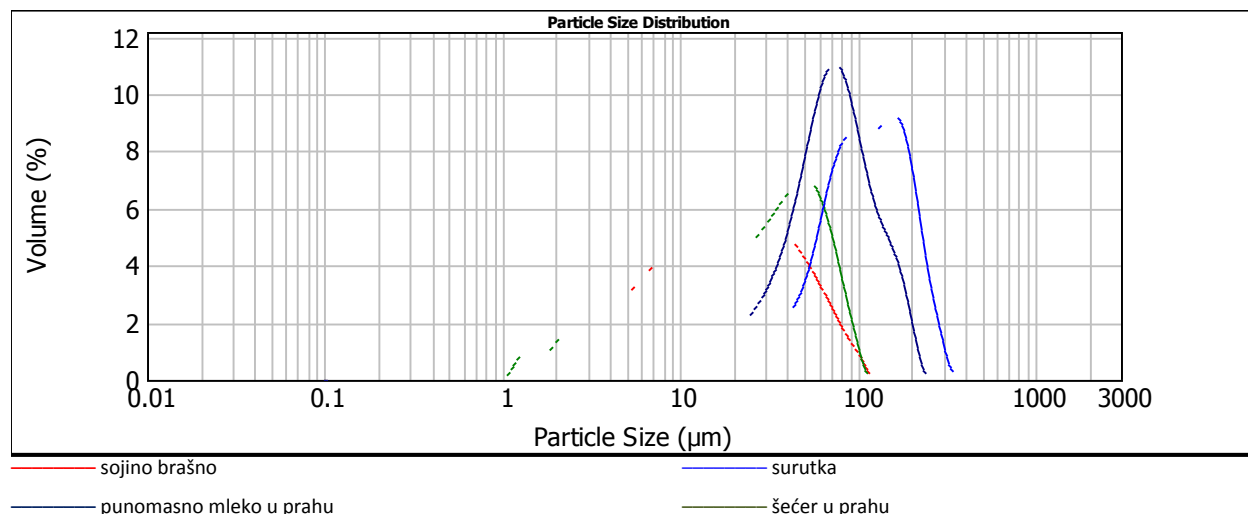
Bakar je esencijalni elemenat za život ali u većim količinama može izazvati ozbiljne zdravstvene probleme kod konzumenata. Bakar se često koristi kao fungicid u zaštiti kakao drveta, tako da preko kakao zrna može dospeti u čokoladne i krem proizvode. Dodatan izvor kontaminacije bakrom, može da bude i iz biljnih masti koje se u većim količinama koriste u proizvodnji ovih vrsta konditorskih proizvoda, jer je on važan katalizator u procesima proizvodnje ovih masti.

## 3.2. FIZIČKE OSOBINE I SADRŽAJ METALA U INDUSTRIJSKI I LABORATORIJSKI DOBIJENIM PROIZVODIMA

### 3.2.1. FIZIČKE OSOBINE I SADRŽAJ METALA U SIROVINAMA

Da bi se mogao ispitati uticaj sirovinskog sastava i postupka proizvodnje na sadržaj metala u gotovom proizvodu neophodno je najpre poznavanje tehnoloških karakteristika sirovina koje mogu uticati na sadržaj metala u proizvodu i koje se mogu menjati tokom proizvodnje. To su raspodela veličina čestica, reološke i teksuralne karakteristike.

Na Slici 22 prikazana je raspodela veličina čestica u pojedinim sirovinama (**sojino brašno, mleko u prahu, surutka, šećer u prahu**) namenjenim proizvodnji prvenstveno krem proizvoda i masnih punjenja, dok su parametri raspodele veličine čvrstih čestica u datim sirovinama prikazani u Tabeli 6.



**Slika 22** Raspodela veličina čestica u sojinom brašnu, mleku u prahu, surutki i šećeru u prahu

Sojino brašno ima raspodelu veličina čestica sa najmanjim srednjim prečnikom zapreminske raspodele od 23,860 µm i ostalim parametrima raspodele u poređenju sa ostalim ispitivanim sirovinama, kao što je prikazano u Tabeli 6.

**Tabela 6.** Parametri raspodele veličina čestica u pojedinim sirovinama

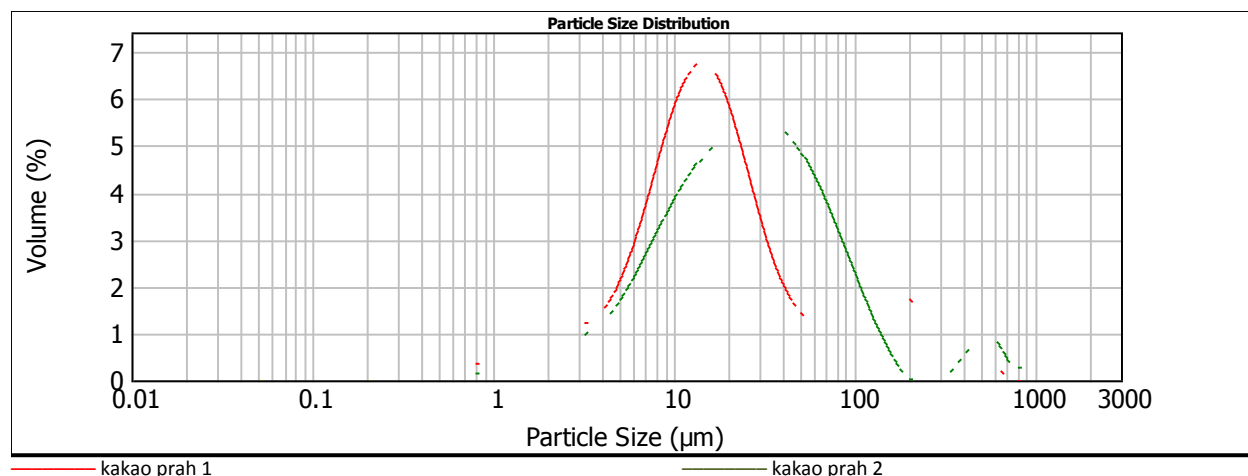
Uzorak	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)	dsr (µm)
Sojino brašno	4,177	16,988	54,061	23,860
Mleko u prahu	26,267	69,343	141,655	77,271
Surutka u prahu	30,532	102,807	207,206	113,729
Šećer u prahu	3,443	24,535	66,001	30,138

Sličan interval raspodele, sa nepravilnijom krivom raspodele pokazuje šećer u prahu gde je srednji prečnik zapreminske raspodele 30,138 µm, dok mleko u prahu i surutka u prahu imaju krupnije čestice gde je srednji prečnik zapreminske raspodele 77, 271 µm i 113,729 µm, respektivno.

Parametar d(0.1) ima znatno manje vrednosti kod sojinog brašna (4,177 µm) i šećera u prahu (3,443 µm) u poređenju sa vrednostima ovog parametra u mleku u prahu (26,267 µm) i surutki (30,532 µm) i ukazuje da 10% zapremine uzorka ima čestice manje od datih vrednosti, a 90% zapremine uzorka ima čestice veće od datih vrednosti. Slično je i sa parametrima d(0.5) i d(0.9) koji ukazuju da 50, odnosno 90% zapremine uzorka ima čestice manje od vrednosti datih u Tabeli x, a 50%, odnosno 10% zapremine uzorka ima čestice manje od tih vrednosti. Najveću vrednost parametara d(0.5) i d(0.9) ima uzorak surutke u prahu (102,807 µm i 207,206 µm, respektivno), dok su ovi parametri u sojinom brašnu najniži i iznose 16,988 µm i 54,061 µm.

**Kakao prah** se kao sirovina koristi u širokom spektru konditorskih proizvoda, pre svega, zbog svoje specifične boje i arome. Funkcionalnost kakao praha se, između ostalog, dodatno ogleda i u finoći strukture, odnosno veličini čestica koja je definisana fazom mlevenja. Stabilizacija kakao praha (kondicioniranje) takođe ima veliki uticaj na sprečavanje formiranja aglomerata čestica. Sitnije čestice u kakao prahu obezbeđuju bolje razvijanje arome i ukusa prilikom konzumiranja, veći intenzitet boje finalnog proizvoda i postizanje optimalnog viskoziteta (Pajin, 2014).

Raspodela veličina čestica u kakao prahu, proizvedenom od strane dva proizvođača, prikazana je na Slici 23, dok su parametri raspodele veličina čestica dati u Tabeli 7.



**Slika 23** Raspodela veličina čestica u kakao prahu

**Tabela 7.** Parametri raspodele veličina čestica u kakao prahu

Uzorak	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)	dsr (µm)
Kakao prah 1	4,304	16,284	157,961	51,213
Kakao prah 2	5,899	25,447	96,532	65,496

Uzorci kakao praha imaju veoma širok interval raspodele čvrstih čestica sa srednjim zapreminskim prečnikom 51,213 µm kod uzorka 1 i 65,496 µm kod uzorka 2. Evidentno je da 50% zapremine uzorka 1 ima čestice manje od 16,284 µm, dok 50% zapremine uzorka 2 ima čestice manje od 25,447 µm.

Takođe, u cilju pouzdanijeg sagledavanja uticaja postupka proizvodnje na sadržaj metala u proizvodu, neophodno je najpre utvrditi njihov sadržaj u polaznim sirovinama koje se uglavnom koriste za proizvodnju konditorskih proizvoda. Naravno dobijeni podaci su od izuzetnog značaja i sa aspekta zdravstvene bezbednosti proizvoda.

U Tabeli 8 je prikazan sadržaj metala u osnovnim sirovinama koje se koriste za proizvodnju čokoladnih, kakao i krem proizvoda. Sve sirovine osim kakao maslaca, kakao zrna i kakao praha su domaće proizvodnje.



Tabela 8. Sadržaj metala u osnovnim sirovinama

Uzorci	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Kakao maslac 1</b>	7.64 7	2.58	0.075 5	<RL	0.055 9	0.318 7	4.602	0.088 7	0.130 5	0.284 9	0.848 9
<b>Kakao maslac 2</b>	81.5 7	1.216	0.008 3	<RL	0.025 3	<RL	0.699 9	0.033 1	<RL	0.036	0.762 6
<b>Biljna mast 1</b>	14.0 5	1.794	0.056 6	<RL	0.041 7	0.246 4	3.31	0.073 9	0.187 8	0.097 5	0.784 8
<b>Biljna mast 2</b>	4.65 8	1.269	0.008 8	<RL	0.011 8	<RL	0.379 6	0.004 5	<RL	0.027 8	0.333 8
<b>Biljna mast 3</b>	16.3 5	0.137 3	0.018 7	<RL	0.187 7	0.143 6	19.34	0.018 2	0.159 7	0.262 3	2.027
<b>Suncokretov o ulje</b>	15.5 9	0.328 2	0.037 4	0.059 1	5.2	7.668	25.38	3.933	14.15	0.347 7	20.94
<b>Punomasno mleko u prahu</b>	1.11 3	0.557	0.016 2	<RL	0.193 9	2.539	3.476	1.211	1.642	0.022 2	25.71
<b>Surutka</b>	112. 1	0.053 2	0.028 1	<RL	0.499 4	0.179 6	11.31	3.368	0.111 4	<RL	30.43
<b>Šećer 1</b>	7.10 4	0.161 2	0.001 9	<RL	0.000 7	<RL	0.093 5	0.012 4	<RL	0.021 8	0.565 4
<b>Šećer 2</b>	3.59 7	<RL	0.020 6	0.018 5	3.727	<RL	13.98	0.42	8.72	0.117 1	10.43
<b>Sojino brasno</b>	9.05 4	<RL	0.074 7	0.145 1	2.288	12.43	101.1	42.9	6.515	0.132 2	66.15
<b>Kakao zrno</b>	3.96	0.496	0.057 7	0.091 2	1.816	24.6	44.53	27.11	4.383	0.115 6	35.41
<b>Kakao prah 1</b>	<RL	0.519 5	0.128 7	0.536 7	0.328 5	52.33	65.49	55.76	11.18	0.087 4	80.54
<b>Kakao prah 2</b>	234. 3	<RL	0.177 2	1.487	16.07	24.77	570.7	59.41	13.11	0.916 2	86.75

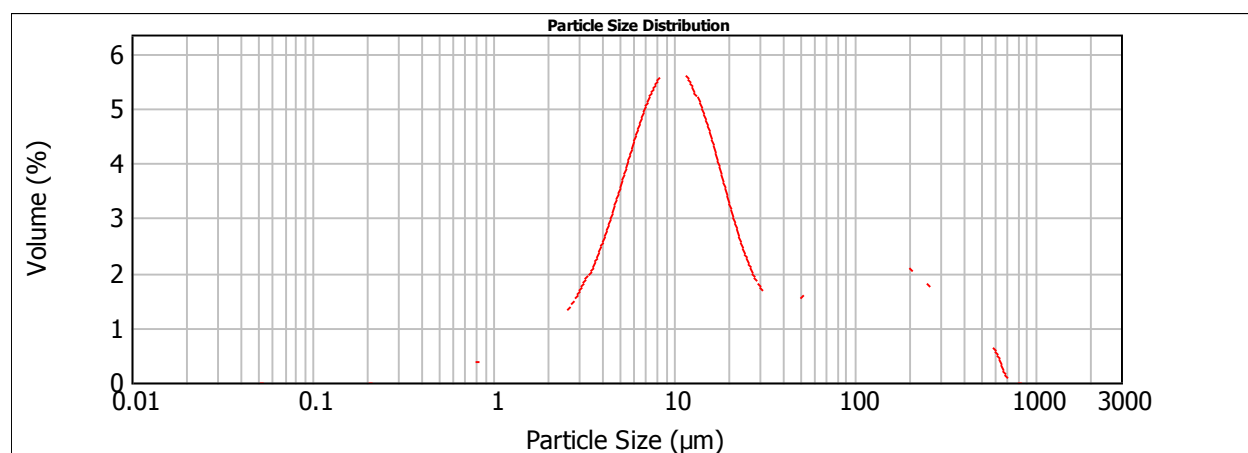
Rezultati analize metala u sirovinama namenjenim proizvodnji konditorskih proizvoda pokazali su da je sadržaj As iznad maksimalno dozvoljene količine u uzorcima biljne masti 2 i 3, punomasnom mleku u prahu, kao i u suncokretovom ulju. Suncokretovo ulje takođe ima sadržaj Cu iznad maksimalno dozvoljene vrednosti, što je detektovano i u uzorku šećera 2. Sadržaj Fe je u 4 uzorka iznad maksimalno dozvoljene količine i to u biljnoj masti 1, biljnoj masti 3, ulju suncokreta i kakao maslacu 1, dok je sadržaj Ni povišen samo u suncokretovom ulju. Povećan sadržaj nikla u ulju se može objasniti zaostatkom nakon hidrogenacije ulja, jer se u toj fazi proizvodnje nikel koristi kao katalizator. Povišen sadržaj Pb detektovan je u punomasnom mleku u prahu, biljnoj masti 3 i suncokretovom ulju.

### 3.2.2. FIZIČKE OSOBINE I SADRŽAJ METALA U POLUPROIZVODIMA

Poluproizvodi (kakao masa, čokoladna masa, krem masa, masno punjenje) kao sastavni delovi tehnološkog postupka proizvodnje su takođe važni sa aspekta njihovih tehnoloških karakteristika kao i sadržaja metala koje mogu uticati na sadržaj metala u finalnom proizvodu.

**Kakao masa** se dobija usitnjavanjem kakao loma pri čemu kakao maslac difunduje na površinu nemasnih kakao čestica čineći kakao masu stabilnom suspenzijom usitnjenog kakao jezgra u kakao maslacu (Pajin, 2014).

Na Slici 24 predstavljena je raspodela veličina čestica u uzorku kakao mase.



**Slika 24** Raspodela veličina čestica u kakao masi

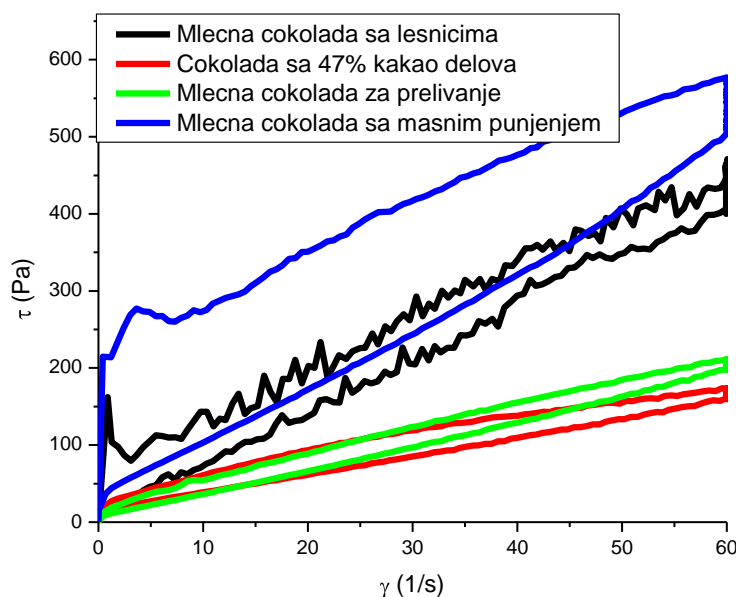
Kakao masa se usitnjava dok se ne postigne dobijanje veličine čvrstih čestica ispod 40 µm (Pajin, 2014). Iz tabele x se može videti da čak 50% zapremine uzoraka ima čestice ispod 13,858 µm, što je znatno ispod 40 µm. Međutim, srednji zapreminski prečnik čestica u uzorku kakao mase iznosi 63,214 µm što je najverovatnije posledica stvaranja aglomerata čija veličina znatno utiče na povećanje vrednosti srednjeg prečnika.

**Tabela 9** Parametri raspodele veličina čestica u kakao masi

Uzorak	d(0.1) (μm)	d(0.5) (μm)	d(0.9) (μm)	dsr (μm)
Kakao masa	3,637	13,858	199,302	63,214

**Čokoladna masa** proizvodi se sastavljanjem, mlevenjem i končiranjem osnovnih sirovina: kakao mase, šećera u prahu, kakao maslaca, mleka u prahu i lecitina i predstavlja grubu suspenziju čestica šećera u prahu, mleka u prahu i nemasnih kakao čestica u kakao maslacu kao disperznom sredstvu (Pajin, 2014). Čokoladna masa je nenjutnovski fluid koji pokazuje plastično proticanje i ima karakteristični prinosni napon koji predstavlja silu koju je neophodno primeniti kako bi čokoladna masa počela da protiče (Zarić i sar. 2016). Kontrola viskoziteta čokoladne mase je neophodna budući da direktno utiče na kvalitet i cenu finalnog proizvoda, a zavisi od sirovinskog sastava i raspodele veličina čvrstih čestica u suspenziji čvrstih čestica u masnoj fazi (Afoakwa i sar. 2008). U Evropi se čokoladna masa najčešće sitni na petovaljcima, nakon čega se odvija faza končiranja (Bolenz i sar. 2014).

Uticaj sirovinskog sastava i tehnološkog postupka proizvodnje (tradicionalna proizvodnja na petovaljcima) na proticanje čokoladne mase nekoliko vrsta čokolade sa tržišta Srbije prikazan je na Slici 25.



**Slika 25** Uticaj sirovinskog sastava na proticanje čokoladne mase proizvedene tradicionalnim postupkom

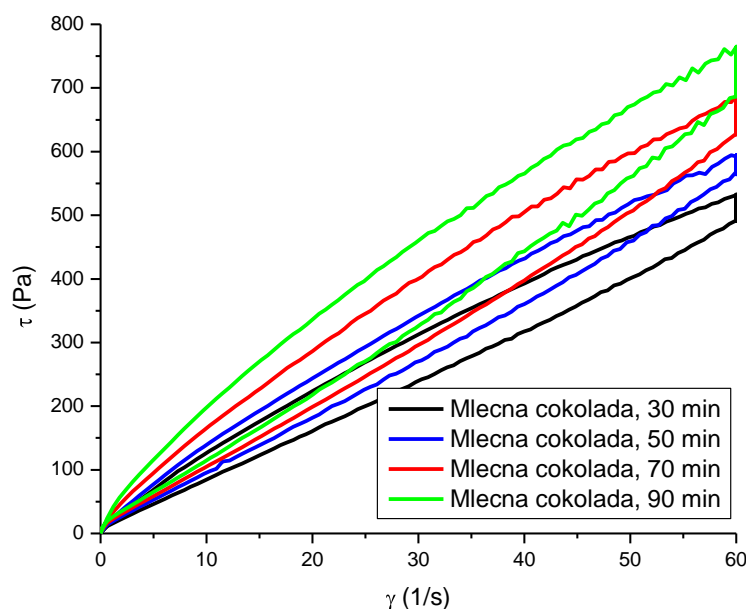
Najhomogeniju strukturu, sa najnižim vrednostima prinosnog napona, viskoziteta po Casson-u i površine tiksotropne petlje imaju čokolada sa 47% kakao delova i čokolada za prelivanje (Tabela 10).

**Tabela 10.** Reološki parametri čokoladnih masa proizvedenih na petovaljku u industrijskim uslovima

Uzorak	Prinosni napon po Cassonu (Pa)	Viskozitet po Casson-u (Pas)	Povrsina tiksotropne petlje (Pa/s)
Čokolada sa 47% kakao delova	10,13	1,571	1672
Mlečna čokolada sa masnim punjenjem	54,47	4,107	9863
Mlečna čokolada sa drobljenim lešnicima*	10,50	5,049	4921
Mlečna čokolada za prelivanje	2,296	2,716	1417

S druge strane, dodatak drobljenih lešnika znatno utiče na proticanje čokoladne mase, a dodatak masnog punjenja utiče prvenstveno na nehomogenost sistema na šta ukazuje kako sam izgled krive, tako i visoka vrednost površine tiksotropne petlje. Čokolada sa 47% kakao delova ima najnižu vrednost viskoziteta po Casson-u (1,571 Pas).

Proticanje čokoladne mase proizvedene u laboratorijskom kugličnom mlinu, pri različitom vremenu mlevenja, prikazano je na Slici 26. Veći stepen usitnjavanja čestica uticao je na povećavanje specifične površine čestica, smanjenje količine slobodne masne faze i samim tim povećanje vrednosti viskoziteta čokoladne mase.



**Slika 26** Uticaj vremena mlevenja na proticanje čokoladne mase proizvedene u laboratorijskom kugličnom mlinu

Produžavanjem vremena mlevenja čokoladne mase u laboratorijskom kugličnom mlinu utiče na povećavanje vrednosti svih ispitivanih reoloških parametara, kao što se može videti u Tabeli 11.

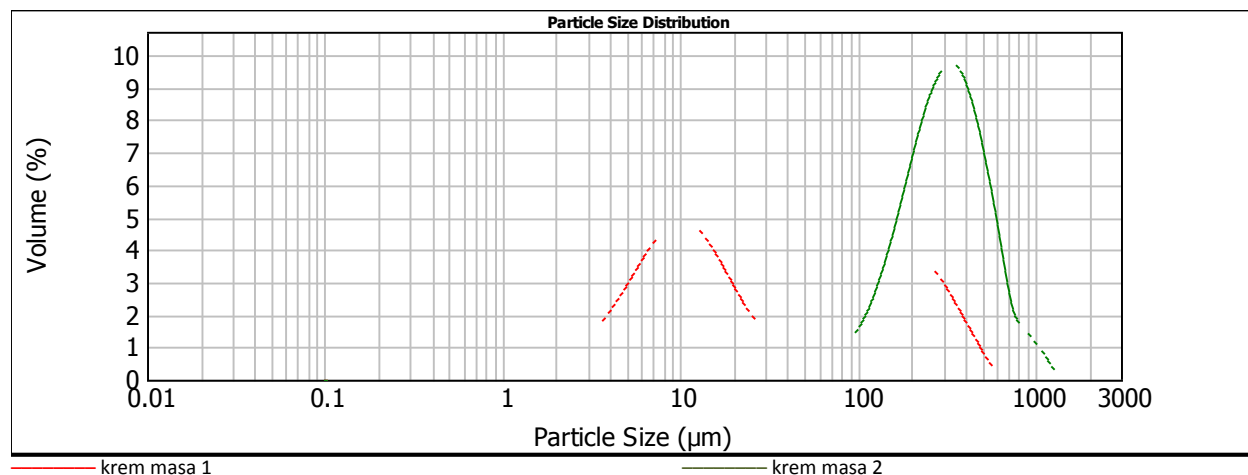
**Tabela 11.** Reološki parametri čokoladne mase proizvedene u laboratorijskom kugličnom mlinu

Uzorak	Prinosni napon po Cassonu (Pa)	Viskozitet po Casson-u (Pas)	Povrsina tiksotropne petlje (Pa/s)
Mlečna čokolada, 30 min	3,541	7,159	3738
Mlečna čokolada, 50 min	3,699	8,404	3770
Mlečna čokolada, 70 min	3,935	9,264	5455
Mlečna čokolada, 90 min	6,806	9,837	7127

**Krem masa** predstavlja mešavinu čvrstih čestica (najčešće šećera, mleka u prahu, kakao praha, a može sadržati i sojino brašno i surutku) i dela biljne masti koja je sitnjena na trovaljku

ili petovaljku u industrijskim uslovima i namenjena je proizvodnji krem proizvoda (Lončarević i sar., 2016a,b).

Raspodela veličina čvrstih čestica u krem masi 1, sitnijem na trovaljku i krem masi 2, sitnijem na petovaljku prikazana je na Slici 27.



**Slika 27** Raspodela veličina čestica u krem masi

Uzorak krem mase sitnjen na petovaljku ima znatno uniformniju raspodelu veličina čvrstih čestica u poređenju sa uzorkom krem mase sitnjenom na trovaljku. S druge strane, uzorak sa petovaljka ima znatno krupnije čestice gde srednji zapreminski prečnik iznosi 317,445 µm, dok kod uzorka sa trovaljka iznosi 181,088 µm, što se može videti iz Tabele 12.

**Tabela 12.** Parametri raspodele veličina čestica u krem masi

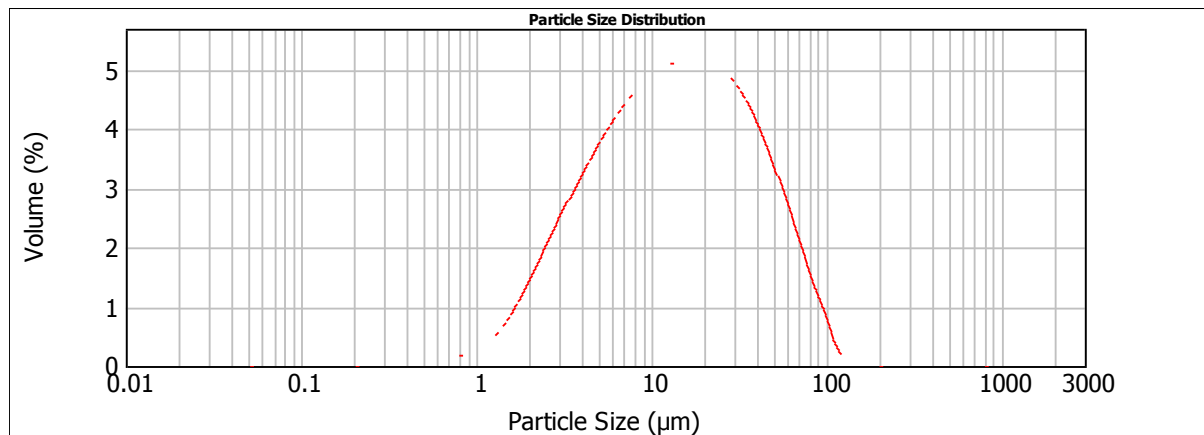
Uzorak	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)	dsr (µm)
Krem masa 1	7,069	113,382	453,322	181,088
Krem masa 2	59,489	285,092	584,992	317,445

U oba uzorka došlo je do stvaranja aglomerata budući da su izmerene veličine čestica znatno veće od onih u sirovinama od kojih je napravljena krem masa.

**Masno punjenje** sadrži veliki udeo masti (30-40%) koja predstavlja kontinualnu masnu fazu i direktno utiče na konzistenciju finalnog proizvoda. Konditorski proizvodi koji sadrže masno punjenje mogu se topiti brže ili sporije u zavisnosti od teksturalnih i senzorskih

karakteristika masnog punjenja. Iz tog razloga je faza mlevenja veoma važna kako bi se dobila adekvatna raspodela veličina čestica u masnom punjenju koja će uticati na kvalitet gotovog proizvoda (Lončarević i sar., 2016c).

Izgled krive raspodele veličina čestica u uzorku masnog punjenja proizvedenog u kugličnom mlinu u industrijskim uslovima prikazan je na Slici 28.



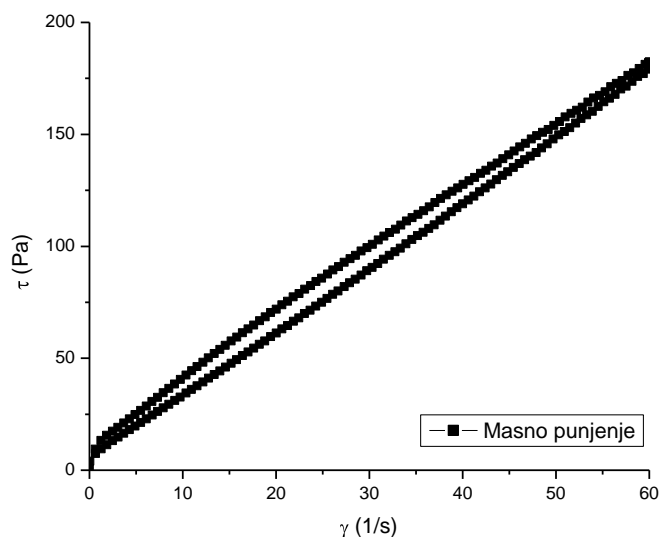
**Slika 28** Raspodela veličina čestica u masnom punjenju

Izgled krive veoma podseća na Gausovu krivu raspodele, gde 90% zapremine uzorka ima čestice manje od 50,139 µm, a srednji prečnik zapreminske raspodele iznosi 21,092 µm (Tabela 13).

**Tabela 13.** Raspodela veličina čestica u masnom punjenju

Uzorak	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)	d <sub>sr</sub> (µm)
Masno punjenje	3,158	13,740	50,139	21,092

Proticanje masnog punjenja prikazano je na Slici 29.



**Slika 29** Proticanje masnog punjenja

Masno punjenje, kao i čokoladna masa, pokazuje tiksotropno proticanje i ima dobru homogenost na šta ukazuje vrednost površine tiksotropne petlje 529,5 Pa/s, i vrednost viskoziteta po Cassonu 2,578 Pas (Tabela 14).

**Tabela 14.** Reološki pokazatelji masnog punjenja

Uzorak	Prinosni napon po Cassonu (Pa)	Viskozitet po Casson-u (Pas)	Povrsina tiksotropne petlje (Pa/s)
Masno punjenje	0,979	2,578	529,5

U tabeli 15 su prikazani rezultati sadržaja metala u poluproizvodima iz kojih se dobijaju čokoladni i krem proizvodi

**Tabela 15.** Sadržaj metala u poluproizvodima

Uzorci	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Kakao masa	<R	0.806	0.062	0.157	0.151	2.54	42.9	27.9	4.76	0.003	41.3
	L	5	9	1	1		1	8	4	6	1
Krem masa	16	0.087	0.033	0.144	3.56	1.55	51.2	4.31	4.78	0.289	14.8
		3	8	7		8	2	9	7	3	

Iz dobijenih rezultata se jasno vidi da u kakao i krem masi nije prisutan povećan sadržaj ni jednog od određivanih metala iznad maksimalno propisane vrednosti. Kakao masa se dobija isključivo mlevenjem kakao praha, bez dodatka drugih sirovina, tako da je odsustvo metala u

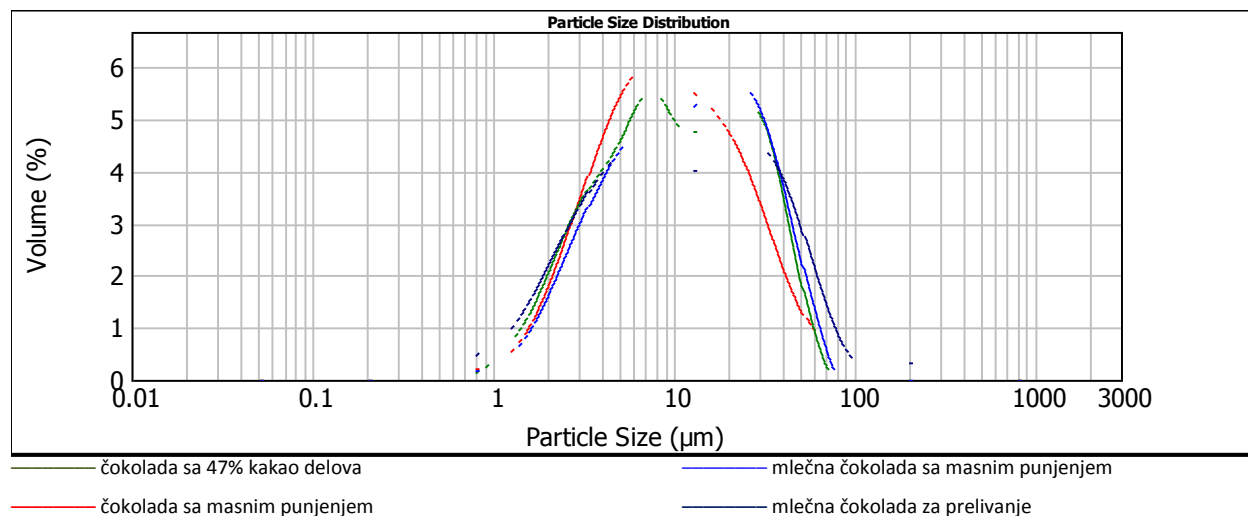


ovom poluproizvodu sasvim očekivano, jer metali nisu detektovani ni u kakao zrnu. Krem masa se dobija iz kakao mase, biljnih ulja i šećera. U ovim sirovinama je detektovano prisustvo nekih metala u nedozvoljenim količinama. Međutim, udeo ovih sirovina u krem masi je nedovoljan da bi sadržaj neželjenih metala prešao dozvoljene količine.

### 3.2.3. FIZIČKE OSOBINE I SADRŽAJ METALA U PROIZVODIMA

**Čokolada** predstavlja kompleksni reološki sistem koji se može definisati kao suspenzija u kojoj su čvrste čestice (kakao prah, mleko u prahu, šećer u prahu) dispergovane u kontinualnoj masnoj fazi - kakao maslacu. Ukupan senzorski utisak zavisi od veličine čestica u čokoladi i viskoziteta otopljene čokoladne mase. Kako bi se izbegao osećaj peskovitosti u ustima prilikom žvakanja, srednji prečnik čestica u čokoladi mora biti ispod  $30\ \mu\text{m}$  (Bolenz i Manske, 2013).

Raspodela veličina čestica različitih vrsta čokolade sa tržišta koje su proizvedene sitnjenjem na petovaljcima u industrijskim uslovima prikazana je na Slici 30.



**Slika 30** Raspodela veličina čestica u različitim čokoladama sa tržišta proizvedenim tradicionalnim postupkom

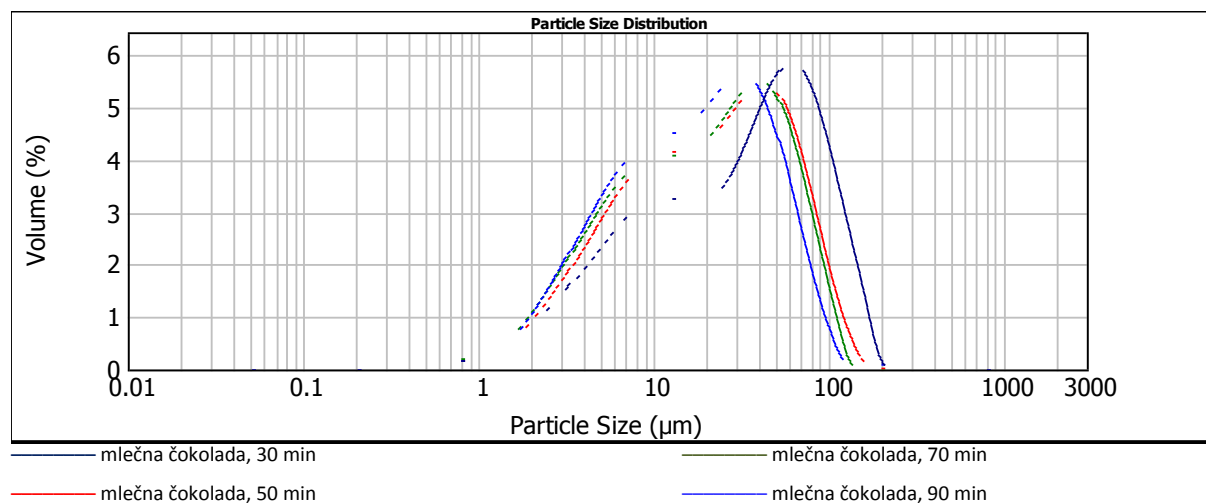
**Tabela 16.** Parametri raspodele veličina čestica i čvrstoća u čokolada proizvedenih sitnjenjem na petovaljku u industrijskim uslovima

Uzorak	d(0.1) ( $\mu\text{m}$ )	d(0.5) ( $\mu\text{m}$ )	d(0.9) ( $\mu\text{m}$ )	dsr ( $\mu\text{m}$ )	Čvrstoća (kg)
Čokolada sa 47% kakao delova	2,825	9,232	32,247	14,533	2,925
Mlečna čokolada sa masnim punjenjem	2,992	11,809	37,095	16,477	1,835
Mlečna čokolada sa drobljenim lešnicima*	2,253	10,245	42,433	17,195	2,562
Mlečna čokolada za prelivanje	2,678	10,195	35,014	15,174	2,356

\* Raspodela čestica rađena u delu čokolade bez drobljenih lešnika

Iz Tabele 16 se vidi da čak 50% zapremine uzorka svih ispitivanih čokolada ima čestice manje od 11,809  $\mu\text{m}$ , što je najveća vrednost izmerena u mlečnoj čokoladi sa masnim punjenjem. Srednji zapreminski prečnik čestica ima najnižu vrednost u čokoladi sa 47% kakao delova, gde je izmerena i najveća vrednost čvrstoće na 20°C u poređenju sa ostalim uzorcima čokolade.

Raspodela veličina čestica čokolade proizvedene u laboratorijskom kugličnom mlinu, pri različitom vremenu mlevenja prikazana na Slici 31, dok su parametri raspodele prikazani u Tabeli 17.

**Slika 31** Raspodela veličina čestica čokoladi proizvedenoj u laboratorijskom kugličnom mlinu

Parametri  $d(0.1)$ ,  $d(0.5)$  i  $d(0.9)$  se smanjuju sa produžavanjem vremena mlevenja, kao što se može videti iz Tabele x, a što je i ranije potvrđeno određivanjem reoloških parametara čokoladne mase gde je duže vreme mlevenja čokoladne mase uticalo na povećanje viskoziteta.

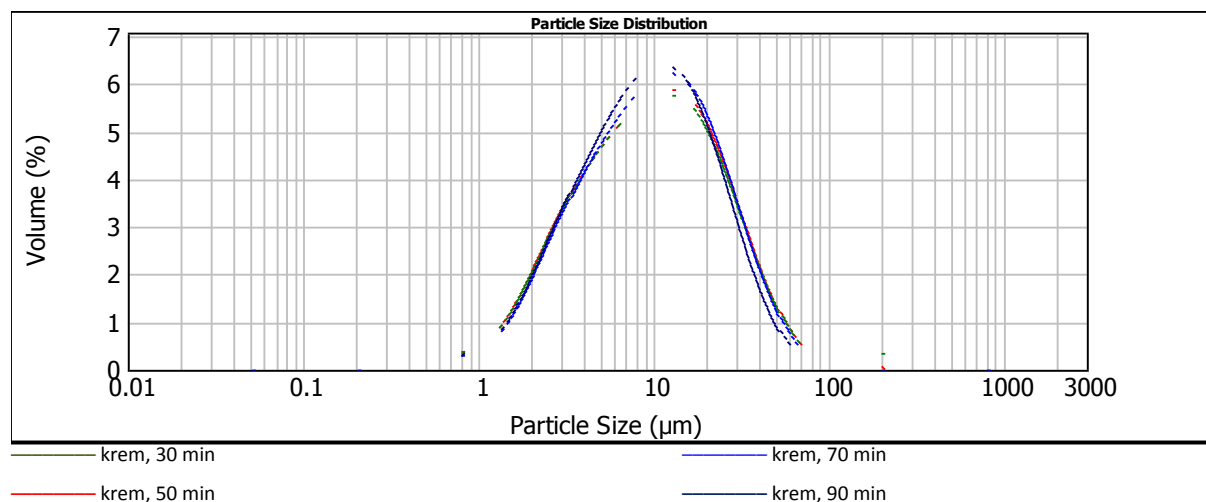
**Tabela 17.** Parametri raspodele veličina čestica i čvrstoća čokolade proizvedenoj u laboratorijskom kugličnom mlinu, pri različitom vremenu mlevenja

Uzorak	$d(0.1)$ ( $\mu\text{m}$ )	$d(0.5)$ ( $\mu\text{m}$ )	$d(0.9)$ ( $\mu\text{m}$ )	$dsr$ ( $\mu\text{m}$ )	Čvrstoća (kg)
Mlečna čokolada, 30 min	4,349	31,156	100,799	42,940	2,256
Mlečna čokolada, 50 min	3,989	20,815	70,799	30,563	2,145
Mlečna čokolada, 70 min	3,648	19,189	64,717	27,629	2,256
Mlečna čokolada, 90 min	3,720	17,416	56,665	26,557	2,412

Srednji prečnik zapreminske raspodele se takođe smanjuje sa povećanjem vremena mlevenja i iznosi 42,940  $\mu\text{m}$  u čokoladi proizvedenoj pri vremenu mlevenja od 30 minuta, što ukazuje da minimalno vreme mlevenja nije dovoljno kako bi se čestice usitnile ispod 30  $\mu\text{m}$ . S druge strane vreme mlevenja od 50 minuta je već dovoljno kako bi se dobila vrednost srednjeg zapreminskog prečnika ispod 30  $\mu\text{m}$ . Svi uzorci, bez obzira na vreme mlevenja, imaju sličnu čvrstoću.

**Krem proizvod** je proizvod dobijen obradom šećera, mleka i mlečnih proizvoda, biljnih masti i drugih namirnica (Službeni list SCG, br. 1/2005, 2005). Za razliku od čokolade, krem proizvodi ne sadrže kakao maslac, već namenske biljne masti, tako da je njihova proizvodnja jeftinija i manje zahtevna. Visok sadržaj masti, koji predstavlja kontinualnu fazu mazivog kakao-krem proizvoda, diktira konzistenciju i ponašanje ove vrste proizvoda. Osnovne karakteristike mazivog krem proizvoda su: dobra mazivost u širokom temperaturnom intervalu – od sobne do temperature hladnjaka; bogat kremast ukus; homogena glatka struktura bez izdvajanja ulja na površini; odgovarajuća trajnost, odnosno, dobra oksidativna stabilnost (Lončarević i sar. 2016a). Mazivi krem proizvod sadrži najveći udeo šećera i masti te je njegov kvalitet prvenstveno uslovljen ponašanjem masne faze koja čini i preko 30% gotovog proizvoda (Lončarević i sar. 2016b). Krem proizvod, kao i čokolada, predstavlja reološki sistem u kojem je čvrsta faza (čestice saharoze, kakao praha i mleka u prahu) dispergovana u masnoj fazi (Bueschelberger, 2004). Odlikuje se neuniformnom raspodelom veličina čvrstih čestica i pokazuje tiksotropne osobine koje karakterišu prinosni napon i plastično proticanje (Pajin i sar. 2012).

Na Slici 32 prikazane su krive raspodele veličina čvrstih čestica u mazivom krem proizvodu proizvedenom u laboratorijskom kugličnom mlinu pri vremenu mlevenja od 30 do 90 minuta.



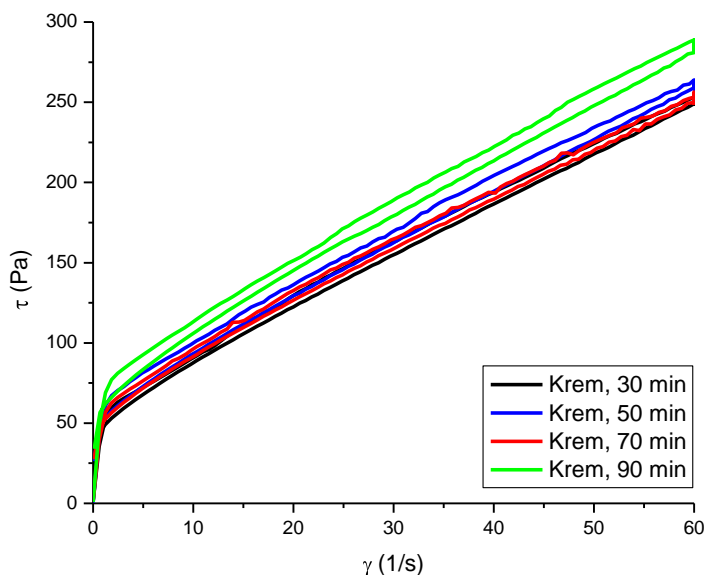
**Slika 32** Raspodela veličina čestica u krem proizvodu proizvedenom u laboratorijskom kugličnom mlinu pri različitom vremenu mlevenja

Parametri raspodele veličine čvrstih čestica u krem proizvodu prikazani su u Tabeli 18. Parametar  $d(0,9)$  ima vrednosti od 33,381 µm u krem proizvodu sa minimalnim vremenom mlevenja do 27,628 µm u krem proizvodu sa maksimalnim vremenom mlevenja. Srednj prečnik zapreminske raspodele se takođe smanjuje sa povećanjem vremena mlevenja i iznosi 16,827 µm u kremu proizvedenom pri vremenu mlevenja od 30 minuta i 12,913 µm u kremu proizvedenom pri vremenu mlevenja 90 minuta, koji ima i najveću izmerenu vrednost čvrstoće (1,013 kg).

**Tabela 18.** Parametri raspodele veličina čestica i čvrstoća krem proizvoda proizvedenog u laboratorijskom kugličnom mlinu, pri različitom vremenu mlevenja

Uzorak	$d(0.1)$ (µm)	$d(0.5)$ (µm)	$d(0.9)$ (µm)	dsr (µm)	Čvrstoća (kg)
Krem, 30 min	2,513	9,758	33,381	16,827	0,968
Krem, 50 min	2,485	9,749	31,110	14,147	0,856
Krem, 70 min	2,672	9,815	29,897	13,702	0,798
Krem, 90 min	2,625	9,273	27,628	12,913	1,013

Razlike u navedenim parametrima uticale su i na reološke karakteristike mazivog krem proizvoda, kao što se može videti na Slici 33.



**Slika 33** Uticaj vremena mlevenja na proticanje mazivog krem proizvoda pšroizvedenog u laboratorijskom kugličnom mlinu

Reološki parametri uzoraka krem proizvoda, kao i čvrstoća prikazani su u Tabeli 19.

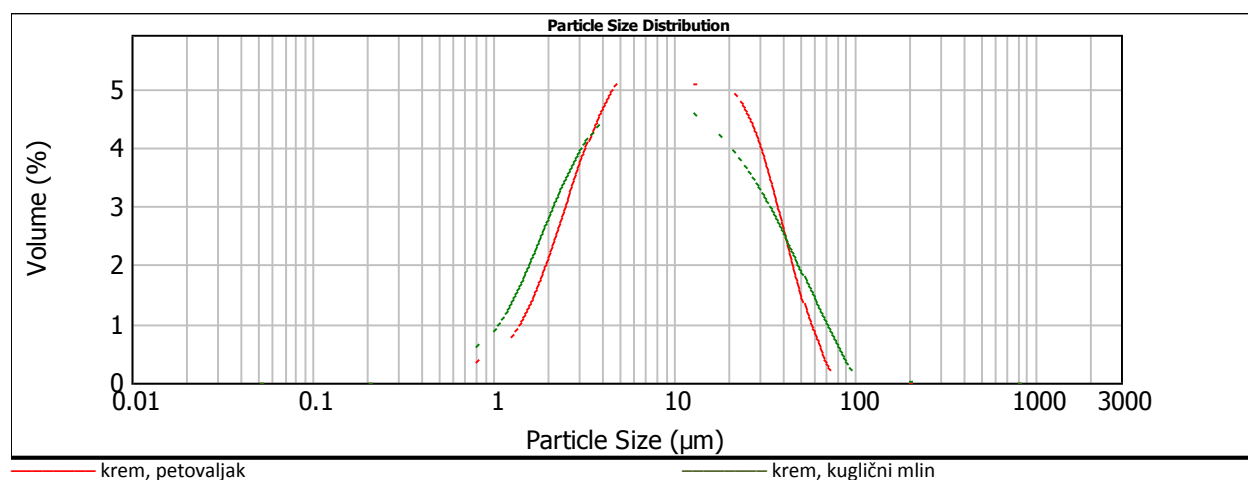
**Tabela 19.** Reološki parametri i čvrstoća krem proizvoda proizvedenog u kugličnom mlinu

Uzorak	Prinosni napon po Cassonu (Pa)	Viskozitet po Casson-u (Pas)	Povrsina tiksotropne petlje (Pa/s)	Čvrstoća (kg)
Krem, 30 min	25,41	1,936	431	1,225
Krem, 50 min	29,33	1,912	553,5	1,210
Krem, 70 min	29,61	1,803	457,2	1,142
Krem, 90 min	35,32	1,987	579,1	1,386

Sa produžavanjem vremena mlevenja krem proizvoda u laboratorijskom kugličnom mlinu povećava se specifična površina čestica, a samim tim i količina masti koja je neophodna za oblaganje čestica. Shodno tome, krem proizvod sa najvećim srednjim zapreminskim prečnikom čestica (Krem, 30 min) ima najmanji prinosni napon po Casson-u (25,41 Pa), odnosno zahteva najmanju silu koju je neophodno primeniti kako bi krem počeo da protiče. I obrnuto,

krem proizvod sa maksimalnim vremenom mlevenja, kao najkompaktniji, ima najveću vrednost prinosnog napona (35,32 Pa), kao i najveće vrednosti viskoziteta po Casson-u (1,987 Pas), površine tiksotropne petlje (579,1 Pa/s) i čvrstoće (1,386 kg) u poređenju sa ostalim uzorcima krem proizvoda proizvedenim pri kraćem vremenu mlevenja u laboratorijskom kugličnom mlinu.

U industrijskim uslovima se mlevenje krem mase najčešće odvija na petovaljku, a u današnje vreme sve češće u kugličnom mlinu (Lončarević i sar. 2016c). Razlika u izgledu krivi raspodele veličina čvrstih čestica u mazivom krem proizvodu mlevenom na petovaljku, odnosno u kugličnom mlinu u industrijskim uslovima prikazana je na Slici 34.



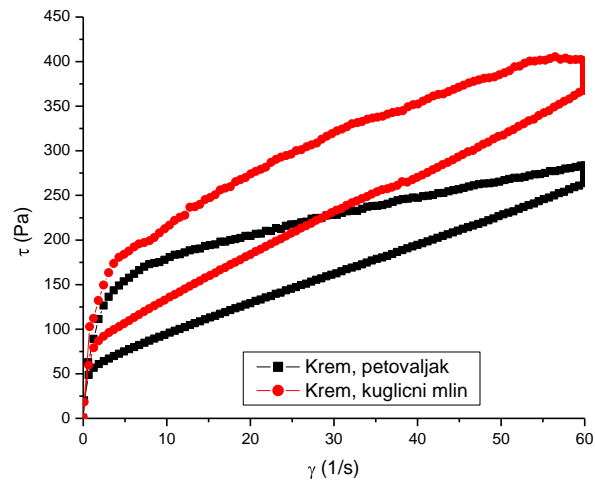
**Slika 34** Raspodela veličina čestica u krem proizvodu proizvedenom u industrijskim uslovima na petovaljku i kugličnom mlinu

**Tabela 20.** Parametri raspodele veličina čestica i čvrstoća krem proizvoda proizvedenih u industrijskim uslovima na petovaljcima i kugličnom mlinu

Uzorak	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)	dsr (µm)	Čvrstoća (kg)
Krem, petovaljak	2,500	9,149	32,038	13,785	1,236
Krem, kuglični mlin	1,922	8,185	35,758	14,402	1,125

Krem proizvod proizveden sitnjenjem na petovaljcima ima užu interval raspodele sa neznatno manjim srednjim zapreminskim prečnikom čestica (13,785 µm) i većom vrednošću čvrstoće (1,236 kg) u poređenju sa kremom proizvedenim u kugličnom mlinu gde je vrednost dsr 14,402 µm, a čvrstoće 1,125 kg. S druge strane, iako sadrži sitnije

čestice, krem proizveden u kugličnom mlinu ima veći viskozitet, kao što pokazuje Slika 35.



**Slika 35** Proticanje mazivog krem proizvoda proizvedenog tradicionalnim postupkom i u kugličnom mlinu

Naime, uzorak krem proizvoda proizvedenog u kugličnom mlinu ima nehomogeniju strukturu na šta ukazuje veće vrednost površine tiksotropne petlje (4846 Pa/s) u poređenju sa uzorkom krema proizvedenog sitnjenjem na petovaljcima (3686 Pa/s), kao što se može videti iz Tabele 21.

**Tabela 21.** Reološki parametri krem proizvoda proizvedenog u kugličnom mlinu i na petovaljcima

Uzorak	Prinosni napon po Cassonu (Pa)	Viskozitet po Casson-u (Pas)	Povrsina tiksotropne petlje (Pa/s)
Krem, petovaljak	63,52	1,211	3686
Krem, kuglični mlin	77,78	1,940	4846

Manja homogenost sistema dalje utiče na povećanje vrednosti prinosnog napona i viskoziteta kod uzorka krem proizvoda proizvedenog u kugličnom mlinu.

U Tabeli 22 su prikazani rezultati određivanja sadržaja metala u gotovim krem i čokoladnim proizvodima.

Tabela 22. Sadržaj metala u konditorskim proizvodima

Uzorci	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Masno punjenje	1.1	0.65	0.04	0.09	0.16	14.	29.	14.0	2.03	0.11	17.
	78	66	04	48	04	9	54	1	6	78	94
Kakao krem proizvod 1 <sup>a</sup>	2.9	0.48	0.01	<RL	0.07	0.1	3.3	0.35	0.13	0.05	5.6
	4	51	37		43	23	37	97	66	33	75
Kakao krem proizvod 2 <sup>b</sup>	10	0.17	0.03	0.08	2.25	2.0	65.	4.46	1.95	0.12	10.
	6.6	91	84	75	6	78	76	5	3	06	6
Kakao krem proizvod 3 (90 minuta) <sup>c</sup>	47.	0.48	0.07	0.08	0.61	5.2	73.	6.43	1.45	0.57	15.
	48	74	16	75	52	75	85	5	1	72	3
Kakao krem proizvod 3 (70 minuta) <sup>c</sup>	54.	0.74	0.11	0.16	0.91	6.9	10	11.4	2.25	0.29	31.
	74	58	51	27	82	82	4.8	6		41	91
Kakao krem proizvod 3 (50 minuta) <sup>c</sup>	6.2	0.54	0.06	0.04	0.41	2.7	41	3.45	0.80	1.20	7.7
	53	25	91	25	11	11		7	75	7	28
Kakao krem proizvod 3 (30 minuta) <sup>c</sup>	18	<RL	0.12	0.12	0.75	8.6	14	10.8	2.62	0.14	41.
	3		45	45	66	8	0.1	4	8	56	96
Desert	5.0	0.44	0.01	0.01	0.06	1.4	7.8	1.79	0.72	0.10	10.
	84	63	81	14	74	2	48	5	38	67	62
Vafli	2.9	0.57	0.02	0.00	0.08	1.4	7.9	2.17	0.64	0.02	9.1
	6	57	2	59	06	03	2	2	65	48	43
Mlečna čokolada (90 minuta) <sup>d</sup>	33.	0.25	0.04	0.03	0.48	4.2	59.	4.17	1.24	0.20	12.
	1	3	15	3	47	67	24	9	2	39	84
Mlečna čokolada (70 minuta) <sup>d</sup>	19	0.02	0.10	0.12	0.86	7.3	11	11.6	2.10	0.23	32.
	0.2	02	85	53	21	98	0.4	3	9	34	89
Mlečna čokolada (50 minuta) <sup>d</sup>	30.	0.77	0.23	0.10	0.72	7.8	10	9.38	2.34	0.56	36.
	19	53	88	97	88	41	0.5	5	8	51	95
Mlečna čokolada (30 minuta) <sup>d</sup>	12	1.02	0.12	0.30	0.44	7.5	81.	8.30	2.23	0.48	35.
	9.6		09	84	23	73	72	7	2	35	35
Mlečna čokolada za prelivanje	6.6	0.76	0.01	0.01	0.05	1.0	4.3	1.48	0.56	<RL	8.3
	84	34	38	38	44	07	2	2	62		8
Čokolada sa lešnikom	1.3	0.65	0.01	0.01	0.11	13.	9.2	3.09	0.77	0.15	11.
	86	47	73	61	99	86	3	7	47	62	69
Čokolada sa 47% kakao delova	50.	0.62	0.02	0.08	0.10	6.1	18	15.2	10.9	0.13	17.
	26	51	68	87	19	9		2	5	28	03

a Kakao krem proizvod proizveden na petovaljku

b Kakao krem proizvod proizveden u kugličnom mlinu

c Kakao krem proizvod proizveden u kugličnom mlinu pri različitom vremenu mlevenja

d Mlečna čokolada proizvedena u kugličnom mlinu pri različitom vremenu mlevenja

Iako je u pojedinim sirovinama namenjenim proizvodnji konditorskih proizvoda zabeležen povećan sadržaj nekoliko metala (As, Cu, Fe, Ni i Pb), u analiziranim konditorskim proizvodima utvrđeno je prisustvo samo jednog metala (As) iznad maksimalno dozvoljene količine, i to u sledećim uzorcima: vafli, mlečnoj čokoladi za



prelivanje i čokoladi sa 47% kakao delova. Sadržaj ostalih metala je ispod maksimalno dozvoljene vrednosti propisane Pravilnikom.

U tabeli 23 su prikazani rezultati određivanja sadržaja metala u emulgatorima i aromama koje se koriste u proizvodnji krem i čokoladnim proizvodima.

**Tabela 23.** Sadržaj metala u emulgatorima i aromama

Uzorci	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Emulgator STS</b>	13.	0.85	0.01	<RL	0.05	<RL	0.84	0.00	0.00	0.03	0.37
	41	91	21		42		44	75	17	2	1
<b>Lecitin 1</b>	159	1.27	0.01	0.01	0.52	0.08	184.	2.19	0.86	0.16	20.8
	.5	3	79	41	48	59	4	2	88	81	2
<b>Lecitin 2</b>	3.5	0.35	0.03	0.01	3.92	10.1	43.2	4.72	7.33	0.24	23.5
	25	58	95	53	6	2	1	6	5	56	7
<b>Emulgator PGPR</b>	1.1	1.41	0.00	<RL	0.08	<RL	0.79	0.00	<RL	0.03	0.14
	91	4	89		87		39	19		68	22
<b>Aroma vanile</b>	4.5	0.36	0.00	<RL	0.00	<RL	0.16	<RL	<RL	0.10	0.50
	04	28	75		28		79			08	72
<b>Vanilin</b>	9.1	0.29	0.00	<RL	0.01	<RL	0.26	0.00	<RL	0.07	0.32
	3	91	64		47		9	79		57	
<b>Aroma lešnika 1</b>	19.	1.28	0.00	<RL	0.02	<RL	0.15	<RL	0.01	0.05	0.32
	6	3	68		52		18		03	87	27
<b>Aroma lešnika 2</b>	5.0	0.10	0.02	<RL	0.21	<RL	1.16	0.02	0.21	0.20	1.83
	37	97	74		83		1	47	45	69	8
<b>Aroma mleka</b>	12.	<RL	0.02	<RL	0.70	0.02	3.82	0.10	0.37	0.09	2.19
	55		32		18	72	7	43	36	54	5

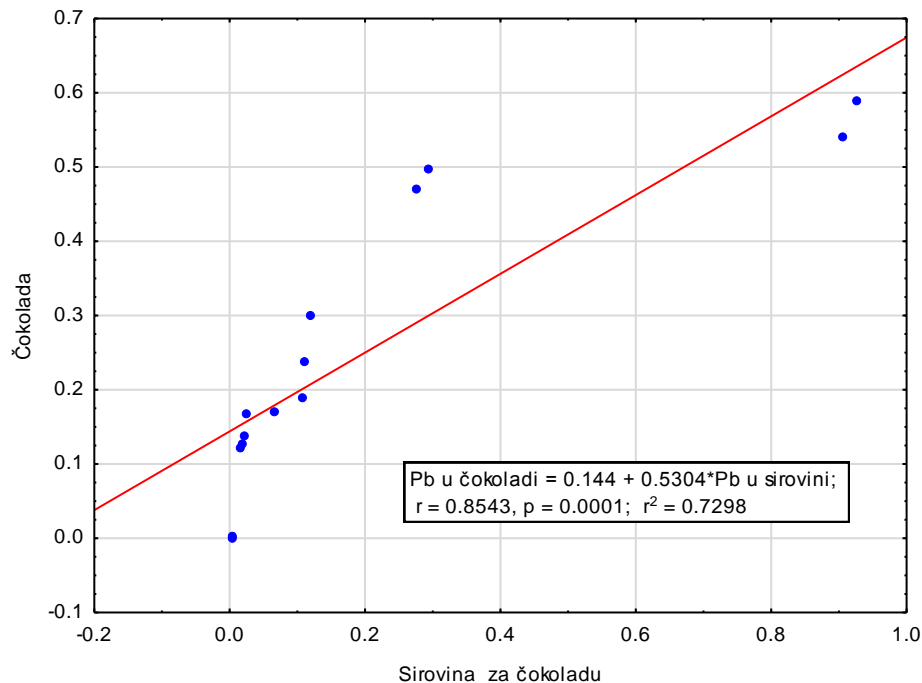
Ispitivani emulgatori i arome koji se koriste u proizvodnji konditorskih proizvoda u svom sastavu nemaju sadržaj metala iznad propisanih vrednosti.

### 3.3. UTICAJ SIROVINSKOG SASTAVA I POSTUPKA PROIZVODNJE NA SADRŽAJ METALA U PROIZVODIMA

U ovom delu su prikazani rezultati ispitivanja uticaja sirovinskog sastva i tehnološkog postupka proizvodnje na sadržaj metala koji se po Pravilniku u našoj zemlji kontrolišu ili u sirovinama ili u gotovim proizvodima (olovo, kadmijum, arsen, bakar, nikl).

Statističkom analizom dobijenih podataka o sadržaju pojedinih metala u proizvodima (čokoladi i krem proizvodu) dobijenih po dva postupka odnosno na tradicionalan način i u kugličnom mlinu, nije utvrđena statistički značajna razlika u sadržaju metala. Tako da je na sledećim graficima prikazan zajednički uticaj sirovinskog sastava na sadržaj ispitivanih metala u proizvodima dobijenim po oba postupka proizvodnje.

Na slici 36 je prikazana zavisnost sadržaja olova (Pb) u proizvodima od sadržaja olova u sirovinama (kakao zrno, kakao masa, šećer, lecitin i PGPR) koje su korišćene za izradu čokolade proizvedene u kugličnom mlinu i na tradicionalan način.

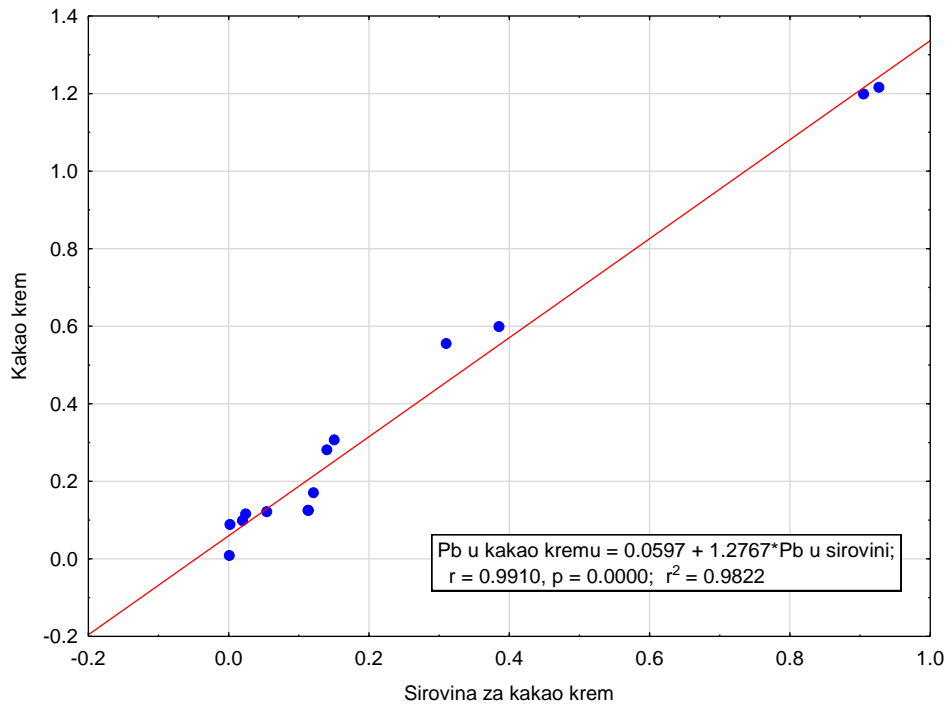


**Slika 36** Zavisnost između sadržaja Pb u sirovinama i gotovom proizvodu – čokoladi

Dobijeni rezultati pokazuju da postoji pozitivna linearna povezanost između sadržaja Pb u sirovinama za čokoladu i u gotovom proizvodu – čokoladi, tj. kada sadržaj Pb u sirovinama raste, raste i sadržaj Pb u gotovom proizvodu. Ako se sadržaj Pb u sirovini poveća za jednu jedinicu, sadržaj Pb u gotovom proizvodu će se povećati za

0.5304 jedinica. Koeficijent linearne korelacije  $r = 0.8543$  je statistički značajno veći od nule,  $p=0,0001$ .

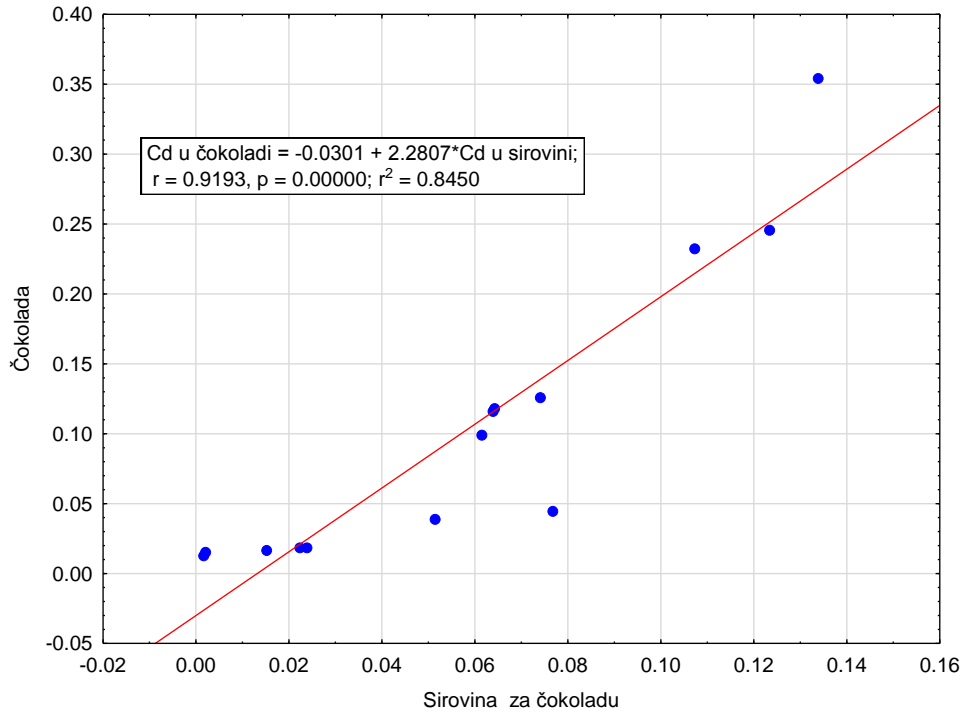
Na slici 37 je prikazana zavisnost sadržaja olova u kakao krem proizvodu i sirovinama iz kojih je proizveden (krem masa, suncokretovo ulje, lecitin).



**Slika 37** Zavisnost između sadržaja Pb u sirovinama i gotovom kakao krem proizvodu

Dobijeni rezultati pokazuju da postoji pozitivna linearna povezanost između sadržaja Pb u sirovinama za kakao krem proizvod i u gotovom proizvodu, tj. kada sadržaj Pb u sirovinama raste, raste i sadržaj Pb u gotovom proizvodu. Ako se sadržaj Pb u sirovinama poveća za jednu jedinicu, sadržaj Pb u gotovom proizvodu će se povećati za 1.2767 jedinica. Koeficijent linearne korelacije  $r = 0.9910$  je statistički značajno veći od nule,  $p=0,0001$ .

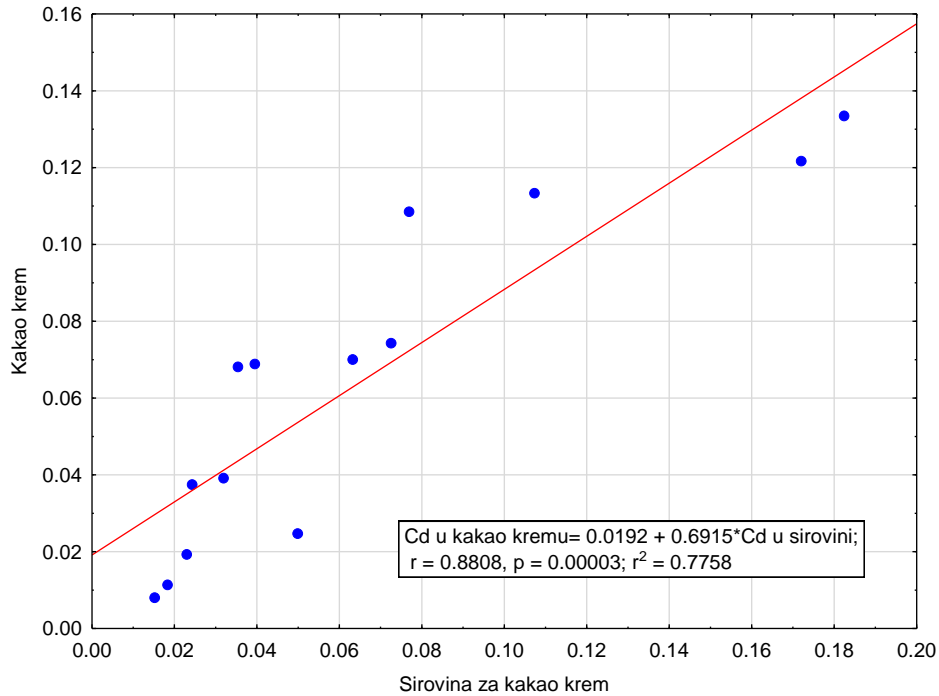
Na slici 38 je prikazana zavisnost sadržaja kadmijum (Cd) u proizvodima od sadržaja kadmijuma u sirovinama (kakao zrno, kakao masa, šećer, lecitin i PGPR) koje su korišćene za izradu čokolade proizvedene u kugličnom mlinu i na tradicionalan način.



**Slika 38** Zavisnost između sadržaja Cd u sirovinama i gotovom proizvodu – čokoladi

Dobijeni rezultati pokazuju da postoji pozitivna linearna povezanost između sadržaja Cd u sirovinama za čokoladu i u samom gotovom proizvodu, tj. kada sadržaj Cd u sirovinama raste, raste i sadržaj Cd u gotovom proizvodu. Ako se sadržaj Cd u sirovinama poveća za jednu jedinicu, sadržaj Cd u gotovom proizvodu će se povećati za 2.2807 jedinica. Koeficijent linearne korelacije  $r = 0.9193$  je statistički značajno veći od nule,  $p=0,0001$ .

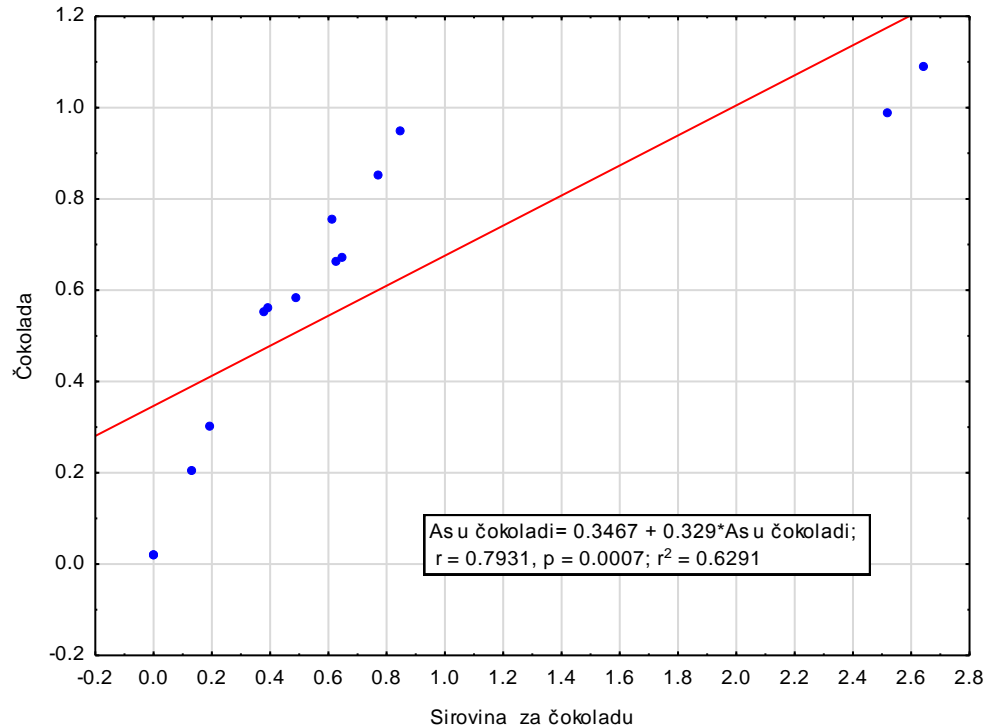
Na slici 39 je prikazan uticaj sadržaja kadmijuma u sirovinama za proizvodnju kakao krem proizvoda na sadržaj kadmijuma u gotovom proizvodu odnosno krem proizvodu.



**Slika 39** Zavisnost između sadržaja Cd u sirovinama i gotovom kakao krem proizvodu

Dobijeni rezultati pokazuju da postoji pozitivna linearna povezanost između sadržaja Cd u sirovinama za kakao krem proizvod i u samom gotovom proizvodu, tj. kada sadržaj Cd u sirovinama raste, raste i sadržaj Cd u gotovom proizvodu. Ako se sadržaj Cd u sirovinama poveća za jednu jedinicu, sadržaj Cd u gotovom proizvodu će se povećati za 0.6915 jedinica. Koeficijent linearne korelacije  $r = 0.8808$  je statistički značajno veći od nule,  $p=0,0001$ .

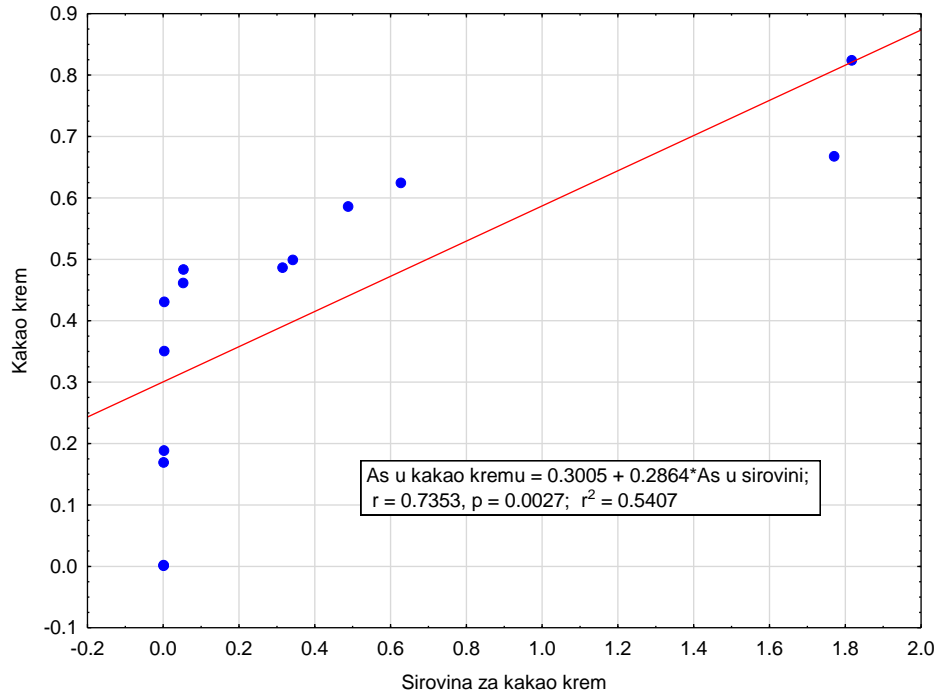
Na slici 40 je prikazana zavisnost sadržaja arsena (As) u proizvodima od sadržaja arsena u sirovinama (kakao zrno, kakao masa, šećer, lecitin i PGPR) koje su korišćene za izradu čokolade proizvedene u kugličnom mlinu i na tradicionalan način.



**Slika 40** Zavisnost između sadržaja As u sirovinama i gotovom proizvodu - čokoladi

Dobijeni rezultati pokazuju da postoji pozitivna linearna povezanost između sadržaja arsena u sirovinama za čokoladu i u samom gotovom proizvodu, tj. kada sadržaj As u sirovinama raste, raste i sadržaj As u gotovom proizvodu. Ako se sadržaj As u sirovinama poveća za jednu jedinicu, sadržaj As u gotovom proizvodu će se povećati za 0.329 jedinica. Koeficijent linearne korelacije  $r = 0.7931$  je statistički značajno veći od nule,  $p=0,0001$ .

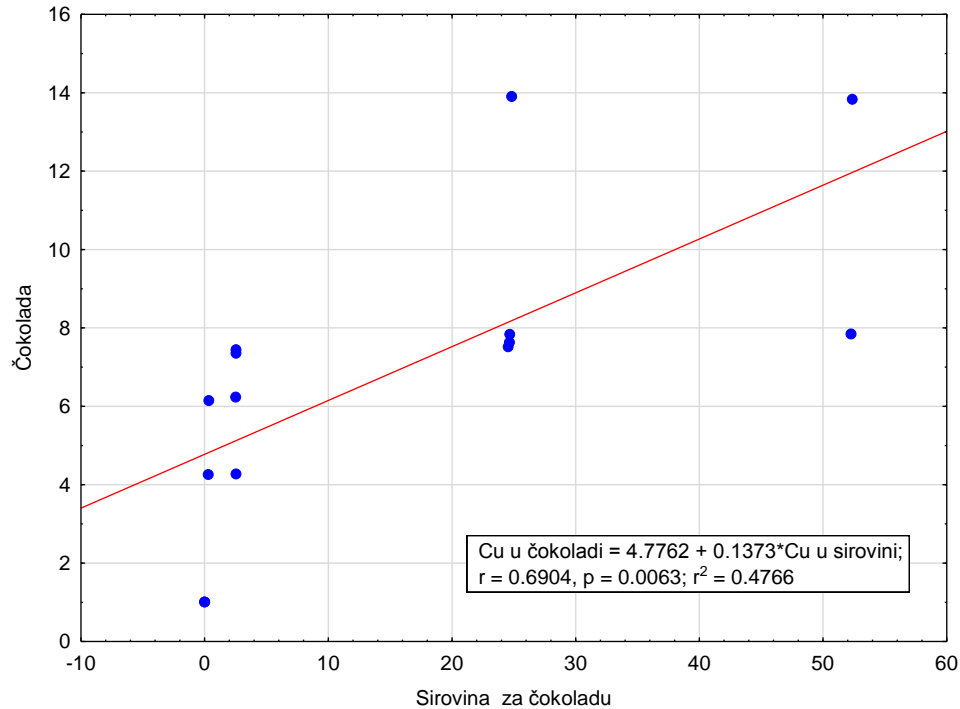
Na slici 41 je prikazan uticaj sadržaja arsena u sirovinama za proizvodnju kakao krem proizvoda na sadržaj arsena u gotovom proizvodu odnosno krem proizvodu.



**Slika 41** Zavisnost između sadržaja As u sirovinama i gotovom kakao krem proizvodu

Dobijeni rezultati pokazuju da postoji pozitivna linearna povezanost između sadržaja arsena u sirovinama za kakao krem proizvod i u samom gotovom proizvodu, tj. kada sadržaj As u sirovinama raste, raste i sadržaj As u gotovom proizvodu. Ako se sadržaj As u sirovinama poveća za jednu jedinicu, sadržaj As u gotovom proizvodu će se povećati za 0.2864 jedinica. Koeficijent linearne korelacije  $r = 0.7353$  je statistički značajno veći od nule,  $p=0,0001$ .

Na slici 42 je prikazana zavisnost sadržaja bakra (Cu) u proizvodima od sadržaja bakra u sirovinama (kakao zrno, kakao masa, šećer, lecitin i PGPR) koje su korišćene za izradu čokolade proizvedene u kugličnom mlinu i na tradicionalan način.

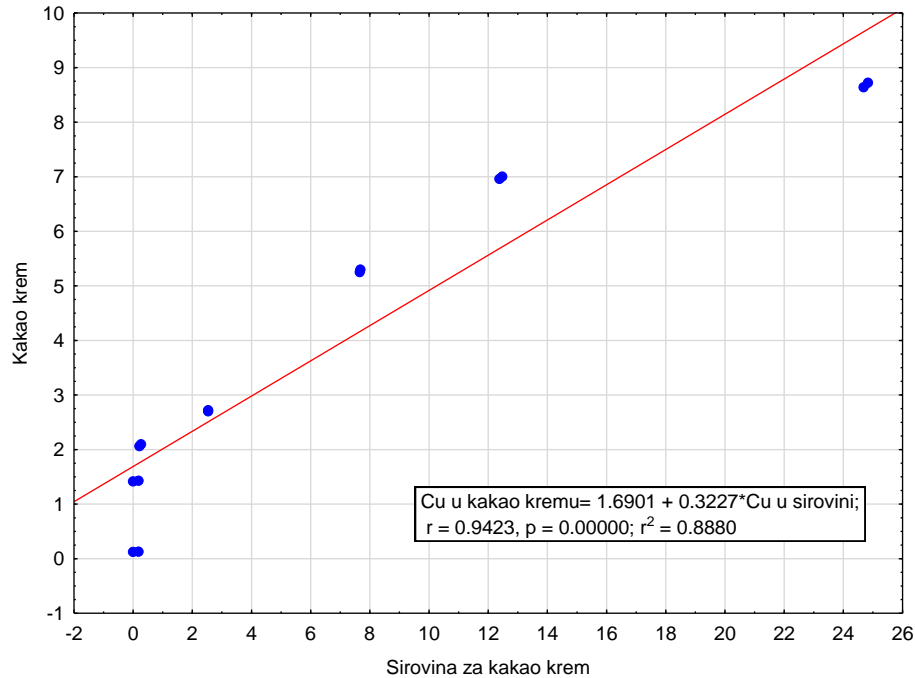


**Slika 42** Zavisnost između sadržaja Cu u sirovinama i gotovom proizvodu - čokoladi

Dobijeni rezultati pokazuju da postoji pozitivna linearna povezanost između sadržaja bakra u sirovinama za čokoladu i u samom gotovom proizvodu, tj. kada sadržaj Cu u sirovinama raste, raste i sadržaj Cu u gotovom proizvodu. Ako se sadržaj Cu u sirovinama poveća za jednu jedinicu, sadržaj Cu u gotovom proizvodu će se povećati za 0.1373 jedinica. Koeficijent linearne korelacije  $r = 0.6904$  je statistički značajno veći od nule,  $p=0,0001$ .

Na slici 43 je prikazan uticaj sadržaja bakra u sirovinama za proizvodnju kakao krem proizvoda na sadržaj bakra u gotovom proizvodu odnosno krem proizvodu.

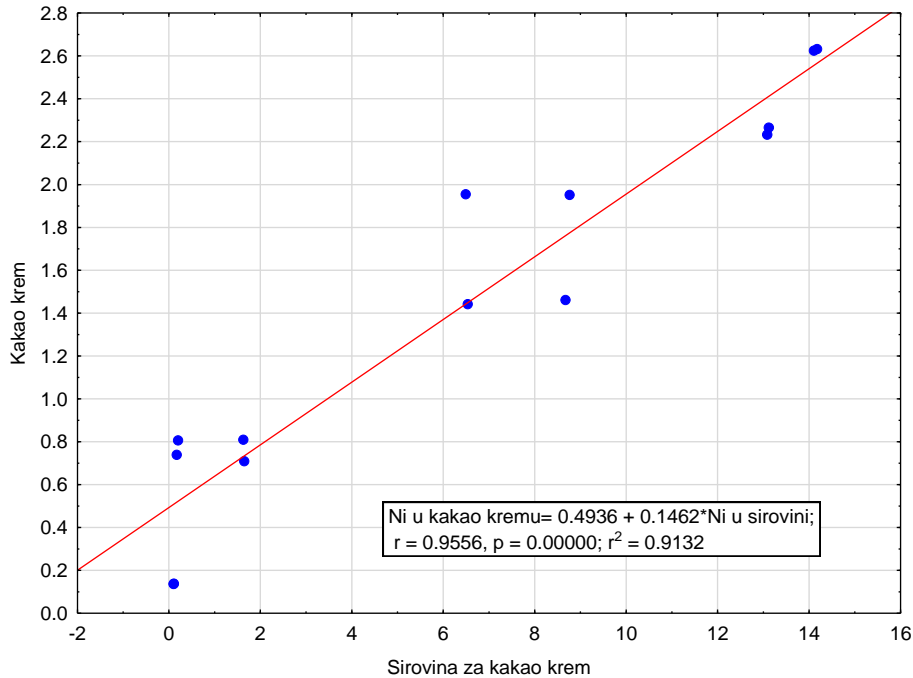




**Slika 43** Zavisnost između sadržaja Cu u sirovinama i gotovom kakao krem proizvodu

Dobijeni rezultati pokazuju da postoji pozitivna linearna povezanost između sadržaja bakra u sirovinama za kakao krem proizvod i u samom gotovom proizvodu, tj. kada sadržaj Cu u sirovinama raste, raste i sadržaj Cu u gotovom proizvodu. Ako se sadržaj Cu u sirovinama poveća za jednu jedinicu, sadržaj Cu u gotovom proizvodu će se povećati za 0.3227 jedinica. Koeficijent linearne korelacije  $r = 0.9423$  je statistički značajno veći od nule,  $p=0,0001$ .

Na slici 44 je prikazan uticaj sadržaja nikla u sirovinama za proizvodnju kakao krem proizvoda na sadržaj nikla u gotovom krem proizvodu proizvodu.



**Slika 44** Zavisnost vezu između sadržaja Ni u sirovini i gotovom kakao kremu proizvodu

Dobijeni rezultati pokazuju da postoji pozitivna linearna povezanost između sadržaja nikla u sirovinama za kakao krem proizvod i u samom gotovom proizvodu, tj. kada sadržaj Ni u sirovinama raste, raste i sadržaj Ni u gotovom proizvodu. Ako se sadržaj Ni u sirovinama poveća za jednu jedinicu, sadržaj Ni u gotovom proizvodu će se povećati za 0.1462 jedinica. Koeficijent linearne korelacije  $r = 0.9556$  je statistički značajno veći od nule,  $p=0,0001$ .

Uopšte posmatrano, rezultati svih ovih ispitivanja pokazuju da sadržaj kadmijuma u sirovinama ima najveći uticaj na njegov sadržaj u čokoladi kao finalnom proizvodu u odnosu na ostale metale odnosno sa njegovim povećanjem od jedne jedinice u sirovinama to se odražava na povećanje u gotovom proizvodu za 2.28 jedinica (i koeficijent korelacije ove zavisnosti je u ovom slučaju najveći 0.9193). Iza uticaja sadržaja kadmijuma, od sirovine do gotovog proizvoda odnosno čokolade, sledi uticaj sadržaja olova, zatim arsena dok je najmanji uticaj bakra (koeficijenti korelacije slede ovaj trend).

Kada je u pitanju krem proizvod najveći uticaj na promenu od sirovina do finalnog proizvoda ima olovo, kod koga svako povećanje za jednu jedinicu ovog metala u sirovinama izaziva povećanje za 1.28 jedinica u proizvodu i koeficijent korelacije ove zavisnosti je u ovom slučaju najveći 0.9910). Iza uticaja olova, sledi uticaj sadržaja kadmijuma, zatim bakra, arsena dok sadržaj nikla ima najmanji uticaj od sirovine do proizvoda.

## IV ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata izvedeni su zaključci koji se mogu svrstati u dve grupe:

### 1. UZORCI SA TRŽIŠTA

- Broj uzoraka kod kojih je utvrđeno nedozvoljeno prisustvo teških metala je veoma mali (11,35 %), što svakako govori u prilog velikoj zdravstvenoj bezbednosti ovih vrsta proizvoda na našem tržištu a koje u velikoj količini konzumiraju deca.
- Ni u jednom ispitivanom proizvodu nije detektovana povećana količina nikla. Kakao prah koji koriste naši proizvođači je nešto problematičniji po sadržaju kadmijuma i olova u odnosu na kakao prah koji koriste strani proizvođači konditorskih proizvoda. Sa većim sadržajem Cd od MDK je 5,7 % ispitanih uzoraka, 3,6% uzoraka je sa većim sadržajem Cu od MDK dok je 5,7% uzoraka je sa većim sadržajem Pb od MDK
- Sadržaj kadmijuma (Cd) se značajno razlikuje u grupi čokolada, čokolada za jelo i kuvanje a posebno u kakao prahu u odnosu na ostale grupe proizvoda. U ovim sirovinama odnosno proizvodima je i detektovan najveći sadržaj kadmijuma (u kakao prahu od 0,26 do 1,12 mg/kg i čokoladnim proizvodima od 0,22 do 0,56 mg/kg).
- Sadržaj olova se značajno razlikuje u grupi mlečna čokolada i posebno u kakao prahu u odnosu na ostale grupe proizvoda.
- Sadržaj Cu se značajno razlikuje u grupi čokolada i u kakao prahu u odnosu na ostale grupe proizvoda.
- Prema zemlji porekla ne postoje statistički značajne razlike za sadržaj Cd, Cu i Pb u proizvodima (Zapadna Evropa, Jugoistočna Evropa i Srbija), kao ni razlike za vrstu ambalažnog materijala u koje su upakovani proizvodi.
- Sadržaj Ni se značajno razlikuje u grupi čokolada, čokolada za jelo i kuvanje a posebno u kakao prahu u odnosu na ostale grupe proizvoda.
- Prema zemlji porekla postoje statistički značajne razlike za sadržaj Ni u proizvodima (Zapadna Evropa, Jugoistočna Evropa i Srbija). Proizvodi iz Srbije sadrže veće količine Ni od proizvoda iz Istočne i Zapadne Evrope.

### 2. UZORCI PROIZVEDENI TRACIONALNIM POSTUPKOM I U KUGLIČNOM MLINU

- Uzorci **kakao praha** imaju veoma širok interval raspodele čvrstih čestica sa srednjim zapreminskim prečnikom od 51,213  $\mu\text{m}$  do 65,496  $\mu\text{m}$ .
- **Šećer u prahu** ima srednji prečnik zapreminske raspodele 30,138  $\mu\text{m}$ , dok **mleko u prahu** i **surutka u prahu** imaju krupnije čestice gde je srednji prečnik zapreminske raspodele 77, 271  $\mu\text{m}$  i 113,729  $\mu\text{m}$ , respektivno.

- U pojedinim sirovinama namenjenim proizvodnji konditorskih proizvoda zabeležen je povećan sadržaj nekoliko metala (As, Cu, Fe, Ni i Pb)
- Sadržaj As iznad maksimalno dozvoljene količine je utvrđenu uzorcima biljne masti, punomasnom mleku u prahu, kao i u suncokretovom ulju.
- Suncokretovo ulje ima sadržaj Cu iznad maksimalno dozvoljene vrednosti, kao i uzorak šećera.
- Sadržaj Fe je iznad maksimalno dozvoljene količine u biljnoj masti, ulju suncokreta i kakao maslacu
- Sadržaj Ni povišen je samo u suncokretovom ulju.
- 50% zapremine uzoraka **kakao mase** ima čestice ispod 13,858  $\mu\text{m}$ , što je znatno ispod 40  $\mu\text{m}$ . Međutim, srednji zapreminski prečnik čestica u uzorku kakao mase iznosi 63,214  $\mu\text{m}$  što je najverovatnije posledica stvaranja aglomerata čija veličina znatno utiče na povećanje vrednosti srednjeg prečnika.
- Najhomogeniju strukturu, sa najnižim vrednostima prinosnog napona, viskoziteta po Casson-u i površine tiksotropne petlje imaju **čokolada sa 47% kakao delova i čokolada za prelivanje**.
- Veći stepen usitnjavanja čestica u kugličnom mlinu uticao je na povećavanje specifične površine čestica, smanjenje količine slobodne masne faze i samim tim povećanje vrednosti viskoziteta **čokoladne mase** u odnosu na čokoladu dobijenu tradicionalnim postupkom. Produžavanjem vremena mlevenja čokoladne mase u laboratorijskom kugličnom mlinu utiče na povećavanje vrednosti svih ispitivanih reoloških parametara
- Uzorak **krem mase** sitnjen na petovaljku ima znatno uniformniju raspodelu veličina čvrstih čestica u poređenju sa uzorkom krem mase sitnjenom na trovaljku i kasnije u kugličnom mlinu. S druge strane, uzorak sa petovaljka ima znatno krupnije čestice gde srednji zapreminski prečnik iznosi 317,445  $\mu\text{m}$ , dok kod uzorka sa trovaljka iznosi 181,088  $\mu\text{m}$ .
- 90% zapremine uzorka **masnog punjenja** ima čestice manje od 50,139  $\mu\text{m}$ , a srednji prečnik zapreminske raspodele iznosi 21,092  $\mu\text{m}$ .
- U kakao i krem masi nije prisutan povećan sadržaj ni jednog od određivanih metala iznad maksimalno propisane vrednosti
- 50% zapremine uzorka svih ispitivanih **čokolada** ima čestice manje od 11,809  $\mu\text{m}$ , što je najveća vrednost izmerena u mlečnoj čokoladi sa masnim punjenjem. Srednji zapreminski prečnik čestica ima najnižu vrednost u čokoladi sa 47% kakao delova, gde je izmerena i najveća vrednost čvrstoće na 20°C u poređenju sa ostalim uzorcima čokolade.
- Srednji prečnik zapreminske raspodele se takođe smanjuje sa povećanjem vremena mlevenja i iznosi 42,940  $\mu\text{m}$  u **čokoladi** proizvedenoj pri vremenu mlevenja od 30 minuta, što ukazuje da minimalno vreme mlevenja nije dovoljno kako bi se čestice usitnile ispod 30  $\mu\text{m}$ . S druge strane vreme mlevenja od 50 minuta je već dovoljno kako bi se dobila vrednost srednjeg zapreminskog prečnika ispod 30  $\mu\text{m}$ . Svi uzorci, bez obzira na vreme mlevenja, imaju sličnu čvrstoću.

- Srednj prečnik zapreminske raspodele se takođe smanjuje sa povećanjem vremena mlevenja i iznosi 16,827  $\mu\text{m}$  u **kremu** proizvedenom pri vremenu mlevenja od 30 minuta i 12,913  $\mu\text{m}$  u kremu proizvedenom pri vremenu mlevenja 90 minuta, koji ima i najveću izmerenu vrednost čvrstoće (1,013 kg).
- **Krem proizvod** sa najvećim srednjim zapreminskim prečnikom čestica (Krem, 30 min) ima najmanji prinosni napon po Casson-u (25,41 Pa), odnosno zahteva najmanju silu koju je neophodno primeniti kako bi krem počeo da protiče.
- **Krem proizvod** proizveden sitnjenjem na petovaljcima ima uži interval raspodele sa neznatno manjim srednjim zapreminskim prečnikom čestica (13,785  $\mu\text{m}$ ) i većom vrednošću čvrstoće (1,236 kg) u poređenju sa kremom proizvedenim u kugličnom mlinu gde je vrednost dsr 14,402  $\mu\text{m}$ , a čvrstoće 1,125 kg. S druge strane, iako sadrži sitnije čestice, krem proizveden u kugličnom mlinu ima veći viskozitet
- U ispitivanim **proizvodima** je utvrđeno prisustvo samo jednog metala (As) iznad maksimalno dozvoljene količine, i to u sledećim uzorcima: vaflu, mlečnoj čokoladi za prelivanje i čokoladi sa 47% kakao delova. Sadržaj ostalih metala je ispod maksimalno dozvoljene vrednosti propisane Pravilnikom.
- Statističkom analizom dobijenih podataka o sadržaju pojedinih metala u proizvodima (čokoladi i krem proizvodu) dobijenih po dva postupka odnosno na tradicionalan način i u kugličnom mlinu, nije utvrđena statistički značajna razlika u sadržaju metala.
- Utvrđena je pozitivna linearna povezanost između sadržaja svih ispitivanih metala (olovo, kadmijum, arse, bakar i nikel) u sirovinama i u gotovim proizvodima odnosno čokoladi i krem proizvodu.
- Sadržaj kadmijuma u sirovinama ima najveći uticaj na njegov sadržaj u čokoladi kao finalnom proizvodu u odnosu na ostale metale odnosno sa njegovim povećanjem od jedne jedinice u sirovinama to se odražava na povećanje u gotovom proizvodu za 2.28 jedinica (i koeficijent korelacije ove zavisnosti je najveći 0.9193). Iza uticaja sadržaja kadmijuma, od sirovine do gotovog proizvoda odnosno čokolade, sledi uticaj sadržaja olova, zatim arsena dok je najmanji uticaj bakra (koeficijenti korelacije slede ovaj trend).
- Kada je u pitanju krem proizvod najveći uticaj na promenu od sirovina do finalnog proizvoda ima sadržaj olova, kod koga svako povećanje za jednu jedinicu u sirovinama izaziva povećanje za 1.28 jedinica u proizvodu (i koeficijent korelacije ove zavisnosti je najveći 0.9910) . Iza uticaja olova, sledi uticaj sadržaja kadmijuma, zatim bakra, arsena dok sadržaj nikla ima najmanji uticaj od sirovine do proizvoda.
- Potrebno je stalno prećenje i usaglašavanje regulativa za ostatke teških metala svih učesnika u lancu proizvodnje čokoladnih i krem proizvoda (od sirovine do finalnog proizvoda).

# V PRILOG

## PRILOG P1 TABELE REZULTATA PO GRUPAMA PROIZVODA UZETIH SA TRŽIŠTA

### 1. BELA ČOKOLADA SA DODACIMA

R.br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Bela čokolada sa drobljenim keksom plazma	Bela čokolada sa dodacima	Srbija	Srbija	90g	Plastika	0,0086	0,2235	0,0750	<LOD	3,4670	0,0179

### 2. BELA ČOKOLADA

R.br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Bela čokolada	Bela čokolada	Srbija	Srbija	15g	Plastika	0,0039	0,1655	<LOD	<LOD	<LOD	0,1195
2	Bela čokolada	Bela čokolada	Srbija	Srbija	90g	Plastika	0,0017	0,1662	<LOD	<LOD	<LOD	0,1953
3	Bela čokolada	Bela čokolada	Nemačka	Nemačka	100g	Plastika	0,0099	1,3030	0,4830	0,1161	69,2200	<LOD
4	Bela čokolada	Bela čokolada	Srbija	Srbija	150g	Metalna folija	0,0015	0,1554	<LOD	0,0059	<LOD	<LOD

### 3. ČOKOLADA SA DODACIMA

R.Br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Čokolada sa bademima, lešnicima i suvim grožđem	Čokolada sa dodacima	Hrvatska	Španija	200g	Metalna folija	0,0565	10,4200	1,4890	0,0578	25,4600	<LOD
2	Čokolada sa povećanim sadržajem kakao delova sa ukusom narandže	Čokolada sa dodacima	Nemačka	Švajcarska	100g	Metalna folija	0,0634	10,1300	1,6270	0,0025	13,2400	0,0475

## 4. ČOKOLADA ZA JELO I KUVANJE

R.Br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Čokolada za kuvanje	Čokolada za jelo i kuvanje	Srbija	Srbija	200g	Plastika	0,0421	5,8700	1,3810	0,6799	85,0100	<RL
2	Čokolada za jelo i kuvanje	Čokolada za jelo i kuvanje	Hrvatska	Hrvatska	100g	Metalna folija	0,0450	12,6600	3,3010	0,7616	43,9800	<RL
3	Čokolada	Čokolada za jelo i kuvanje	Hrvatska	Hrvatska	100g	Metalna folija	0,0331	7,7190	1,9870	0,3981	24,5400	<RL
4	Čokolada za jelo i kuvanje	Čokolada za jelo i kuvanje	Srbija	Srbija	100g	Metalna folija	0,1291	7,5350	3,4840	3,9400	177,4000	0,1305
5	Čokolada za jelo i kuvanje	Čokolada za jelo i kuvanje	Srbija	Srbija	200g	Metalna folija	0,0546	8,1530	2,4370	0,0423	143,5000	<RL
6	Čokolada za jelo i kuvanje	Čokolada za jelo i kuvanje	Srbija	Srbija	100g	Plastika	0,0608	5,4270	1,8470	0,8364	133,8000	<RL
7	Čokolada za jelo i kuvanje	Čokolada za jelo i kuvanje	Srbija	Srbija	100g	Metalna folija	0,0337	9,4040	2,7030	<RL	41,3500	0,3430

## 5. ČOKOLADA

R.Br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Čokolada sa 75% kakao delova	Čokolada	Srbija	Srbija	75g	Metalna folija	0,0494	15,3000	3,5630	<RL	71,0400	<RL
2	Mlečna čokolada	Čokolada	Srbija	Srbija	100g	Metalna folija	0,0274	4,2700	0,9216	0,3595	27,7100	<RL
3	Crna čokolada	Čokolada	Srbija	Srbija	90g	Metalna folija	0,1479	15,4800	4,5700	0,0820	470,2000	0,1078
4	Čokolada sa 70% kakao delova	Čokolada	Srbija	Srbija	85g	Plastika	0,0371	12,9900	2,8470	0,0843	62,7300	<RL
5	Čokolada sa 70% kakao delova	Čokolada	Srbija	Srbija	100g	Plastika	0,1251	12,0200	2,9920	0,3037	261,9000	0,0190
6	Čokolada	Čokolada	Španija	Španija	200g	Metalna folija	0,0452	11,2600	2,2780	<RL	885,0000	<RL
7	Crna čokolada sa 54% kakaosa bez dodatog šećera sa zaslađivačem	Čokolada	Belgija	Belgija	100g	Metalna folija	0,0414	11,2200	2,9800	0,1772	85,1900	0,1468
8	Crna čokolada sa 70% kakao sadržaja	Čokolada	Srbija	Srbija	100g	Plastika	0,1099	11,6400	3,6830	0,6388	223,7000	<RL
9	Čokolada sa povećanim sadržajem kakao delova	Čokolada	Nemačka	Švajcarska	100g	Metalna folija	1,1220	18,8000	2,8730	17,9900	138,6000	<RL
10	Čokolada sa povećanim sadržajem kakao delova	Čokolada	Nemačka	Francuska	100g	Metalna folija	0,1981	18,4700	3,5720	0,0827	53,9600	<RL
11	Vrhunska organska bitter čokolada	Čokolada	Slovenija	Nemačka	100g	Metalna folija	0,1491	15,2800	5,1290	0,1134	82,4200	<RL
12	Čokolada	Čokolada	Hrvatska	Hrvatska	80g	Metalna folija	0,0289	13,7700	2,5600	0,0866	71,9500	<RL
13	Čokolada sa aromom mint	Čokolada	Srbija	Srbija	90g	Metalna folija	0,0566	14,2200	3,1710	0,2244	144,7000	0,0510



## 6. ČOKOLADNI DESERTI I PRALINE

R.Br	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedin. proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Desert od mlečne i bele čokolade punjen lešnik kremom	Čokoladni deserti i praline	Makedonija	Makedonija	200g	Plastificirana metalna folija	0,0073	2,3970	0,5558	1,3680	8,2440	0,0023
2	Čokoladni desert sa nugatom, karamelom i prženim kikirikijem	Čokoladni deserti i praline	Poljska	Poljska	75g	Plastika	0,0123	2,8120	0,7495	0,0154	4,8250	0,0145
3	Čokoladni desert sa penastim krem punjenjem	Čokoladni deserti i praline	Poljska	Poljska	21,5g	Plastika	0,0050	1,0080	0,2762	0,0312	5,4260	0,0204
4	Mlečne čokoladne praline sa alpskim mlekom punjene sa kakaom kremom	Čokoladni deserti i praline	Bugarska	Bugarska	42g	Plastika	0,0118	3,8560	0,8189	0,0484	12,0500	0,1958
5	Čokoladom preliveni desert	Čokoladni deserti i praline	Srbija	Srbija	30g	Plastificirana metalna folija	0,0149	2,5970	0,8760	0,0067	6,4170	< RL
6	Mešavina čokoladnih deserata punjenih filom: lešnik, kokos, sa ukusom banane, sa ukusom jagode	Čokoladni deserti i praline	Srbija	Srbija	160g	Plastika	0,0105	2,5870	0,4168	1,3480	2,6310	0,0528
7	Čokoladom preliveni desert	Čokoladni deserti i praline	Srbija	Srbija	30g	Plastificirana metalna folija	0,0124	1,5020	0,5632	0,0706	3,0710	< RL
8	Kokos desert preliven mlečnom čokoladom	Čokoladni deserti i praline	Turska	Turska	32g	Plastika	0,0061	3,0020	0,4582	0,3941	8,3880	0,0264
9	Čokoladni desert punjen nugatom i karamelom	Čokoladni deserti i praline	Poljska	Poljska	47g	Plastika	0,0139	1,1240	1,9880	0,7594	6,5780	< RL
10	Čokoladne praline sa belgijskom mlečnom čokoladom i lešnik kremom	Čokoladni deserti i praline	Srbija	Srbija	120g	Plastika	0,0212	2,8530	0,7328	0,0750	7,3290	0,0069
11	Čokoladni desert sa višnjom u alkoholu	Čokoladni deserti i praline	Srbija	Srbija	128g	Plastificirana metalna folija	0,0274	8,4420	1,9850	0,2831	52,9300	0,0748
12	Čokoladni desert	Čokoladni deserti i praline	Nemačka	Švajcarska	37g	Metalna folija	0,0223	1,9820	0,4068	0,2285	6,4220	0,1997
13	Čokoladni desert sa fondanom sredinom	Čokoladni deserti i praline	Makedonija	Makedonija	200g	Plastika	0,1000	2,0620	0,5485	0,2616	4,7240	0,1529

14	Mešavina draže bombona sa čokoladnim prelivom i alkoholnim punjenjem	Čokoladni deserti i praline	Srbija	Srbija	180g	Plastika	0,0257	6,8170	1,4190	0,2390	12,7200	0,0382
15	Čokoladni desert sa lešnikom i cerealijskim	Čokoladni deserti i praline	Srbija	Srbija	120g	Plastika	0,0251	3,3830	0,7372	0,2423	282,1000	0,3690
16	Čokoladni desert	Čokoladni deserti i praline	Nemačka	Nemačka	200g	Plastika	0,0185	2,7570	0,4897	0,0789	37,2000	0,1147

## 7. KAKAO KREM PROIZVOD

R.Br.	Deklarisani naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Kakao proizvod za prelivanje	Kakao krem proizvod	Srbija	Srbija	100g	Plastificirana metalna folija	0,0319	3,2230	0,7658	0,0723	138,0000	< RL
2	Mlečna kakao krem tabla	Kakao krem proizvod	Srbija	Srbija	100g	Metalna folija obložena papirom	0,0120	2,2530	0,7746	0,0248	169,1000	0,2584
3	Čoko krem sa dodatkom lešnika	Kakao krem proizvod	Srbija	Srbija	350g	Plastika	0,0389	3,0350	0,7347	0,0590	180,6000	0,0577
4	Kakao krem proizvod	Kakao krem proizvod	Makedonija	Makedonija	100g	Metalna folija	0,0134	3,8240	0,9378	< RL	107,2000	0,1069
5	Kakao krem tabla mlečna sa suvim groždem i lešnikom	Kakao krem proizvod	Mađarska	Mađarska	100g	Metalna folija	0,0217	2,9180	1,0830	0,0497	259,9000	0,2119
6	Kakao krem proizvod	Kakao krem proizvod	Srbija	Srbija	100g	Plastika	0,0740	5,5090	2,2100	0,1733	1855,0000	1,2870
7	Kakao krem tabla za jelo i kuvanje	Kakao krem proizvod	Srbija	Srbija	100g	Metalna folija	0,0598	5,9590	2,0990	0,2980	505,7000	< RL
8	Mlečna kakao krem tabla	Kakao krem proizvod	Srbija	Srbija	100g	Metalna folija	0,0129	2,6770	0,9169	0,0742	216,4000	0,2282
9	Mlečna kakao krem tabla	Kakao krem proizvod	Mađarska	Mađarska	100g	Metalna folija	0,0189	3,7370	1,0000	0,0131	157,4000	0,0597
10	Mlečna kakao krem tabla	Kakao krem proizvod	Srbija	Srbija	100g	Metalna folija	0,0160	12,3700	1,0920	0,2221	224,2000	0,4350

**8. KAKAO KREM PROIZVOD SA DODACIMA**

R.Br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Kakao krem proizvod sa lešnicima	Kakao krem proizvod sa dodacima	Makedonija	Makedonija	100g	Metalna folija	0,0187	4,4790	1,0680	0,0630	24,9000	<RL

**9. KAKAO PRAH**

R.Br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Kakao prah sa redukovanim sadržajem kakao maslaca	Kakao prah	Srbija	Gana	100g	Plastika	0,2341	24,5200	7,1070	2,2030	665,8000	<RL
2	Kakao prah sa redukovanim sadržajem masti	Kakao prah	Bugarska	Bugarska	100g	Plastificirana metalna folija	0,2554	33,8100	8,4610	0,8507	486,0000	<RL
3	Kakao prah sa redukovanim sadržajem masti	Kakao prah	Srbija	Gana	100g	Plastika	0,1201	43,0300	7,9980	0,1976	101,2000	0,0123
4	Kakao prah sa redukovanim sadržajem kakao maslaca	Kakao prah	Srbija	Španija	80g	Plastificirana metalna folija	0,5644	29,3700	9,6840	0,3564	225,0000	<RL
5	Kakao prah sa redukovanim procentom masnoće	Kakao prah	Srbija	Gana	80g	Papir	0,0956	28,4500	6,0630	0,6076	408,3000	0,3558
6	Kakao prah sa redukovanim sadržajem masti	Kakao prah	Srbija	Gana	100g	Plastika	0,3218	20,6100	5,7100	0,6439	579,9000	<RL
7	Kakao prah	Kakao prah	Srbija	Gana	100g	Plastika	0,2520	24,2700	7,2120	2,8810	2.322,0000	<RL
8	Kakao u prahu sa redukovanim sadržajem masti	Kakao prah	Srbija	Gana	90g	Plastificirana metalna folija	0,1131	33,0700	6,9790	0,3287	369,6000	<RL
9	Kakao u prahu masni	Kakao prah	Srbija	Gana	100g	Plastika	0,2231	20,2600	7,0510	0,5794	815,3000	<RL

**10. KREM PROIZVOD**

R.Br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Krem proizvod sa dodatkom mleka za jelo i kuvanje	Krem proizvod	Srbija	Srbija	100g	Plastika	0,0113	0,5509	0,2090	0,0661	3,9700	<RL

## 11. MEŠAVINA KREM PROIZVODA

R.Br.	Deklarisani naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Mešavina mlečnog i kakao krem proizvoda	Mešavina kreme	Srbija	Srbija	50g	Staklo i plastika (poklopac)	0,0142	2,7180	0,5493	0,0038	15,5300	<RL
2	Mešavina mlečnog i kakao krem proizvoda	Mešavina kreme	Srbija	Srbija	25g	Staklo i plastika (poklopac)	0,0288	1,9840	0,6524	<RL	17,9500	<RL
3	Lešnik-kakao krem proizvod	Mešavina kreme	Poljska	Poljska	200g	Staklo i plastika (poklopac)	0,0160	4,8760	0,8818	<RL	34,5400	<RL
4	Mešavina lešnik krema i mlečnog krem-proizvoda	Mešavina kreme	Srbija	Srbija	100g	Plastika i metalna folija (poklopac)	0,0077	2,3780	0,5667	<RL	22,0900	<RL
5	Mešavina mlečnog i kakao krem proizvoda	Mešavina kreme	Srbija	Srbija	450g	Plastika	0,0074	1,9120	0,4645	<RL	31,6600	<RL
6	Mešavina mlečnog i kakao krem proizvoda sa lešnikom	Mešavina kreme	Rumunija	Rumunija	200g	Plastika i metalna folija (poklopac)	0,0025	1,3810	0,3192	0,0359	22,5100	<RL
7	Mešavina mlečnog i kakao krem proizvoda	Mešavina kreme	Hrvatska	Hrvatska	100g	Plastika i metalna folija (poklopac)	0,0042	1,9200	0,3794	<RL	43,4900	<RL
8	Mešavina kakao i mlečnog krem proizvoda	Mešavina kreme	Srbija	Srbija	100g	Plastika	0,0171	2,0870	0,8329	0,1026	207,1000	<RL
9	Mešavina kakao i mlečnog krem proizvoda	Mešavina kreme	Srbija	Srbija	100g	Plastika i metalna folija (poklopac)	0,0109	1,3100	0,3937	<RL	86,7800	<RL
10	Mešavina mlečnog i lešnik krem proizvoda sa dodatkom badema, sa čokoladom	Mešavina kreme	Srbija	Srbija	400g	Plastificirana metalna folija	0,0113	3,7010	0,7672	0,0090	13,1100	<RL

**12. MLEČNA ČOKOLADA**

R.Br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Mlečna čokolada sa alpskim mlekom	Mlečna čokolada	Bugarska	Austrija	100g	Plastika	0,0125	3,3000	0,6267	< RL	14,9800	< RL
2	Mlečna čokolada	Mlečna čokolada	Makedonija	Makedonija	100g	Metalna folija	0,0134	5,8330	1,3440	0,0793	75,9100	< RL
3	Mlečna čokolada	Mlečna čokolada	Hrvatska	Hrvatska	80g	Metalna folija	0,0162	6,0460	0,9279	0,1135	49,9200	0,0562
4	Mlečna čokolada	Mlečna čokolada	Srbija	Srbija	100g	Plastika	0,0282	5,8500	1,1430	0,1160	59,7100	< RL
5	Mlečna čokolada sa visokom sadržajem mleka	Mlečna čokolada	Srbija	Srbija	90g	Plastika	0,0387	4,7670	1,0670	0,2018	197,9000	0,0610
6	Mlečna čokolada sa visokim sadržajem mleka	Mlečna čokolada	Srbija	Srbija	30g	Plastificirana metalna folija	0,1888	5,0630	1,1170	4,8840	88,7200	< RL
7	Mlečna čokolada sa visokim sadržajem mleka	Mlečna čokolada	Srbija	Srbija	15g	Plastika	0,0381	3,4580	1,2840	0,5088	30,9000	0,1214
8	Mlečna čokolada	Mlečna čokolada	Nemačka	Nemačka	100g	Metalna folija	0,0126	3,3730	0,9207	0,1888	31,0100	0,0620
9	Mlečna čokolada	Mlečna čokolada	Nemačka	Poljska	100g	Metalna folija	0,0167	5,7580	1,6310	0,2843	47,0300	0,5325
10	Mlečna čokolada	Mlečna čokolada	Srbija	Srbija	100g	Plastika	0,0263	4,3650	1,3120	0,0625	43,0900	< RL
11	Mlečna čokolada	Mlečna čokolada	Hrvatska	Hrvatska	75g	Metalna folija	0,0214	3,7180	0,9421	0,3276	1,1120	< RL
12	Mlečna čokolada sa fruktozom	Mlečna čokolada	Nemačka	Nemačka	100g	Metalna folija	0,0198	5,1760	1,3760	0,2153	45,5000	0,2465

**13. MLEČNA ČOKOLADA SA ĐANDUJOM**

R.Br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Mlečna čokolada Gianduja	Mlečna čokolada đanduja	Srbija	Srbija	100g	Plastika	0,0218	4,9080	0,8786	0,1168	17,8700	< RL

**14. MLEČNA ČOKOLADA SA DODACIMA**

R.Br.	Deklarisan naziv	Grupa proizvoda	Zemlja proizvo	Zemlja porekla	Masa jedinice	Vrsta ambalaž	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)

	proizvoda		dnje (uvoza)		proizvoda	e	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Mlečna čokolada sa lešnicima	Mlečna čokolada sa dodacima	Belgija	Belgija	100g	Metalna folija	0,2611	6,4770	1,3350	14,3600	25,3000	<RL
2	Mlečna čokolada sa grožđicama i lešnicima	Mlečna čokolada sa dodacima	Nemačka	Nemačka	100g	Plastika	0,0011	0,1821	0,0316	0,0011	48,1400	0,1310
3	Mlečna čokolada sa lešnicima	Mlečna čokolada sa dodacima	Srbija	Srbija	100g	Plastika	0,0018	0,2668	0,0466	0,0093	80,4700	< RL
4	Mlečna čokolada sa pop rocks	Mlečna čokolada sa dodacima	Hrvatska	Hrvatska	80g	Metalna folija	0,0221	4,5560	1,1290	0,1299	18,4200	< RL
5	Mlečna čokolada sa bademima, lešnicima i suvim grožđem	Mlečna čokolada sa dodacima	Hrvatska	Španija	200g	Metalna folija	0,0116	3,9150	0,6254	0,0007	16,0700	<RL
6	Mlečna čokolada sa alpskim mlekrom, suvim grožđem i lešnicima	Mlečna čokolada sa dodacima	Austrija	Bugarska	100g	Plastika	0,0054	3,2380	0,4908	<RL	3,2060	<RL
7	Mlečna čokolada sa alpskim mlekrom i keksom	Mlečna čokolada sa dodacima	Poljska	Poljska	80g	Plastika	0,0128	3,4190	0,5992	<RL	1,6090	<RL
8	Mlečna čokolada sa alpskim mlekrom i celim lešnicima	Mlečna čokolada sa dodacima	Austrija	Bugarska	100g	Plastika	0,0134	7,0120	1,0620	<RL	14,9400	<RL
9	Mlečna čokolada sa krispijem od žitarica	Mlečna čokolada sa dodacima	Hrvatska	Italija	100g	Metalna folija	0,0206	2,7090	0,5340	<RL	20,6200	<RL
10	Mlečna čokolada sa lešnicima	Mlečna čokolada sa dodacima	Hrvatska	Hrvatska	75g	Metalna folija	0,0138	5,8960	0,9009	0,0180	1,6660	< RL
11	Švajcarska mlečna čokolada sa nugatom od badema sa medom	Mlečna čokolada sa dodacima	Austrija	Švajcarska	100g	Metalna folija	0,0168	4,2180	0,8581	0,3147	251,8000	< RL
12	Mlečna čokolada sa bademima	Mlečna čokolada sa dodacima	Hrvatska	Španija	200g	Metalna folija	0,0418	3,3900	0,6646	0,4384	25,1200	< RL
13	Mlečna čokolada sa lešnicima	Mlečna čokolada sa dodacima	Nemačka	Poljska	100g	Metalna folija	0,0163	4,7280	0,9305	0,3957	20,1300	< RL
14	Mlečna čokolada sa alpskim mlekrom i ekspanziranim pirinčem	Mlečna čokolada sa dodacima	Poljska	Poljska	80g	Plastika	0,0156	3,4740	0,6834	0,3423	6,2550	<RL
15	Mlečna čokolada sa alpskim mlekrom sa krokantom od badema	Mlečna čokolada sa dodacima	Austrija	Nemačka	100g	Plastika	0,0164	3,2330	0,7114	0,0958	13,8300	< RL

## 15. MLEČNA ČOKOLADA SA VISOKIM SADRŽAJEM MLEKA

R.Br.	Deklaracioni naziv	Grupa proizvod	Zemlja proizvodnj	Zemlja porekl	Masa jedinice	Vrsta ambalaž	REZULTATI
-------	--------------------	----------------	-------------------	---------------	---------------	---------------	-----------

	proizvoda	a	e (uvoza)	a	proizvod a	e	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Mlečna čokolada sa visokim sadržajem mleka	Mlečna čokolada sa visokim sadržajem mleka	Srbija	Srbija	90g	Metalna folija	0,0149	2,5470	0,5430	0,0023	10,7500	<RL

## 16. PROIZVOD SLIČAN ČOKOLADI

R.Br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Proizvod sličan čokoladi	Proizvod čokoladi	Srbija	Srbija	100g	Plastika	0,0206	6,1210	1,8980	0,1138	189,5000	0,4234
2	Proizvod sličan mlečnoj čokoladi	Proizvod čokoladi	Turska	Turska	50g	Metalna folija	0,0115	1,9960	0,3933	0,0186	19,0500	<RL

## 17. PROIZVOD SLIČAN ČOKOLADNIM DESERTIMA I PRALINAMA

R.Br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Desert sa fondanom preliven kakao prelivom	Proizvod sličan čokoladnim desertima i pralinama	Srbija	Srbija	220g	Plastika	0,0481	6,5740	2,8310	0,3628	144,5000	0,3796
2	Praline od fine crne čokolade sa lešnikom i celim lešnikom	Proizvod sličan čokoladnim desertima i pralinama	Italija	Italija	153g	Plastika	0,0483	6,8930	2,8240	0,2511	205,6000	0,3641
3	Čokolado m preliveni fondan desert a ukusom šumskog voća	Proizvod sličan čokoladnim desertima i pralinama	Srbija	Srbija	250g	Plastika	0,0238	7,5880	1,8570	0,0545	17,9200	0,0525
4	Proizvod sličan čokoladi - mešavina deserta	Proizvod sličan čokoladnim desertima i pralinama	Mađarska	Mađarska	120g	Plastika	0,0425	4,1540	1,2050	0,2598	52,0600	0,0305
5	Proizvod sličan čokoladnom desertu sa jagodom	Proizvod sličan čokoladnim desertima i pralinama	Srbija	Srbija	250g	Plastika	0,0170	5,3670	1,4820	1,4820	45,9900	0,0996
6	Proizvod sličan čokoladnom desertu punjen lešnikom i kremom	Proizvod sličan čokoladnim desertima i pralinama	Turska	Turska	300g	Plastificirana metalna folija	0,0180	3,1160	0,5751	0,2488	32,5300	0,0477

## 18. PROIZVOD SLIČAN ČOKOLADNOM SA DODACIMA

R.Br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Proizvod sličan	Proizvod sličan	Makedonija	Makedonija	90g	Plastika	0,0254	2,9450	0,9096	0,1079	49,6900	0,2081

čokoladno m proizvodu sa dodatkom riže	čokoladno m proizvodu sa dodacima											
---	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

### 19. PROIZVOD SLIČAN PUNJENOJ ČOKOLADI

R.Br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Proizvod sličan punjenoj čokoladi sa ukusom kokosa	Proizvod sličan punjenoj čokoladi	Makedonija	Makedonija	90g	Plastika	0,0367	3,8760	1,1370	1,4650	15,6600	0,1840
2	Proizvod sličan punjenoj čokoladi sa ukusom lešnika	Proizvod sličan punjenoj čokoladi	Makedonija	Makedonija	90g	Plastika	0,0136	2,7380	1,1280	0,1084	54,8800	0,0840

### 20. PUNJENA ČOKOLADA

R.Br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Mlečna čokolada sa alpskim mlekom i lešnikovom pastom	Punjena čokolada	Bugarska	Austrija	100g	Plastika	0,0072	3,5110	0,8504	0,0411	< RL	< RL
2	Mlečna čokolada sa mlečnim punjenjem i dodatkom komadića bombona	Punjena čokolada	Srbija	Srbija	30g	Plastika	0,0208	2,2930	0,6345	0,0127	67,9600	< RL
3	Mlečna čokolada punjena mlečnim kremom	Punjena čokolada	Makedonija	Makedonija	30g	Plastificirana metalna folija	0,0072	1,5520	0,4055	< RL	34,6400	< RL
4	Punjena mlečna čokolada sa mlečnim kremom	Punjena čokolada	Srbija	Srbija	100g	Metalna folija	0,0095	1,6620	0,4311	0,0105	< RL	< RL
5	Mlečna čokolada sa mlečnim punjenjem	Punjena čokolada	Nemačka	Nemačka	21g	Metalna folija obložena papirom	0,0180	0,9730	0,4994	0,0492	< RL	< RL
6	Bela čokolada sa mlečnim punjenjem i dodatkom drobljenog keksa - plazmom	Punjena čokolada	Srbija	Srbija	27g	Plastika	0,0054	0,2636	0,0893	0,0173	48,8500	< RL
7	Punjena mlečna čokolada sa nugat kremom	Punjena čokolada	Srbija	Srbija	27,5g	Plastificirana metalna folija	0,0083	3,5100	0,6352	0,0382	< RL	< RL
8	Mlečna čokolada sa jagoda punjenjem	Punjena čokolada	Srbija	Srbija	30g	Plastika	0,0161	1,3000	0,4131	0,0371	< RL	< RL
9	Mlečna čokolada sa mlečnim	Punjena čokolada	Rusija	Rusija	50g	Metalna folija	0,0098	0,8290	0,2076	< RL	< RL	< RL



	punjenjem											
10	Mlečna čokolada sa mlečnim punjenjem i dodatkom drobljenog keksa - plazmom	Punjena čokolada	Srbija	Srbija	27g	Plastika	0,0188	1,4220	0,3884	0,0253	37,1300	< RL
11	Mlečna čokolada punjena lešnik kremom	Punjena čokolada	Makedonija	Makedonija	30g	Plastificirana metalna folija	0,0100	3,4210	0,7269	0,5910	6,4200	< RL
12	Mlečna čokolada punjena čokoladnim kremom i komadićima pirinča	Punjena čokolada	Nemačka	Nemačka	250g	Plastika	0,0059	2,7700	0,5771	0,0517	8,2840	< RL
13	Mlečna punjena čokolada sa mlečnim krem punjenjem	Punjena čokolada	Hrvatska	Hrvatska	100g	Metalna folija	0,0047	2,0710	0,3909	0,0370	1,6840	< RL
14	Mlečna čokolada sa nugat punjenjem	Punjena čokolada	Nemačka	Nemačka	100g	Plastika	0,0156	4,4220	0,8431	0,0082	10,3600	< RL
15	Organska bitter čokolada punjena pepermintom	Punjena čokolada	Nemačka	Nemačka	100g	Metalna folija	0,0767	5,6430	1,8230	0,0578	15,6300	< RL
16	Punjena mlečna čokolada sa alpskim mlekom sa kakaom kremom	Punjena čokolada	Nemačka	Nemačka	100g	Plastika	0,0141	5,5780	1,1760	< RL	12,0100	< RL
17	Punjena mlečna čokolada sa alpskim mlekom punjena kremom od pavlake	Punjena čokolada	Nemačka	Nemačka	100g	Plastika	0,0066	2,2220	0,4610	< RL	4,0600	< RL
18	Mlečna čokolada punjena kafa kremom	Punjena čokolada	Nemačka	Nemačka	100g	Plastika	0,0144	2,8420	0,5196	0,0145	10,9700	< RL
19	Mlečna čokolada punjena kremom sa komadićima lešnika	Punjena čokolada	Nemačka	Nemačka	100g	Plastika	0,0114	2,8690	0,0687	0,0130	8,2240	< RL
20	Mlečna čokolada punjena pralina kremom	Punjena čokolada	Nemačka	Nemačka	100g	Plastika	0,0050	1,8380	0,3686	0,0216	4,7000	< RL

## 21. PUNJENI KREM PROIZVOD

R.Br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvođačke (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Krem proizvod	Punjeni krem proizvod	Srbija	Srbija	190g	Plastika	0,0230	7,5850	0,5343	1,1640	90,8300	< RL

**22. ZASLAĐENA KAKAO MEŠAVINA**

R.Br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Instant mešavina za zaslađeni kakao napitak	Zaslađena kakao mešavina	Nemačka	Nemačka	400g	Plastika	0,0279	10,2400	1,9310	<RL	<RL	0,1212

**23. ZASLAĐENA KAKAO MEŠAVINA SA REDUKOVANIM SADRŽAJEM MASTI**

R.Br.	Deklarisan naziv proizvoda	Grupa proizvoda	Zemlja proizvodnje (uvoza)	Zemlja porekla	Masa jedinice proizvoda	Vrsta ambalaže	REZULTATI					
							Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Al (mg/kg)	Sn (mg/kg)
1	Zaslađeni kakao u prahu sa mešavinom ukusa, sa redukovanim sadržajem masti obogaćen vitaminima i mineralima	Zaslađena kakao mešavina sa redukovanim sadržajem masti	Mađarska	Mađarska	200g	Plastika	0,0189	8,2850	1,7080	0,0967	100,800	0,0125
2	Kakao napitak sa vitaminima i kalcijumom	Zaslađena kakao mešavina sa redukovanim sadržajem masti	Poljska	Poljska	150g	Plasticirana metalna folija	0,0153	6,7020	1,3290	0,1349	85,6500	0,2057
3	Zaslađena kakao mešavina sa redukovanim sadržajem masti	Zaslađena kakao mešavina sa redukovanim sadržajem masti	Hrvatska	Hrvatska	330g	Plastika i metalna folija (poklopac)	0,0306	11,3100	2,1360	0,0383	57,6500	< RL
4	Instant kakao zaslađena mešavina sa kakaom, sa redukovanim sadržajem masti	Zaslađena kakao mešavina sa redukovanim sadržajem masti	Srbija	Srbija	300g	Plastika i metalna folija (poklopac)	0,0262	9,1030	1,6550	0,0590	144,400	< RL
5	Zaslađeni kakao sa mešavinom ukusa sa redukovanim sadržajem masti i ukusom čokolade, obogaćen vitaminima i mineralima	Zaslađena kakao mešavina sa redukovanim sadržajem masti	Srbija	Srbija	200g	Plasticirana metalna folija	0,0257	7,9260	1,4290	0,0584	226,800	0,1889

**VI LITERATURA**

1. Ahvenainen R. (2003): Novel food packaging techniques, VTTT Biotechnology, Finland.

2. Afoakwa E.O., Paterson A., Fowler M. (2008): Effects of particle size distribution and composition on rheological properties of dark chocolate. *European Food Research and Technology*, 226:1259–1268.
3. Alampres C., Datei L., Semeraro Q. (2007): Optimization of processing parameters of a ball mill refiner for chocolate. *J Food Eng* 83 (4), pp. 629-636.
4. Arnold G., Schuldt S., Schneider Y., Frederichs J., Babick F., Werner C., Rohm H. (2013): The impact of lecithin on rheology, sedimentation and particle interactions in oil-based dispersions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 418, 147-156.
5. Ayeni K. E. (2012): Spectrophotometric estimation of levels of Cd and Pb ion concentration in chocolate and respective wrappers in Offa Kwara state, Nigeria, *Journal of Food Science and Technology* 6 (1): 20-24.
6. BS5098:1985: Glossary of terms relating to sensory analysis of food, BSI, London
7. Beckett S. T. (1999): In *Industrial Chocolate Manufacture and Use*, Blackwell, Oxford, UK.
8. Beckett S.T. (2008): *Science of Chocolate*, 2<sup>nd</sup> Edition, RSC Publishing, Cambridge.
9. Betoret E., Betoret N., Vidal D., Fito P. (2011): Functional foods development: Trends and technologies, *Trends in Food Science and Technology*, 22, 498-508.
10. Bolenz S., Holm M, Langkrär C. (2014): Improving particle size distribution and flow properties of milk chocolate produced by ball mill and blending, *European Food Research and Technology*, 238:139–147.
11. Bolenz S., Manske A. (2013): Impact of fat content during grinding on particle size distribution and flow properties of milk chocolate, *European Food Research and Technology*, 236:863–872.
12. Browne, C. A. (1925): Life and Chemical Services of Frederick Accum, *J Chem Ed*, 2, 829 - 851, 1008 – 1035.
13. Bueschelberger, H. G. (2004). Lecithins. pp.18. u: Editor: R.J. Whitehurst, *Emulsifiers in Food Technology*. Northampton, Blackwell.
14. Commission Regulation (EC) No 1881/2006.

15. Conti M.E., Cubadda F. and Carcea M.(2000): Trace metals in soft and durum wheat from Italy. *Food Additives and Contaminants*, 17, 45-53.
16. Charley W. R., Jerome O. N., Jugdeep K. A., Toyin A. A., Kola A., Russell F. (2005): Lead Contamination in Cocoa and Cocoa Products: Isotopic Evidence of Global Contamination, *Environmental Health Perspectives*, 113 (10) 1344-1348.
17. Chudzinska M., Debska A., Baralkiewicz D. (2012): Method validation for determination of 13 elements in honey samples by ICP-MS, *Accreditation and Quality Assurance*, Volume 17, Issue 1, pp 65-73.
18. Dahiya S., Karpe R., Hegde A.G., Sharma R.M. (2005): Lead, cadmium and nickel in chocolates and candies from suburban areas of Mumbai, India, *Journal of Food Composition and Analysis* 18, 517-522.
19. De Graef V., Depypere F., Minnaert M., Dewettinck K. (2011): Chocolate yield stress as measured by oscillatory rheology, *Food Research International*, 44, 2660–2665.
20. Dimick P. S., Davis T. R., (1986): Solidification of Cocoa Butter, *The Manufacturing Confectioner*, June, 123-128.
21. Duyvis Wiener, (2009): Brochures about W95/W100 Ball Mill, [www.duyviswiener.com](http://www.duyviswiener.com)
22. Eder José dos Santos, Amanda Beatriz Herrmann, Vera Lúcia Azzolin Frescura, Bernhard Welz, Adilson José Curtius (2007): Determination of lead in sediments and sewage sludge by on-line hydride-generation axial-view inductively-coupled plasma optical-emission spectrometry using slurry sampling, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Volume 388, Issue 4, pp 863-868.
23. Fišteš A., Rakić D., Pajin B., Dokić Lj., Nikolić I. (2013): The effect of processing parameters on energy consumption of ball mill refiner for chocolate, *Hemijska industrija*, 67 (5) 747–751.
24. Garti N., Yano J. (2001): The roles of emulsifiers in fat crystallization. In *Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems* (Garti N., Sato K., Eds.), Marcel Dekker, New York, pp. 211-250.

25. Güldaş, M., Dagdelen, A. F., & Biricik, G. F. (2008). Determination and comparison of some trace elements in different chocolate types produced in Turkey. *Journal of food, agriculture & environment*.
26. Hanć A., Komorowicz I., Iskra M., Majewski W., Barańkiewicz D. (2011): Application of spectroscopic techniques: ICP-OES, LA-ICP-MS and chemometric methods for studying the relationships between trace elements in clinical samples from patients with atherosclerosis obliterans, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Volume 399, Issue 9, pp 3221-3231.
27. Harrington J., Young D., Essader A., Sumner S., Levine K. (2014): Analysis of Human Serum and Whole Blood for Mineral Content by ICP-MS and ICP-OES: Development of a Mineralomics Method, *Biological Trace Element Research*, Volume 160, Issue 1, pp 132-142.
28. Hiçsönmez Ü., Ereeş F. S., Özdemir C., Özdemir A., Çam S. (2009): Determination of Major and Minor Elements in the *Malva sylvestris* L. from Turkey Using ICP-OES Techniques, *Biological Trace Element Research*, Volume 128, Issue 3, pp 248-257.
29. ISO 11036:1994E Sensory analysis-Methodology- texture profil
30. Jovanović O., Pajin B. (2002): Sensory and instrumental evaluation of physical characteristics of laboratory made chocolate, *Acta Periodica*, 33, 33, 19-27.
31. Jun Tang, Ying Ying, Xiao-Dong Pan, Wei Jiang, Ping-Gu Wu (2014): Elements analysis of infant milk formula by ICP-OES: a comparison of pretreatment methods, *Accreditation and Quality Assurance*, Volume 19, Issue 2, pp 99-103.
32. Kennedy's Confection (2009): The new approach to chocolate processing, Duyvis Wiener
33. Lee C.K., Low K.S. (1985): Determination of Cd, Pb, Cu and As in Raw Cocoa, Semifinished and Finished Chocolate Products, *Pertanika* 8(2), 243-248.
34. Lee W.L., Mc Carthy M.J., Mc Carthy K.L. (2010): Oil Migration in 2-component confectionery systems, *Journal of Food Science*, 75, 1, 83-89.

35. Ilegli, C. V., Bohrer, D., do Nascimento, P. C., de Carvalho, L. M., & Gobo, L. A. (2011). Determination of aluminum, copper and manganese content in chocolate samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a microemulsion technique. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24(3), 465-468.
36. Lončarević I., Pajin B., Petrović J., Zarić D., Sakač M., Torbica A., Lloyd D. M., Omorjan R. (2015): The impact of sunflower and rapeseed lecithin on the rheological properties of spreadable cocoa cream, *Journal of Food Engineering*, Vol.71, pp. 67-77.
37. Lončarević I., Pajin B., Petrović J. (2015): The impact of combined emulsifier on crystallization properties of non trans fat. In: *Emulsifiers: Properties, Functions and Applications*, Adrienne Fitzgerald (Ed.), Nova Science Publishers, New York, in press. ISBN: 978-1-63483-710-1.
38. Lončarević I., Pajin B., Petrović J., Zarić D., Sakač M., Torbica A., Lloyd D. M., Omorjan R. (2016a): The impact of sunflower and rapeseed lecithin on the rheological properties of spreadable cocoa cream, *Journal of Food Engineering*, Vol.71, pp. 67-77.
39. Lončarević I., Pajin B., Sakač M., Zarić D., Rakin M., Petrović J., Torbica A. (2016b): Influence of rapeseed and sesame oil on crystallization and rheological properties of cocoa cream fat phase and quality of final product, *Journal of Texture Studies*, in press.
40. Lončarević I., Pajin B., Petrović J. (2016): Influence of sunflower and rapeseed lecithin on physical properties of fat filling, In: *Rapeseed: Chemical Composition, Production and Health Benefits*, Monica White (Ed.), Nova Science Publishers, New York, in press. ISBN: 978-1-63484-227-3.
41. Lončarević I., Fišteš A., Rakić D., Pajin B., Petrović J., Torbica A., Zarić D. (2016c): Optimization of the ball mill processing parameters in the fat filling production, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, in press.

42. Lucisano M., Casiraghi E., Mariotti M. (2006): Influence of formulation and processing variables on ball mill refining of milk chocolate. *Eur Food Res*, 223,797-802.
43. Manton W.I. (2010): Determination of the provenance of cocoa by soil protolith ages and assessment of antropogenic lead contamination by Pb/Nb lead isotope Ratios, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(2): 713-21.
44. Martins C.A., Cerveira C., Scheffler G.L., Pozebon D., (2015): Metal Determination in Tea, Wheat, and Wheat Flour Using Diluted Nitric Acid, High-Efficiency Nebulizer, and Axially Viewed ICP OES, *Food Analytical Methods*, Volume 8, Issue 7, pp 1652-1660.
45. Mazzeti R. (2009) *Catalogo Generale*, [www.mazzetirenato.it](http://www.mazzetirenato.it)
46. McKenna B.M. and Lyng J.G. (2003): Introduction to food rheology and its measurement, In: *Texture in food, Volume 1: Semi-solid foods*, Edited by Brian M. McKenna, CRC Press, Boca Raton Boston, New York, Washington DC.
47. Mezger T.G. (2002). *The rheology handbook*, Vincentz Verlag, Hannover, Germany.
48. Minifie W.B. (1970): *Chocolate, Cocoa and Confectionery*, J. and A. Churchill, London.
49. Mitić S., Obradović M., Mitić M., Kostić D., Pavlović A., Tošić S., Stojković M. (2012): Elemental Composition of Various Sour Cherry and Table Grape Cultivars Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Method (ICP-OES), *Food Analytical Methods*, Volume 5, Issue 2, pp 279-286.
50. Mounicou S., Szpunar J., Andrey D., Blake C., Lobinski R. (2003): Concentrations and bioavailability of cadmium and lead in cocoa powder and related products, *Food Additives and Contaminants* 20(4): 343-352.
51. Nielson F.H. (1977): Nickel toxicity. In: *Advances in Modern Toxicology, Vol. 2 (Toxicology of Trace Elements)* Hemisphere publishing Corporation, Cambridge, pp 129-146.

52. Ochu J.O., Uzairu A., Kagbu J.A., Gimba C.E., Okunola O.J. (2012): Evaluation of Some Heavy Metals in Imported Chocolate and Candies Sold in Nigeria, *Journal of Food Research*, Vol. 1, No. 3, 169-177.
53. Pajin B. (2009): *Praktikum iz tehnologije konditorskih proizvoda*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Srbija.
54. Pajin B. Dokić Lj. Zarić D. Šoronja-Simović D. Lončarević I. Nikolić I. (2013): Crystallization and rheological properties of soya milk chocolate produced in a ball mill, *Journal of Food Engineering*, 114, 70-74.
55. Pajin B. (2014): *Tehnologija čokolade i kakao proizvoda*, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu.
56. Pedersen G.A., Mortensen G.K., Larsen E.H. (1994): Beverages as a source of toxic trace element intake, *Food Additives and Contaminants* 11 (3): 351-63.
57. Petković M. (2012): Uticaj procesnih parametara proizvodnje na fizičke osobine, toplotna svojstva i kvalitet mazivog krem proizvoda sa maltitolom, *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Srbija.
58. Petković M., Pajin B., Tomić J., Torbica A., Šereš Z., Zarić D., Šoronja Simović D. (2012): Teksturalna i senzorna svojstva krem proizvoda sa saharozom i maltitolom, *Hemijska Industrija*, 66(3), 385–394.
59. Petković M., Pajin B., Tomić J. (2013): Effects of Temperature and Mixer Speed Rotation on Rheological Properties of Spreads with Maltitol, *Journal of Food Process Engineering*, 36 (5), 634-644.
60. Petković M., Šereš Z., Pajin B., Banjac B. (2014): Thermal decomposition of maltitol spreads, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117 (1), 277-284.
61. Pollmann D., Broekaert J. A. C., Leis F., Tschöpel P., Tölg G. (1993): Determination of boron in biological tissues by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Volume 346, Issue 4, pp 441-445.
62. Popov-Raljić J., Laličić-Petronijević J., Dimić E., Popov V., Vujasinović V., Blešić I., Portić M. (2013): Change of sensory characteristics and some quality parameters



- of milk and cocoa spreads during storage up to 180 days, *Hemijska industrija* vol. 67 br. 5, str. 781-793.
63. Popov-Raljić J., Laličić-Petronijević J. (2009a): Sensory properties and colour measurements of dietary chocolate for up to 360 days, *Sensors*, 9, (3), 1996-2016.
64. Pravilnik o maksimalno dozvoljenim količinama ostataka sredstava za zaštitu bilja u hrani i hrani za životinje i o hrani i hrani za životinje za koju se utvrđuju maksimalno dozvoljene količine ostataka sredstava za zaštitu bilja – Službeni glasnik RS br. 25/2010 i 28/2011).
65. Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani Službeno glasilo br. NN 154/08 i NN 78/11, Republika Hrvatska.
66. Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za kakao-proizvode, čokoladne proizvode, proizvode slične čokoladnim i krem-proizvode (Pravilnik je objavljen u Službenom listu SCG, br. 1/05).
67. Prugarova A., Kovac M. (1987): Pb and Cd content in cocoa beans, *Die Nahrung*, volume 31, ( 5-6), 635-644.
68. Radovanović R., Popov-Raljić J., (2000/2001): Senzorna analiza prhrambenih proizvoda, Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu
69. Rankin C.W., Nriagu J. O., Aggarwal J. K., Arowolo T. A., Adebayo K., Flegal, A. R. (2005): Lead Contamination in Cocoa and Cocoa Products: Isotopic Evidence of Global Contamination, *Environmental Health Perspectives*, 113 (10) 1344-1348.
70. Reddy S. Y., Full N., Dimick P. S., Ziegler G. R. (1996): Tempering Method for Chocolate Containing Milk-Fat Fractions, *Journal of American Oil Chemists Society*, 73,6, 723-727.
71. Rector D. (2000): Chocolate-Controlling the flow: Benefits of polyglycerol polyricinoleic acid. *Manufacturing Confectioner*, 80(5): 63-70.
72. Rehman, S., & Husnain, S. M. (2012). Assessment of trace metal contents in chocolate samples by Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Trace Element Analysis*, 1(1), 1-11.

73. Rousset P., Sellapan P., Daoud P. (2002): Effect of emulsifiers on surface properties of sucrose by inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography*, 969, 97-101.
74. Santos W., Silva E., Fernandes M., Araujo, R., Costa A., Vale M. And Ferreira S. (2005): Determination of copper in powdered chocolate samples by slurry-sampling flame atomic-absorption spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 382, 1099-1102.
75. Schantz B. and Rohm H. (2005): Influence of lecithin-PGPR blends on the rheological properties of chocolate, *LWT - food Science and Technology*, 38, 41-45.
76. Sokmen A. & Gunes G. (2006): Influence of some bulk sweeteners on rheological properties of chocolate, *LWT - food Science and Technology*, 39, 1053–1058.
77. Stojanović Z. and Marković S. (2012): Determination of particle size distributions by laser diffraction, *Technics– New Materials*, 21, 11-20.
78. Švarc-Gajić J., Stojanović Z., Pajin B., Vasiljević I., Suturović Z., Kravić S., Lončarević I. (2011): Chocolate contamination by lead during technological process, 2<sup>th</sup> CEFSEF, Faculty of Technology, University of Novi Sad.
79. Velimirović D. (2013): Optimizacija, validacija i primena icp-oes metoda određivanja sadržaja metala u realnim uzorcima, doktorska disertacija, Prirodno matematički fakultet Niš.
80. World Trade Organization. Sanitary and phytosanitary measures: Formal meeting 2012 [http://www.wto.org/english/news\\_e/news12\\_e/sps\\_10jul12\\_e.htm](http://www.wto.org/english/news_e/news12_e/sps_10jul12_e.htm)
81. Whitehurs, R.J. (2004): Emulsifiers in food technology, Blackwell Publishing Ltd, Oxford OX4 2DQ, UK.
82. Zarić D. (2011): Optimizacija parametara proizvodnje čokolade sa sojinim mlekom u kugličnom mlinu, doktorska disertacija, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu.

83. Zarić D., Bulatović M., Rakin M., Krunić T., Lončarević I., Pajin B. (2016): Functional, rheological and sensory properties of probiotic milk chocolate produced in a ball mill, RSC Advances, DOI: 10.1039/C5RA21363K.
84. Bian Q.Z., Jacob P., Berndt H., Niemax K. (2005): Online flow digestion of biological and environmental samples for inductively coupled plasma–optical emission spectroscopy (ICP–OES), *Analytica Chimica Acta*, Volume 538, Issues 1–2, Pages 323–329.
85. Xiao-Dong Pan, Jun Tang, Qing Chen, Ping-Gu Wu, Jian-Long Han (2013): Evaluation of direct sampling method for trace elements analysis in Chinese rice wine by ICP–OES, *European Food Research and Technology*, Volume 236, Issue 3, pp 531-535.