

Suklaan kemiaa

Outi Haatainen

Kandidaatin tutkielma

Kemian Opettajankoulutusyksikkö

Kemian laitos

Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta

Helsingin yliopisto

14.3.2014

Työn ohjaajat:

prof. Maija Aksela

prof. Anu Hopia

Sisällys

SISÄLLYS.....	I
LYHENNELUETTELO	II
1. JOHDANTO	1
2. YLEISTÄ SUKLAASTA	2
2.1 MÄÄRITELMÄ	2
2.2 KOOSTUMUS	3
2.2.1 Kemiallinen koostumus.....	5
2.3 RAVINTOSISÄLTÖ	5
3. SUKLAAN PÄÄRAAKA-AINE: KAKAO	7
3.1 YLEISTÄ KAKAOPUUSTA	7
3.2 VIILJELY	8
3.3 KOOSTUMUS	9
3.4 KÄSITTELY	9
4. SUKLAAN RASVA: KAKAOVOI	11
4.1 YLEISTÄ RASVAHAPOISTA.....	12
4.2 OMINAISUUDET	13
4.2.1 Rasvahappokoostumus	13
4.2.2 Triglyseridikoostumus.....	14
4.2.3 Kiinteän rasvan indeksi.....	15
4.3 RAKENNE.....	16
4.3.1 Polymorfisuus	16
4.3.2 kiteytyminen	17
5. SUKLAAN VALMISTUS.....	18
5.1 PAAHTAMINEN	19
5.1.1 Maillardin reaktio.....	19
5.2 KAKAOVAIN JA -JAUHEEN VALMISTUS	20
5.3 SUKLAAMASSAN VALMISTUS	21
5.4 TEMPEROINTI	22
6. YHTEENVETO	24
LÄHTEET	26

Lyhenneluettelo

NMR =	ydinmagneettinen resonanssi (lyhenne sanoista <i>nuclear magnetic resonance</i>)
O =	oleiinihappo
P =	palmitiinihappo
St =	steariinihappo
D =	triglysedirien tuplapakkaantunut kiderakenne (lyhenne sanasta <i>double</i>)
T =	triglysedirien triplapakkantunut kiderakenne (lyhenne sanasta <i>triple</i>)
T =	tyydyttynyt rasvahappo
TOT =	triglyseridi, jossa glyserolin keskimäinen happiatomi on esteröitynyt oleiinihapon kanssa ja muut hapet tyydyttyneen rasvahapon kanssa
TTT =	kolmesta tyydyttyneestä rasvahaposta koostuva triglyseridi

1. Johdanto

Suklaan historia suussa sulavaksi kiinteäksi kaakaosta tehdyksi herkuksi, jollaisena sen nykyään tunnemme, alkaa noin 3500 vuotta sitten. Sanan kaakao etymologian perusteella on todennäköistä, että Mesoamerikan alueella asuneet Olmeekit (1500-400 Ekr) olisivat ensimmäinen kaakaota viljellyt kansa. Tarkempia todisteita kaakaon käytöstä on säilynyt Olmeekeja seuranneiden kansojen Mayojojen ja Asteekien jäljiltä. Eurooppalaisten valloittajien saapuessa 1500-luvulla Uuteen Maailmaan paikalliset kulttuurit Mayat ja Asteekit käyttivät kaakaopapuja pääasiassa valuuttana ja rituaalimenoissa eivätkä nautintoaineena. Kaakaopavuista ja mausteista jauhamalla tehtyä kitkerää juomaa saattoivat nauttia vain varakkaimmat yhteisön jäsenet. Eurooppaan tuotaessa kaakao levisi hovista hoviin ylellisenä sokerilla makeutettuna juomana. 1600- ja 1700-luvuilla kaakao oli ylhäisön herkku, johon liitettiin Mayoilta ja Asteekeilta opittuja mielikuvia kaakaosta esimerkiksi afrodisiakkina. Juomaan liitetyt mielikuvat herättivät paljon keskustelua ja tutkimusta kirkonmiesten ja lääkärien parissa. Nämä uskomukset elävät suklaassa yhä esimerkiksi sanonnassa suklaasta syntisenä herkkuna ja piristeenä.¹

Ensimmäisiä kiinteitä suklaita valmistettiin käsityönä Euroopassa 1700-luvulla pääasiassa jauhetusta kaakaosta, sokerista ja vedestä. Ne olivat maultaan makeita sekä kitkeriä ja rakenteeltaan rakeisia sekä helposti murenevia. Suussa sulavan, kiiltävän ja kovan suklaamassan valmistus sekä massatuotanto mahdollistuivat vasta teknologisen kehityksen myötä 1800-luvun puolella. Massatuotannon myötä suklaasta tuli kaikkien saatavilla oleva herkku, jonka kysyntä kasvoi moninkertaiseksi.² Vuonna 2011 suklaamakeisten ja –leivonnaisten globaalin vähittäismyynnin arvo oli yli 75 miljardia euroa.³

Näkökulmia suklaan kemiaan on monia. Voidaan tarkastella muun muassa suklaan rakennetta, koostumusta ja terveysvaikutuksia tai sen valmistusprosessin eri vaiheissa tapahtuvia reaktioita. Tätä kirjallisuustutkielmaa ohjaava kysymys on ollut miksi suklaa sulaa suuhun muttei sormiin.

Suklaalevyjen ainesosaluetteloja katsoessaan saattaa löytää maininnan kasvirasvoista, joita voidaan lisätä suklaaseen joko korvaamaan kallis kaakaovoita tai haluttaessa suklaalle

sellaisia ominaisuuksia joita kaakaovoita käyttämällä ei välttämättä saavuteta. Esimerkiksi osa tummista suklaista saattaa sisältää myös maitoa tai maitorasvaa, joiden lisäyksellä voidaan saada makua pehmeämmäksi ja rakennetta paremmaksi. Tässä tutkielmassa keskitytään tarkastelemaan vain sellaisen tumman suklaan ominaisuuksia, joka ei sisällä kaakaovoin lisäksi muita rasvoja eikä sisällä ylimääräisiä maku- tai täyteaineita.

Luvussa kaksi tutustutaan suklaaseen yleisellä tasolla: mitä se on ja mistä se koostuu. Luvussa kolme paneudutaan suklaan pääraaka-aineeseen kaakaoon sekä viljelyn, käsittelyn että koostumuksen kannalta. Luvussa neljä käsitellään suklaan sisältämän rasvan kaakaovoin ominaisuuksia, jotka vaikuttavat lopullisen suklaatuotteen koostumukseen ja sulamiskäyttäytymiseen.

Suklaata nauttiessa harvemmin ajattelee sitä teollisuustuotteena, jonka ominaisuudet rakenne mukaanlukien ovat tarkkaan määriteltyjä ja kontrolloituja pitkän tuotantoketjun aikana. Luvussa viisi esitellään keskeisimpiä suklaan valmistusprosessin vaiheita. Luku kuusi on yhteenveto.

2. Yleistä suklaasta

Aluksi tässä luvussa määritellään suklaa termin käytölle asetettujen ehtojen kautta. Tämän jälkeen tarkastellaan suklaan koostumusta niin raaka-aineiden kuin kemiallisen koostumuksen kannalta. Luvun lopussa on lyhyesti suklaan ravintosisällöstä. Pääraaka-ainetta kaakaota ei tässä käsitellä, sillä sen käsittelyyn on varattu oma lukunsa (luku3).

2.1 Määritelmä

Teollistumisen myötä, kun suklaankulutus levisi hovista kansan pariin, tarttui osa kauppiaista tilaisuuteen tavoitella voittoja epärehellisin keinoin. Suklaa ja kaakao nimikkeiden alla saatettiin myydä mitä erilaisempia tuotteita, joissa kallista kaakaota oli korvattu halvemmilla raaka-aineilla, kuten jauhetulla herneenkuorella tai jopa tiilipölyllä. Nykyaikana teollinen tuotanto on tarkoin valvottua ja standardoitua, mikä takaa sen, ettei kaupan hyllyllä voida myydä mitä tahansa makeista suklaana. Tästä huolimatta suklaatuotteiden kirjo ja tarjonta ei koskaan ole ollut yhtä suurta kuin nykyään.^{2,3}

Suklaa- ja kaakaotermien käytölle on asetettu useita erilaisia kriteerejä eri valtioiden ja instituutioiden toimesta. Yhteistä määritelmässä on toteamus suklaasta seoksena, jonka pääraaka-aineita ovat kaakao sekä sokeri. Euroopan parlamentin ja neuvoston antaman direktiivin mukaan suklaa tai tumma suklaa ”on tuote, joka on valmistettu kaakaotuotteista ja sokerista ja jossa ... kaakaokuiva-aineen kokonaispitoisuus on vähintään 35 % ja jossa on vähintään 18 % kaakaovoita ja vähintään 14 % rasvatonta kaakaokuiva-ainetta”⁴. Lisäksi Kauppa- ja teollisuusministeriön asetus⁴ sisältää ehtoja sallituista raaka-aineista, joita suklaaseen voi lisätä. Vastaavasti Yhdysvaltojen säädökset suklaatuotteille määrittelevät sallitut lisäaineet, mutta eivät määrittele tummaa suklaata tai suklaata terminä vaan käyttävät vastaavasta tuotteesta termiä makea suklaa. Makea suklaa valmistetaan suklaalikööristä ja yhdestä tai useammasta hiilihydraattipitoisesta makeutusaineesta sekä erikseen määritellyistä valmistusaineista, joita voi olla muun muassa kaakaovoi, pähkinät, erilaiset makuaineet sekä maitotuotteet.⁵

Suklaatuotteiden laatuun viittaavien merkintöjen käytölle on omat asetuksensa ja laadukas suklaa käsitteenä riippuu pitkälti määrittelijästä. Eräs määritelmä laadukkaalle tummalle suklaalle on Fine Chocolate Industry Associationin (FCIA) määritelmä⁶ tummalle suklaalle, jonka valmistamiseen saa käyttää vain seuraavia tuotteita: kaakaolikööri, sokeri, kaakaovoi, lesitiini ja vanilja. Tämä määritelmä jättää moniin suklaisiin lisätyt vaniliinin, maitorasvan sekä muut kasvirasvat luettelon ulkopuolelle.

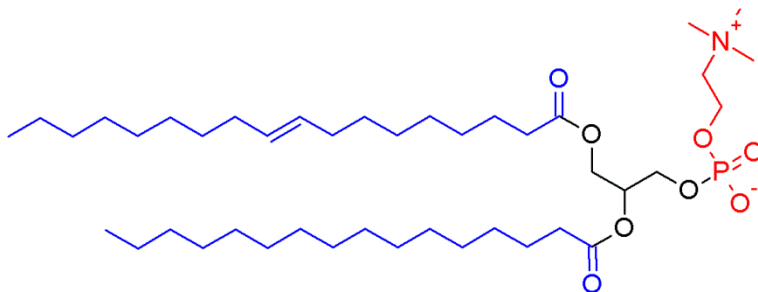
2.2 Koostumus

Tumma suklaan koostumuksesta usein noin puolet on sokeria ja puolet kaakaota. Jos tuotteessa olisi selkeästi tätä vähemmän kaakaota, olisi vastaavasti sokeria lisättävä niin paljon, että tuote maistuisi liian makealta ja rakenteesta saattaisi tulla epämiellyttävän karkea ja kova. Kaakaopitoisuuden lisääminen vastaavasti vähentää sokerin osuutta. Kaakaopitoisuus kertoo kuinka paljon tuotteessa on kaakaota sen eri muodoissa yhteensä. Kaakaota voi olla suklaassa kaakaomassana, -jauheena ja -voina. Tumma suklaa nimikkeellä myytävissä tuotteissa voi kaakaopitoisuus olla yli 90%, jolloin tuote ei maistu makealle vaan kaakaon karvaat ja voimakkaat makuyhdisteet ovat pääosassa.

Suklaasta noin 70% on kiinteää ainesta, joka koostuu pääosin sokerista ja kaakaon kuiva-aineista. Loput 30% on kaakaovoita tai sen kaltaista kasvirasvaa. Suklaa on rakenteeltaan puolijähmeä kolloidi, jossa rasva on ainoa jatkuva faasi ja kiinteä aines on siihen dispergoitunut.⁷

Sokerin ei katsota vaikuttavat suklaalle ominaiseen makuun, vaan vain suklaan makeuteen.⁷ Kristalloitunut, kiinteä sokeri on hyvin puhdasta ja sitä saa eri raekoossa. Raaka-aineiden raekoko vaikuttaa suklaan suutuntumaan. Jotta lopullinen suklaa ei tuntuisi rakeiselta suussa, on valtaosa sen hiukkasista oltava pienempiä kuin 0,03mm. Tavallinen hienosokeri on 0,6-1,0 mm raekokoa ja tomusokeri on 0,005-0,1mm raekokoa.⁸

Valtaosaan suklaista lisätään kaakaon ja sokerin lisäksi emulgointiaineeksi soijalesitiiniä. Lesitiini koostuu erilaisista luonnollisista fosfolipideistä muun muassa kuvassa 1 esitetystä fosfatidyylikoliinista⁷. Lesitiini muodostaa suklaamassassa misellejä poolisten sokerien ympärille niin, että lesitiinin lipofiiliset hännät muodostavat misellin ulkopinnan. Näin lesitiini edesauttaa ja nopeuttaa suspension muodostusta suklaassa. Lesitiinin tilalla voidaan käyttää vaihtoehtoisia emulgointiaineita esimerkiksi sitruunahapon estereitä tai sitten suklaa voidaan valmistaa täysin ilman emulgointiaineita.⁹



Kuva 1: Fosfatidyylikoliinin kemiallinen rakenne¹⁰. Sinisellä värillä merkitty lipofiiliset rasvahapoista muodostuvat hännät ja punaisella hydrofiilinen fosfaatista ja koliinista muodostunut pää.

Suklaan rasva voi koostua kaakaovoin lisäksi muista kasvirasvoista. Kauppa- ja teollisuusministeriön asetuksen⁴ mukaan korvaavien kasvirasvojen osuus saa olla korkeintaan 5% lopullisesta tuotteesta. Näiden käytöstä on aina erikseen mainittava tuotteen pakkausmerkinnöissä. Kaakaovoita korvaavilla kasvirasvoilla voidaan saada taloudellista hyötyä ja muuttaa suklaan ominaisuuksia. Esimerkiksi parantaa suklaan lämmönkestävyyttä, pidentää säilyvyyttä tai helpottaa suklaan temperointia. Yhtälailla kaakaovoista poikkeavan kasvirasvan käyttö voi johtaa epäsuotuisiin muutoksiin. Esimerkiksi suklaan maku voi kehittyä saippuamaiseksi ja kasvirasva voi suklaata

lämmittettäessä erottua muusta suklaamassasta omaksi faasikseen, mikä vähentää suklaan käyttökohteita.^{11,12} Kaakaovoin korvaaminen muilla rasvoilla on ajankohtainen aihe suklaan kemian tutkimuksessa (esimerkiksi Jahurul työryhmineen¹³).

2.2.1 Kemiallinen koostumus

Suklaa on hyvin monimutkainen seos, jonka kemiallista koostumusta ei täysin tunneta. Analyyttisten menetelmien kehittymisen myötä suklaasta tunnistettujen yhdisteiden määrä on kasvanut. Taulukkoon 1 on kirjattu 399 erilaista suklaasta tunnistettua yhdistettä yhdisteryhmiin jaoteltuna¹⁴. Kaiken kaikkiaan suklaasta on tunnistettu yli 600 erilaista haihtuvaa yhdistettä, joista suurin osa on erilaisia pyrattiinejä, estereitä, amiineja (esimerkiksi pyridiinit ja pyrrolit) ja hiilivetyjä.^{15,16}

Taulukko 1: Suklaasta tunnistettuja yhdisteitä jaoteltuna yhdisteryhmiin¹⁴

<i>yhdiste</i>	<i>alifaattiset</i>	<i>aromaattiset</i>	<i>heterosykliset</i>	
hiilivedyt	15	32	pyrrolit	10
alkoholit	23	5	pyridiinit	8
aldehydit	18	6	kinoliini	1
ketonit	25	5	pyrattiinit	74
esterit	44	12	kinoksaliinit	3
eetterit	8	3	oksatsonit	4
typpiyhdisteet	9	4	furaanit	19
rikkiyhdisteet	12	2	pyronit	4
hapot	22	15	γ-laktonit	6
fenolit		7	tiatsonit	3
YHTEENSÄ	176	91	YHTEENSÄ	132

2.3 Ravintosisältö

Suklaa on energiarikasta ruokaa. Se sisältää hiilihydraatteja, proteiineja ja rasvaa sekä lisäksi joitakin vitamiineja, antioksidantteja ja mineraaleja, joista kalsium, magnesium ja rauta ovat tärkeimpiä. Taulukossa 2 on esitelty keskimääräinen ravintosisältö per 100 grammaa tummalle suklaalle.¹⁷

Taulukko 2: Keskimääräinen ravintosisältö per 100g tummaa suklaata¹⁷

<i>ravintosisältö</i>	<i>tumma suklaa</i>
energia (kcal)	530
proteiini (g)	5
hiilihydraatti (g)	55
rasva (g)	32
kalsium (mg)	32
magnesium (mg)	90
rauta (mg)	3

Rasva on suklaan energiapitoisin raaka-aine, sillä sen energiasisältö on 9kcal g⁻¹ ja vastaavasti proteiinien ja hiilihydraattien energiasisältö on noin 5kcal g⁻¹. Rasvoilla on tutkitusti vaikutusta veren kolesteroliarvoihin. Erityisesti tyydyttyneitä rasvahappoja sisältävien rasvojen katsotaan kohottavan veren kolesterolipitoisuutta. Tumman suklaan rasva koostuu kaakaovoista, jonka tyydyttyneiden rasvahappojen osuus on suuri. Tutkimuksissa on havaittu, että tumman suklaan kohtuullisella syönnillä joko ei ole merkittävää vaikutusta tai saattaa olla terveyttä edistävä vaikutus veren kokonais-kolesterolipitoisuuteen.^{17,18,19}

Hiilihydraatit muodostavat yli puolet suklaan painosta. Näistä suurin osa on sakkaroosia. Pieniä määriä hiilihydraateista on kaakaosta peräisin olevia kuituja ja erityisesti maito- ja valkosuklaassa laktoosia. Mikäli suklaan makeutta on haluttu vähentää on osa sakkaroosista saatettu korvata glukoosilla. Sakkaroosi on glukoosista ja fruktoosista muodostunut disakkaridi.¹⁷

3. Suklaan pääraaka-aine: kaakao

Suklaan makuun ja rakenteeseen vaikuttaa pitkälti sen pääraaka-aine kaakao, joka on tässä kolmannessa luvussa nostettu tarkastelun kohteeksi. Aluksi tuodaan keskeisiä asioita esille kaakaopuusta ja kaakaon viljelystä. Kaakaopapujen käsittelyä koskevassa kappaleessa paneudutaan lähinnä suklaan maun kannalta keskeiseen fermentaatioon. Lopuksi esitellään kaakaopavun koostumusta.

3.1 Yleistä kaakaopuusta

Eurooppalaisilla valloittajilla oli uuden maailman kasvien luokittelussa ja kuvailussa hankaluuksia, koska useiden kasvien, myös kaakaopuun, kukintatapa poikkesi eurooppalaisista vastineistaan¹. Kaakaopuu (*Theobroma cacao*) on 7-15 metriä korkea puu, joka kasvaa luontaisesti sademetsissä korkeampien puiden varjossa. Kaakaopuun tuhannet pienet valkoiset kukat muodostuvat runkoa vasten eikä oksistoon. Kukista kasvaa pieniä vihreitä palkoja, jotka kypsyvät noin kuuden kuukauden aikana.⁸ Kypsä hedelmä on 100 – 350mm pituinen, 75 – 100mm halkaisijaltaan ja painaa 200 – 1000g^{8,16}. Kuva 2 on valokuva Hawaijilla kasvavasta kaakaopuusta²⁰. Jokaisen hedelmän sisällä on syötävän hedelmälihan joukossa pavun koosta ja lajikkeesta riippuen noin 20-45 papua.^{8,16} Halkaistu kaakaohedelmä esitetään kuvassa 3²¹.



Kuva 2: Kypsyviä kaakaohedelmiä kaakaopuussa. Kuvanottaja: Peggy Greb²⁰



Kuva 3: Kaakaopapuja. Etualalla halkaistu kaakaopapu, jonka sisällä valkoisen hedelmälihan seassa kaakaopapuja. Kuvanottaja Keith Weller²¹

3.2 Viljely

Kaakaon viljelyalue, kaakaovyö, ulottuu enintään 20 astetta päiväntasaajan etelä- ja pohjoispuolelle. Tällä alueella on kaakaon viljelylle otollinen ilmasto: korkea päivän keskilämpötila ympäri vuoden sekä suuresta sademäärästä johtuva kostea ilmasto. Maaperän tulee olla syvää, rikasta ja hyvin viemäroityä sekä yleensä korkeintaan 700 metriä merenpinnan yläpuolella, ettei kovat tuulet pääse vahingoittamaan herkkää kaakaopuuta.⁸

Kaakaoviljelmät ovat useimmiten tehty metsään harventaen metsien aluskasvillisuutta, mutta jättäen suurimmat puut lehväkatokseksi antamaan suojaa erityisesti nuorille vastaistutetuille kaakaopuille.²² Kaakaopuut tuottavat hedelmää 2-3 vuoden ikäisinä, mutta vasta 6-7 vuotiaina on saatavissa täysi sato. Hedelmiä kerätään yleensä muutaman viikon välein useamman kuukauden aikana, sillä kaakaopuu tuottaa hedelmää ympärivuoden.⁸

Kaupallisesti viljellään kolmea Theobroma cacao lajiketta. Criollo-papuja pidetään parhaimpina. Niissä on hienostunut, aromikas maku, mutta puut antavat pienen sadon ja lajike on arka taudeille ja tuholaisille. Suurin osa viljelystä kaakaosta on Afrikassa menestyvää Forastero-lajiketta, jossa on voimakas, jopa savuinen, maku. Kolmas lajike Trinitario on näiden kahden edellisen tauteja kestävämpi hybridi.^{7,16} Beckett mainitsee⁸ neljännekin vain Ecuadorissa viljeltävän lajikkeen Nacional, jonka alkuperän arvelee olevan Amazonin sademetsistä ja jonka täyteläisessä maussa on kukkaisuutta sekä tulusuutta.

FAO:n mukaan²³ vuonna 2011 kaakaopapuja tuotettiin maailmanlaajuisesti yli 4,5 miljoonaa tonnia. Suurimman osan kaakaosta tuottavat pientilalliset Länsi-Afrikassa, Latinalaisessa Amerikassa ja Indonesiassa. ICCO:n mukaan²⁴ 2010/2011 kasvukautena kaakaon suurimmat tuottajamaat olivat Norsunluurannikko (1,511,000 tonnia kaakaota vuodessa), Ghana (1,025,000 tonnia), Indonesia (440,000 tonnia), Nigeria (240,000 tonnia), Kamerun (229,000 tonnia) ja Brasilia (200,000 tonnia).

3.3 Koostumus

Kaakaopapujen koostumus vaihtelee. Lajike, kasvuympäristö ja käsittelytavat kaikki osaltaan vaikuttavat yksittäisen pavun koostumukseen. Keskimäärin kuivatun pavun painosta noin 10 – 14% muodostuu kuoresta ja 86 – 90% ytimeä.¹⁵ Taulukossa 3 on esitetty tarkemmin kuivatun ei-fermentoidun kaakaopavun sisältämiä aineita.

Kaakaopavusta yli puolet on kaakaovoita ja noin 18% proteiineja²⁵. Polyfenolit ja alkaloidit, joita on 14 – 20 % pavun painosta, ovat keskeisiä suklaalle ominaisen maun kehittymisessä papua käsiteltäessä. Alkaloidit vaikuttavat suoraan kaakaolle tyypilliseen karvaaseen ja pistävään makuun²⁶. Keskeisimpiä kaakaon alkaloideja ovat theobromiini, jota pavun painosta on 2 – 3 % ja kofeiini, jonka osuus painosta on noin 0,09%.^{15,25} Sokerit koostuvat pääosin sakkaroosista. Lisäksi pavut sisältävät ainakin etikkahappoa ja sitruunahappoa.¹⁵

Taulukko 3: kuivatun ja fermentoimattoman pavun keskimääräinen koostumus. ^{15,25}

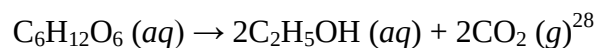
<i>ainesosa</i>	<i>osuus painosta (%)</i>
rasva	53 – 55 %
polyfenolit ja alkaloidit	14 – 20 %
proteiinit	17 – 18 %
tärkkelys	6 %
vesi	4 %
kuitu	2 %
sokerit	2 – 3 %
tuhka	2 – 3 %

3.4 Käsittely

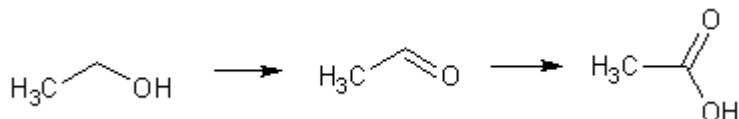
Kun pavut on kerätty puusta ne fermentoidaan, jotta papujen itäminen saadaan estettyä ja jotta mahdollistetaan kaakaolle ominaisten makuaromien kehitys. Tarkkaan ottaen itse papu, joka tässä prosessissa säilyy kokonaisena, ei fermentoidu sisältä vaan kaakaon hedelmäliha ja pavun kuori läpikäyvät käymisprosessin. Beckett mainitsee⁸ tähän käymisprosessiin kaksi päätapaa. Ensimmäinen tapa on perinteinen ja yleisesti käytössä Länsi-Afrikassa ja pienviljelijöiden parissa. Tässä pavut kasataan maahan yhteen kasaan, jossa on mukana pieni määrä valkoista hedelmälihaa ja sitten kasa peitetään

banaaninlehdillä. Fermentointi kestää noin 5-6 päivää. Suurilla plantaaseilla, erityisesti Aasiassa, käytetään laatikkotekniikkaa. Tässä pavut ja hedelmälihaa kasataan ilmastoituihin laatikoihin.

Tärkeintä fermentaatiossa on kasata pavut hedelmälihan kanssa paikkaan, jonka ilmankiertoa rajoitetaan. Näin luodaan viihtyisä tila mikrobeille, joista keskeisimpiä makuaineiden kehittymisen kannalta ovat hiiva sekä maitohappobakteerit ja etikkahappobakteerit.²⁷ Hiiva katalysoi anaerobista hapetus-pelkistysreaktiota, jossa hedelmälihan sokerista syntyy etanolia ja hiilidioksidia.



Tämä anaerobinen käymisreaktio etenee kunnes alkoholipitoisuus on noin 13%, mikä on kuolettavan korkea pitoisuus reaktiota katalysoivalle hiivalle²⁸. Reaktion seurauksena lämpötila sekä pH-arvo nousevat, mitkä edistävät maitohappobakteerien ja etikkahapon bakteerien toimintaa. Maitohappobakteerien katalysoimissa reaktioissa sokerista ja sitruunahaposta syntyy pääasiassa maitohappoa, mutta myös etikkahappoa sekä mannitoli nimistä sokerialkoholia²⁶. Koko fermentaatioprosessin kuluessa kaakaon hedelmäliha nesteytyy ja valuu papujen seasta pois lisäten vähitellen ilmanvirtausta. Lisääntyvä ilma edistää etikkahappobakteerien katalysoimia aerobisia reaktioita, joissa etanoli hapettuu etikkahapoksi (kuva 4).²⁷



Kuva 4: Etanolin hapettuminen asetaldehydin kautta etikkahapoksi

Kaikkia kaakaopavun fermentoinnin yhteydessä tapahtuvia kemiallisia prosesseja ei tunneta. Se tiedetään, että papujen biologinen toimintakyky muuttuu merkittävästi sen pinnalla tapahtuvan fermentaatioprosessin ansiosta.⁸ Tämä johtuu muun muassa pavun sisään kulkeutuneiden etanolin sekä happojen aiheuttamasta pH-arvon laskusta alkuperäisestä arvosta 6,5 arvoon 4,8 sekä lämpötilan noususta noin 50°C²⁶. Lisäksi nämä muutokset vapauttavat pavuissa entsyymejä, jotka katalysoivat pavun orgaanisten aineiden hajoamista muun muassa yksinkertaisiksi sokereiksi, peptideiksi ja aminohapoiksi, joista osaltaan kehittyy kaakaon makuaineet⁸.

Fermentaatio muuttaa merkittävästi kaakaopavun koostumusta. Fermentaation aikana alkaloidien sekä polyfenolien määrät vähenevät selkeästi noin 20-30%, minkä seurauksena vähenee kaakaopavun kitkeryys ja pistävä maku. Sakkaroosit ovat fermentaation yhteydessä pilkkoutuneet glukooseiksi ja fruktooseiksi. Etanolin määrä pavuissa on kasvanut moninkertaiseksi fermentaation seurauksena, mutta etanoli haihtuu pavuista kuivauksen yhteydessä lähes täysin.²⁶

Fermentointi ei vaikuta pavun maitohappo tai etikkahappo pitoisuuteen. Etanolin määrä moninkertaistuu ja sitruunahapon määrä laskee merkittävästi. Kaikkia näitä aineita oli pavuissa läsnä. Polyfenolien määrä laski fermentoinnin aikana noin puoleen. Kofeiinin määrä säilyy suhteellisen vakiona fermentointiprosessissa, kun taas theobromiinin määrä laskee fermentoinnin aikana.^{27, 29}

Seuraavaksi fermentoidut pavut kuivataan. Tyypillisesti ne levitetään tasolle auringon kuivatettavaksi. Kuivausprosessi kestää noin viikon. Kuivauksen aikana on papuja käännettävä tasoilla, jotta kuivuminen on tasaista eikä homekasvustoja pääse syntymään. Kun papujen kosteuspitoisuus on 7 – 8%, on se tarpeeksi matala, jotta papujen pilaantuminen ja homeen synty estyy. Mikäli papujen kosteuspitoisuus tippuu alle 6% tulee niistä hauraita ja hankalasti jatkokäsiteltäviä. Kuivauksen jälkeen pavut ovat valmiita arvioitavaksi, kuljetettavaksi tehtaisiin ja jatkokäsiteltäväksi aina suklaaseen asti.^{8,16}

4. Suklaan rasva: Kaakaovoi

Kaakaovoi on ainoa jatkuva faasi suklaassa ja kaakaovoi määrittää pitkälti suklaan fysikaaliset ominaisuudet, kuten sulamisen. Tässä luvussa käsitellään kaakaovoita tarkemmin. Kaakaovoi kuten muutkin rasvat ovat triglyseridien seoksia. Triglyseridit koostuvat glyserolista ja siihen esteröityneistä kolmesta rasvahaposta. Tästä syystä ensimmäiseksi käsitellään rasvahappoja yleisesti ennen kaakaovoin ominaisuuksiin tutustumista. Lopuksi käsitellään kaakaovoin kiteytymistä.

4.1 Yleistä rasvahapoista

Rasvahappoja tunnetaan yli 1000 erilaista, mutta luonnossa yleisesti näistä esiintyy noin parikymmentä erilaista³⁰. Rasvahapoilla on yleinen perusrakenne: R-COOH. Tyydyttyneen rasvahapon alkyyliketjun hiilet ovat kaikki sitoutuneet kahteen vetyyn, kun taas tyydyttymättömällä rasvahapolla voi olla yksi tai useampi kaksoissidos alkyyliketjun hiiliatomien välillä. Rasvahapon tyydyttyneisyysaste riippuu kaksoissidosten määrästä. Kertatyydyttymättömällä rasvahapolla on yksi kaksoissidos hiiliketjussa.³¹ Yleisin kertatyydyttymätön rasvahappo on oleiinihappo. Sitä esiintyy useimmissa eläin- ja kasvirasvoissa ja se on yksi kolmesta kaakaovoin yleisimmästä rasvahaposta. Monityydyttymättömällä rasvahapolla on useampia kaksoissidoksia hiiliketjussa.³⁰

Rasvahappojen alkyyliketjujen pituudet vaihtelevat. Suurimmalla osalla luonnossa esiintyvistä kasvi- ja eläinrasvoista on alkyyliketjussa hiiliatomeja 4 – 24 kappaletta ja parillinen määrä³⁰. Rasvahapot ovat joustavia rakenteita. Ne voivat kiertyä C-C sidoksen ympäri alkyyliketjussa ja erilaiset konformaatiot ja tertiaariset rakenteet ovat mahdollisia. Mahdollinen kaksoissidos muuttaa merkittävästi rasvahapon geometrista rakennetta. Kaksoissidos jäykistää alkyyliketjun rakennetta, koska vapaa kiertyminen kaksoissidoksen suhteen ei ole mahdollista. Kaksoissidoksen hiilet sekä niihin sitoutuneet hiiliatomit voivat muodostaa joko cis- tai trans-konformaation. Suurin osa luonnollisista rasvahapoista ovat cis-konformaatioissa.^{30,31}

Rasvahappojen alkyyliketjujen pituus, tyydyttyneisyysaste ja konformaatio vaikuttavat näistä rasvahapoista ja glyserolista muodostuvan rasvan käyttäytymiseen. Ryhmä identtisiä tai samankaltaisia rasvahappoja voivat muodostaa tiheämmän ja säännöllisemmän rakenteen kuin epäsäännölliset ja erilaiset rasvahapot. Mitä tiheämpi ja säännöllisempi rakenne, sitä kestävämpi se on ja sitä korkeampi on sen sulamispiste. Tästä syystä rasvoilla, joissa on paljon tyydyttyneitä rasvahappoja on korkea sulamispiste ja samoin trans-konformaatiolla on korkeampi sulamispiste kuin taipuneella cis-muodolla. Lisäksi alkyyliketjun pituus vaikuttaa lopullisen rasvan sulamispisteeseen. Mitä lyhempi ketju sitä alhaisempi sulamispiste.^{30,31}

4.2 Ominaisuudet

4.2.1 Rasvahappokoostumus

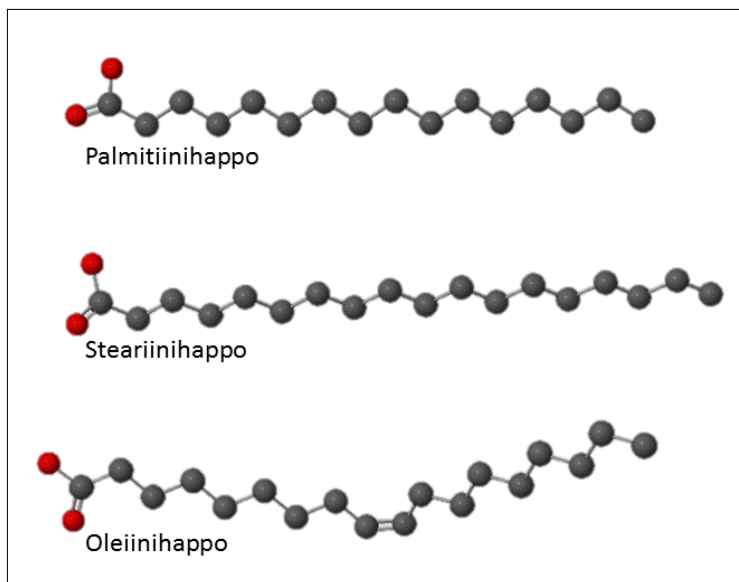
Kaakaovoin rasvahappokoostumus on yksinkertainen verrattaessa muihin kasvirasvoihin, sillä kaakaovoin rasvahapot koostuvat yli 95 prosenttisesti kolmesta rasvahaposta:

palmitiinihaposta $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$,

steariinihaposta $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ sekä

oleiinihaposta $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.¹¹

Näiden molekyyli rakenne on esitetty kuvassa 5. Lisäksi kaakaopavuiissa on pieniä määriä muun muassa monityydyttymätöntä linoliappa (18:2, n-6) ja tyydyttynyttä arakidihappoa (20:0)¹². Kaakaovoin tyydyttyneiden rasvahappojen osuus on suuri, keskimäärin noin 60%, suurin osa tästä on steariinihappoa, joka ei kohota kolesterolia³².



Kuva 5: Kaakaovoin yleisimmät rasvahapot.

Kaakaovoin rasvahappopitoisuudet vaihtelevat kasvuolosuhteiden ja kasvupaikan suhteen. Taulukkoon 4 on koottu keskimääräinen kaakaovoin rasvahappokoostumus kuudesta eri kasvialueesta^{12,33}. Afrikasta peräisin olevat kaakaovoiit sisältävät vähemmän oleiinihappoja kuin Amerikasta peräisin olevat. Aasiasta peräisin olevien kaakaovoiden arvot ovat edellisten välissä. Suurempi tyydyttymättömien rasvojen osuus viittaa fyrikaalisesti pehmeämpään kaakaovoihin.

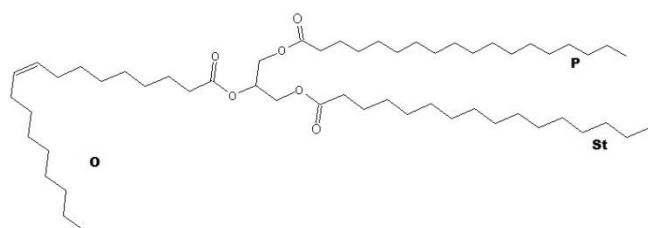
Taulukko 4: Kaakaovoin rasvahappokoostumus vaihtelee kasvualueen mukaan. Esitetyt luvut ovat keskimääräisiä rasvahappojen pitoisuuksia prosentteina. Taulukon arvot lähteistä^{12,33} ja poikkeavien arvojen kohdalla annettu pyöristetty keskiarvo.

<i>rasvahappo</i>	<i>Ghana</i> (%)	<i>Norsunluu- rannikko</i> (%)	<i>Brasilia</i> (%)	<i>Malesia</i> (%)	<i>Ecuador</i> (%)	<i>Java</i> (%)
palmitiini	25,0	25,6	24,4	24,9	25,6	24,1
steariini	37,4	36,0	33,1	37,3	36,0	37,3
oleiini	32,9	33,5	37,0	33,4	34,6	34,3
linoli	2,7	3,1	3,8	2,6	2,6	2,7
arakidi	1,2	1,1	1,1	1,2	1,0	1,2

4.2.2 Triglyseridikoostumus

Triglyseridi syntyy kun kaikki glyserolin hydroksyyli ryhmät esteröityvät rasvahappomolekyylien karboksyylihappojen kanssa. Syntyneen triglyseridin ominaisuudet perustuvat siihen mitkä rasvahapot, ja missä järjestyksessä, ovat glyseroliin kiinnittyneet. Tietyn rasvan ominaisuudet taas perustuvat sen triglyseridi koostumukseen.

Kaakaovoin triglyseridien analyysissä on tunnistettu seitsemätoista erilaista triglyseridia. Pääasiassa ne ovat sellaisessa muodossa, jossa oleiinihappo (=O) on sitoutunut keskimmaiseen glyserolin happiatomeista ja laitimmaisiiin happiatomeihin on sitoutunut tyydyttyneet (=T) rasvahapot eli ne ovat TOT-muotoa: POST, StOST ja POP³³. Kuvassa 6 on kuvattu yleisimmän triglyseridin (POST) rakenne tuoli-konformaatioissa, joka on vallitseva konformaatio³⁰.



Kuva 6: POST nimisen triglyseridin rakenne.

Kaakaovoin triglyseridikoostumus vaihtelee kasvuympäristön mukaan. Nämä pienet erot triglyseridien koostumuksessa heijastuvat eroina sulamispisteessä. Taulukossa 5 on jaoteltuna Malesian, Brasilian, Norsunluurannikon sekä Ghanan kaakaovoiden triglyseridikoostumuksia.

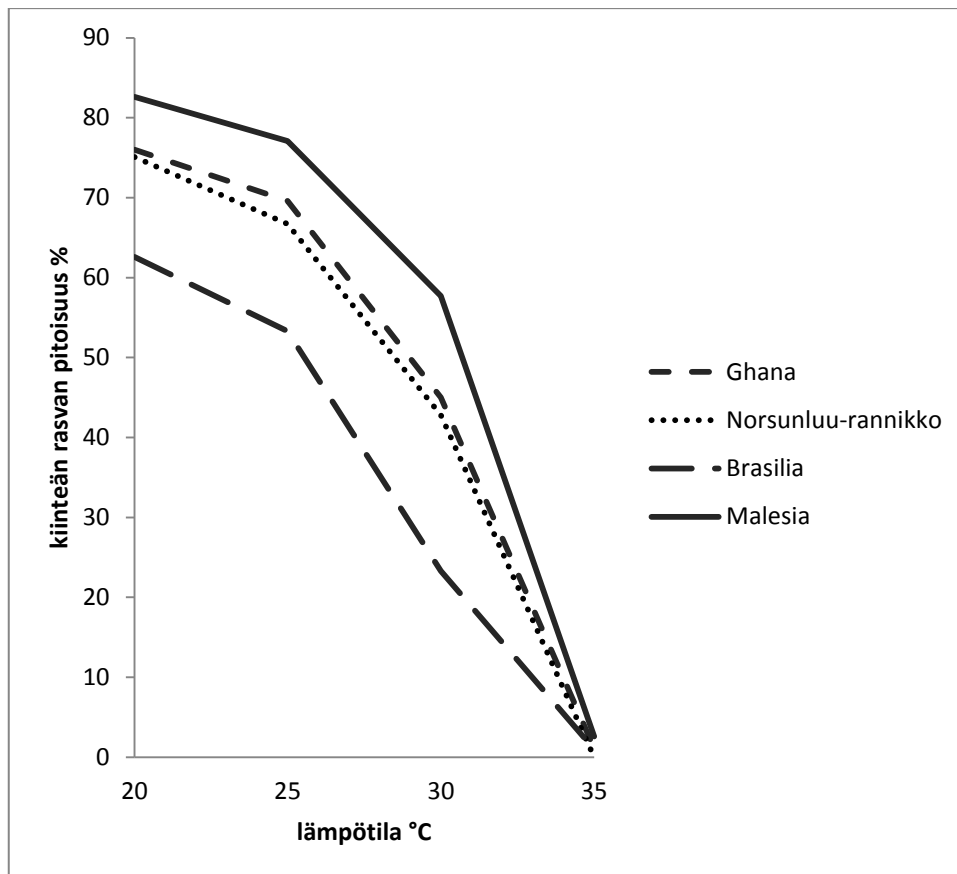
Taulukko 5: Eri alueilla tuotettujen kaakaovoiden triglyseridienkoostumuksia.³³

	<i>Ghana</i>	<i>Norsunluu- rannikko</i>	<i>Brasilia</i>	<i>Malesia</i>
TTT	0,7	0,6	jäämiä	1,3
kertatyydyttymätön	84,0	82,6	71,9	87,5
POP	15,3	15,2	13,6	15,1
POSt	40,1	39,0	33,7	40,4
StOSt	27,5	27,1	23,8	31,0
di-tyydyttymätön	14,0	15,5	24,1	10,9
monityydyttymätön	1,3	1,3	4,0	0,3

Kertatyydyttymättömät triglyseridit ovat pääasiassa TOT-rakenteisia. Verrattaessa näiden TOT-triglyserolien (POP, POSt, StOSt) osuuksia kaikista kaakaovoin triglyserideistä saadaan seuraavat lukemat: Malesia 87% ja Brasilia 72% ja Länsi-Afrikan maat siinä välissä. Täysin tyydyttyneitä triglyserideja (TTT) on selkeästi eniten Malesialaisessa kaakaovoissa ja vähiten Brasilialaisessa.³³

4.2.3 Kiinteän rasvan indeksi

Kaakaovoin pehmeyttä voidaan kuvata NMR-mittauksiin perustuvan käyrän avulla, jossa esitetään kiinteän rasvan osuus eri lämpötiloissa¹¹. Kuvassa 7 on kiinteän rasvan osuus lämpötilan suhteen esitetty Malesialaiselle, Ghanalaiselle, Brasilialaiselle sekä Norsunluunrannikkolaiselle kaakaovoille³³. Kuvasta nähdään selkeästi, että huoneenlämmössä, Malesialainen kaakaovoi on kovinta, sillä se sisältää eniten kiinteytynyttä kaakaovoita, brasilialainen kaakaovoi vastaavasti pehmeintä ja Länsi-Afrikassa tuotettu kaakaovoi edellisten välissä. Tämä tulos korreloi täysin edellisessä kappaleessa esitetyn triglyseridikoostumuksen kanssa. Kaakaovoin kovuuteen vaikuttaa etenkin triglyseridikoostumusten suhde TOT/TOO¹¹.



Kuva 7: Kaakaovoin kiinteän rasvan pitoisuus (%) lämpötilan suhteen.³²

4.3 Rakenne

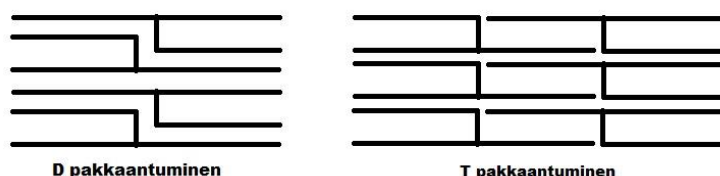
4.3.1 Polymorfisuus

Kaakaovoi on polymorfinen aine. Useimmiten kaakaovoille eritellään kuusi erilaista kiderakennetta, jotka on nimetty joko suklaavalmistajien yleisesti käyttämin roomalaisin kirjaimin I-VI tai röntgendiffraktio kriteerin mukaisesti γ , α tai β . Tässä tutkielmassa käytetään jälkimmäisiä merkintöjä. Röntgendiffraktiolla saadaan tietoa kiteisen aineen kiderakenteesta. Mikäli eri kiderakenteet antavat samanlaiset diffraktiokuviot, annetaan niille sama nimi. Samanlaiset diffraktiokuviot tuottavat rakenteet erotellaan toisistaan alaindeksinumeroiden avulla niiden sulamispisteiden eron perusteella: indeksi kasvaa sitä mukaa kun sulamispiste alenee. Siten pysyvämpi rakenteista on alhaisen indeksin rakenne. Kaakaovoin kuusi kiderakennetta epästabiilimmasta rakenteesta pysyvimpään ovat: gamma (γ), alpha (α), beeta₂' (β_2'), beeta₁' (β_1'), beeta₂ (β_2), beeta₁ (β_1). Taulukossa 5 on esitetty kiderakenteiden sulamispiste sekä triglyseridien järjestäytystapa kiderakenteessa³³.

Taulukko 6: kaakaovoin kiderakenteiden sulamispisteet ja triglyseridien järjestäytymistapa kiderakenteessa ³³

kiderakenne	sulamispiste (°C)	D- / T.-järjestys
I / gamma (γ)	17,3	D
II / alpha (α)	23,3	D
III / beeta ₂ ' (β_2')	25,5	D
IV / beeta ₁ ' (β_1')	27,3	D
V / beeta ₂ (β_2)	33,8	T
VI / beeta ₁ (β_1)	36,3	T

Kaakaovoin triglyseridit voivat pakkaantua kahdella tavalla joko tupla- (=D-) tai tripla- (=T-) järjestykseksi. Tuplajärjestyksessä triglyseridit pakkaantuvat kahden alkyyliketjun levyiseksi ketjuiksi. Tällä tavalla ovat järjestäytyneet kaakaovoin kiderakenteet gamma, alpha ja beeta'. Triplajärjestyksessä triglyseridit pakkaantuvat kolmen alkyyliketjun levyiseksi. Triplapakkaantuminen on rakenteista tiiviimpi. Kun kiderakenteesta tulee tiiviimpi ja energialtaan alhaisempi siitä tulee myös stabiilimpi ja sen sulamispiste kohoaa. T-järjestyksen mukaan ovat pakkaautuneet beeta kiderakenteiden triglyseridit.^{11, 34} Kuvassa 8 on esitettyinä malli D- ja T-järjestyksistä.



Kuva 8: kaakaovoin triglyseridien pakkaantuminen D- ja T-järjestyksiksi

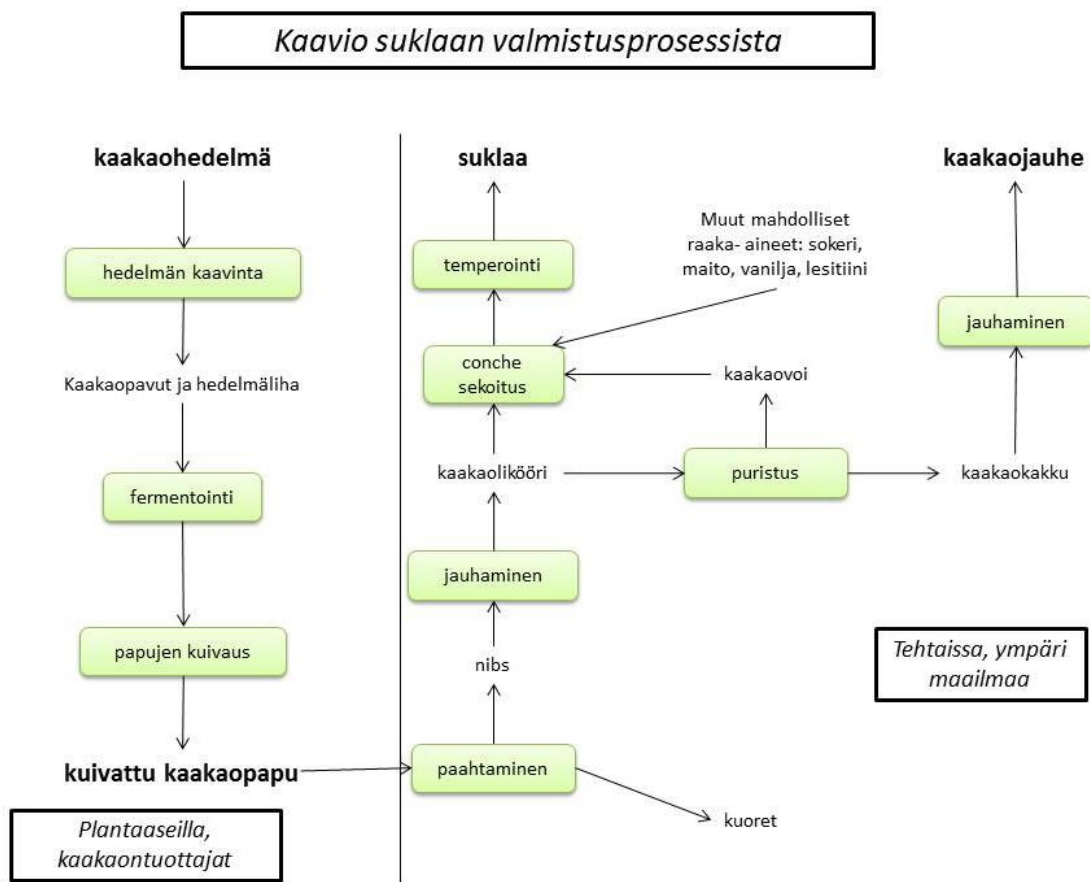
4.3.2 kiteytyminen

Kaakaovoin saattamista kiteiseen muotoon, kiteytymistä, on tutkittu tarkasti, koska se vaikuttaa olennaisesti suklaan ominaisuuksiin. Kiteytyminen voidaan jakaa kahdeen vaiheeseen: nukleatioon ja kiteiden kasvuun. Nukleaatiossa muodostuvat ensimmäiset kiteet Kiteytymisen toisessa vaiheessa sula kaakaovoi kiteytyy nukleatiopisteissä syntyneiden kiteiden ympärille saman kiderakenteen mukaisesti. Kiteytymisen vaiheet ovat osittain päällekkäiset, sillä nukleatio ei pääty kiteiden kasvuun, vaan uusia kitealkoita voi syntyä niin kauan kuin kiteytymistä tapahtuu.³⁴ Lisäksi nopeiten kiteytyminen tapahtuu

epästabiileihin muotoihin, jotka pian muuttuvat stabiilimmiksi beeta'-kiderakenteiksi. Foubert ryhmineen toteaa³⁵, ettei beeta'-kiderakenteita kiteydy suoraan sulasta kaakaovoista, vaan kiteytyminen tapahtuisi aina epästabiilimman alpha kiderakenteen kautta.

5. Suklaan valmistus

Tässä luvussa käydään läpi keskeisimpiä suklaan valmistukseen liittyviä prosesseja. Kaavio suklaan valmistusprosessista on esitetty kuvassa 9. Ensimmäinen luvun kappale käsittelee paahtoa ja sen aikana tapahtuvia kemiallisia reaktioita. Toisessa kappaleessa tutustutaan lyhyesti kaakaojauheen ja kaakaovoin valmistamiseen kaakaopavuista. Lopuksi käsitellään suklaamassan valmistusta ja temperointia. Tarkastelun ulkopuolelle jäävät suklaan viskositeetti ja plastisuus.



Kuva 9: Kaavio suklaan valmistusprosessista. Kaavio muokattu McGeen esityksestä¹⁶

5.1 Paahtaminen

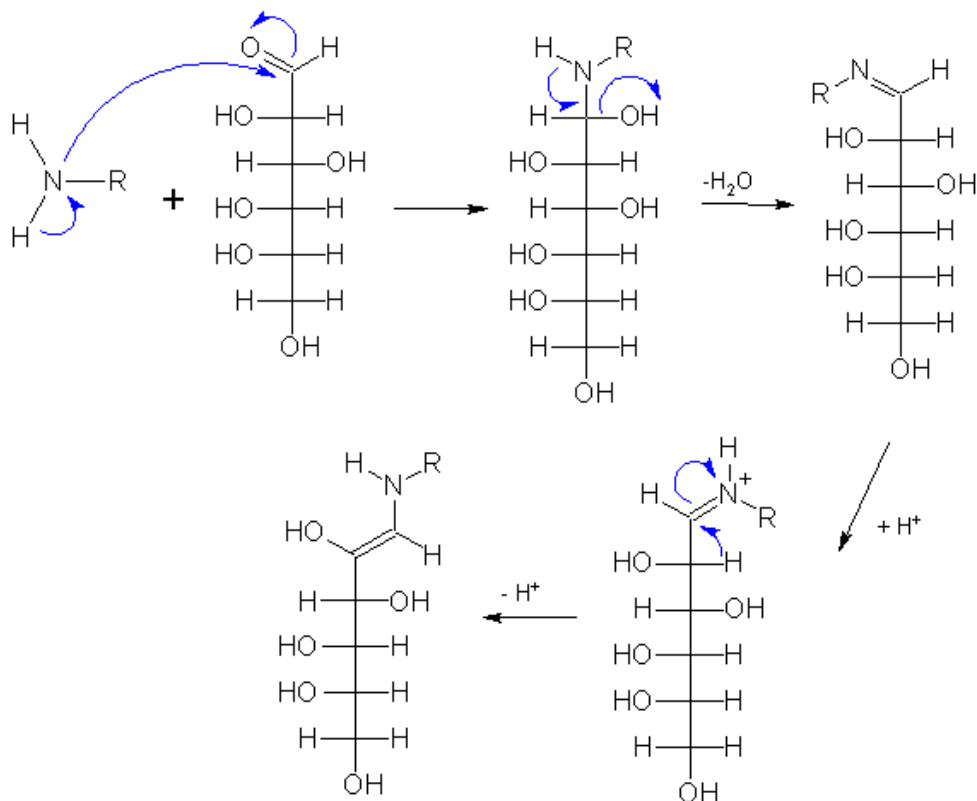
Ennen kuin fermentoidut ja kuivatut kaakaopavut voidaan paahtaa, on ne puhdistettava. Erityisesti jos kuivaus on tapahtunut perinteisesti ulkoilmassa auringon alla, on papujen joukossa paljon epäpuhtauksia, jotka voivat vahingoittaa koneistoa sekä jättää palaessaan ikäviä sivumakuja lopulliseen suklaatuotteeseen. Fermentoitujen papujen maku on vielä hyvin karvas, epätasapainoinen ja sisältää hapanta etikkahappoa. Tästä syystä ja myös tappaakseen pavuissa mahdollisesti yhä olevat mikrobit, pavut paahdetaan.^{15, 36}

Paahtamistapoja on erilaisia. Esimerkiksi pavut voidaan paahtaa kokonaisina tai osina³⁶. Paahtamislämpötila vaihtelee 90 – 170 C asteen välillä. Paahdettujen papujen koostumukseen vaikuttavat paahtamistavan ja lämpötilan lisäksi paahto aika sekä poistetun kosteuden määrä.⁷

Paahdon aikana papujen kosteusprosentti tippuu alle 3% ja monet pavun hapoista ja muista haihtuvista yhdisteistä haihtuvat korkean lämpötilan ja kuivauksen seurauksena. Haihtumattomat hapot, kuten oksaalihappo ja maitohappo pysyvät paahdossa muuttumattomina.^{7,36}

5.1.1 Maillardin reaktio

Pelkistävien sokerien ja aminohappojen välillä tapahtuu Maillardin reaktioita, joissa kehittyy suklaalle ominaisia makuaineita ja ruskea väri. Maillardin reaktio vaatii toimiakseen korkean lämpötilan ja vettä. Maillardin reaktio on monimutkainen satojen yksittäisten reaktioiden prosessi eikä sen yksityiskohtia tunneta täysin. Maillardin reaktiota tapahtuu aina kun pH on yli 3, mutta vallitseva happamuus vaikuttaa reaktiopolkuun ja syntyviin lopputuotteisiin. Maillardin reaktiopolku etenee pääasiallisesti niin, että sokerista ja amiinista muodostuu Schiffin emäksen kautta 1,2-enamitoli. Tämä on havainnollistettu kuvassa 10 glukoosin avulla. Tämän alkuvaiheen jälkeen reaktiopolku etenee vallitsevista olosuhteista riippuen. Kun pH on alle 5 syntyy pääasiassa makuun vaikuttavia yhdisteitä. Kun pH on yli 7 syntyy pääasiassa väriin vaikuttavia yhdisteitä.^{15,36}



Kuva 10: Maillardin reaktion etenemisestä. Glukoosin ja amiinin reagoisessa syntyy väli vaiheiden kautta 1,2-enaminoli, josta reaktio etenee eri suuntiin riippuen olosuhteista. Kuva muokattu Afoakwa ryhmineen esittämästä¹⁵.

5.2 Kaakaovoin ja -jauheen valmistus

Paahdon jälkeen kaakaopavut jauhetaan hienoksi. Kaakaopavun palasten on oltava tarpeeksi pieniä hiukkasia, jotta kiinteän suklaan suutuma ei tunnu rakeiselta ja karkealta. Jauhamisen jälkeen kaakao on muuttunut tummaksi paksuksi nesteeksi, jota kutsutaan kaakaolikööriksi. Tämä johtuu siitä, että hienoksi jauhettu kaakaopavun kiinteä aines, joka koostuu pääosin proteiinista ja kuidusta, on suspendoitunut kaakaovoihin, jota kuivatusta pavusta on yli puolet painosta.

Jauhaaminen mahdollistaa kaakaovoin erottamisen kaakaon kiinteästä aineesta. Kaakaovoi on keskeinen tekijä kiinteän suklaan rakenteeseen sekä sulamisominaisuuksiin ja sen erottaminen kaakaolikööristä on edellytys kiinteän suklaan tuotannolle. Kaakaovoi on myös suklaan kalleimpia raaka-aineita, joten useimmat valmistajat haluavat käyttää sitä säästeliäästi lopputuotteessaan. Teknologisesti kaakaovoin tehokas erottaminen kaakaolikööristä mahdollistui vuonna 1828 kun hollantilainen Coenraad Van Houten

patentoi menetelmän, jolla erottaminen tapahtui hydraulisen puristimen avulla. Näin saadun kiinteän jauhetun kaakaon rasvapitoisuus oli laskenut alkuperäisestä noin 53 – 55 prosentista noin 27 – 28 prosenttiin. Nykypäivänä suurin osa kaakaojauheesta sisältää edelleen noin 20% rasvaa, mutta myös vähärasvaisempia tai rasvatonta kaakaojauhetta on saatavilla.^{2,36} Keskimäärin 100g kaakaopavusta saadaan 40g kaakaovoita, 40g kaakaojauhetta ja 20g jätettä. Jäte koostuu pääasiassa kuoresta, kosteudesta ja liasta³³.

Kaakaovoin erottamisen jälkeen saatu vähärasvainen kaakaon kiinteä kuiva-aine jauhetaan edelleen hienoksi kaakaojauheeksi. Van Houten käsitteli kaakaojauheen alkalisuoloilla, kuten natriumkarbonaatti, jotta jauheen veteen sekoittuvuus parantuisi. Tänä päivänä edelleen kaakaojauhe on useimmiten alkaloitua. Alkalointiprosessi, jota kutsutaan keksijänsä kotimaan mukaan myös englanninkielisellä nimellä dutching, voidaan suorittaa eri vaiheissa: ennen kaakaopavun palasten paahtoa, kaakaoliköörille tai kaakaojauheelle. Alkalointi vaikuttaa lisäksi kaakaon makuun ja väriin.^{2,36}

5.3 Suklaamassan valmistus

Kiinteän ja suussasulavan suklaamassan valmistamisen kannalta toinen merkittävä keksintö luotiin vuonna 1879, jolloin sveitsiläinen Rudolphe Lindt keksi konssauksena tunnetun suklaamassan sekoitusmenetelmän. Lindtin Conche-laite koostui graniittialustasta, jossa on taivutetut reunat ja alustalla edestakaisin pyöriviä graniittiteloja. Kun telat puristivat suklaamassaa reunoja vasten syntyi seokseen kitkalämpöä. Edestakaista liikettä jatkettiin kunnes suklaamassaan oli muodostunut haluttu aromi ja rakenne. Ennen Lindtin keksintöä kiinteä suklaa oli koostumukseltaan karkeaa ja rakeista, mutta tällä uudella menetelmällä siitä saatiin kuohkeaa ja tasaista ja suussa sulavaa. Nykyiset laitteet toimivat samalla periaatteella, joskin ne ovat kehittyneet ja suoriutuvat sekoitusprosessista edeltäjiään nopeammin noin 4-36 tunnissa.^{7,14,36}

Konssauksen aikana laitetaan kaakaoliköörin joukkoon sokeri ja muut suklaan raaka-aineet. Sekoituksen tarkoituksena on homogenisoida massa ja tuottaa suspensio kuorruttamalla kaikki pieneksi jauhetut kiinteät hiukkaset rasvalla. Massan hankauksen ja sekoituksen suhde on tarkkaa, jotta saadaan mahdollisimman ohut rasvakuori hiukkasten pintaan. Tähän vaikuttaa osaltaan se järjestys missä aineita lisätään sekä conche-laitteen

sekoittimen teho. Prosessissa auttaa lesitiini, joka lisätään vasta sekoituksen loppupuolella massaan.^{7,36}

Kun sula suklaamassa on valmis siirretään se säilytystankkeihin odottamaan jatkokäsittelyä kiinteäksi suklaaksi. Sula suklaamassa säilytetään noin 45 °C-asteessa ja sitä sekoitellaan säännöllisesti ettei rasva lähde erottumaan massan pinnalle.³⁷

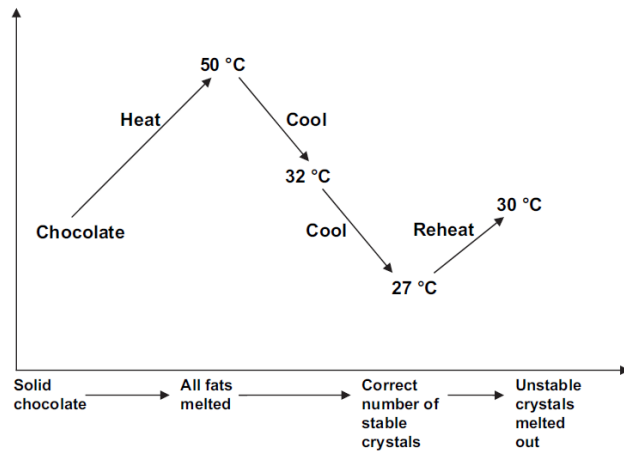
5.4 Temperointi

Temperointi on prosessi, jolla sula suklaa saadaan kiinteytymään haluttuun rakenteeseen: kiiltäväksi, kovaksi ja tietenkin sellaiseksi, että suklaa sulaa vasta suussa eikä sormiin. Tämä tarkoittaa suklaan kaakaovoin kiteytymistä beeta₂-kiderakenteeseen. Kaakaovoin pysyvimmän rakenteen beeta₁ sulamispiste 36,3 °C³³ on niin korkea ja lähellä ruumiinlämpöä, että sen sulaminen suussa on hidasta. Lisäksi beeta₁ kiteisen suklaan rakenne on kova ja kiteet suuria, jolloin sen suutuntuma on karkea, sitä joutuu pureskelemaan ja sen maku on öljymäinen.^{7,11}

Temperointi prosessissa suklaamassaa jäähdytetään ja lämmitetään toistuvasti, jotta ei-toivotut kiderakenteet saadaan sulamaan ja kiteytymään uudelleen haluttuun muotoon. Lisäksi on pidettävä mielessä kiteytymisprosessin luonne: kun kiteen alkio on nukleaatiossa syntynyt, jatkuu kiteytyminen tämän kiteen pinnalle samassa kidemuodossa. Usein tätä kiteytymisen ominaisuutta hyödynnetään temperoinnissa lisäämällä suklaamassaan jo valmiiksi oikeaan muotoon kiteytynyttä suklaata. Jotta lopputulos on onnistunut tulee näiden lisättyjen suklaakiteiden olla oikean kokoisia ja hyvin jakautuneena suklaamassassa.^{7,11}

Temperoinnin voi jakaa 3 vaiheeseen⁷, joista on esitetty kaavio kuvassa 11. Ensimmäiseksi suklaamassa lämmitetään 45 – 50 °C asteiseksi, jotta varmistetaan että massa on sulaa eikä sisällä kiteytynyttä kaakaovoita. Toisessa vaiheessa massaa jäähdytetään, jotta kaakaovoin kiteytyminen tapahtuu. Tässä vaiheessa suklaamassan lämpötilan tulee olla 27 – 29 °C. Lisäksi suklaamassaa on sekoitettava, jotta varmistetaan massan tasainen kiteytyminen. Kolmannessa temperoinnin vaiheessa, kun massan viskositeetti on kasvanut ja kiteytymistä on tapahtunut, lämmitetään suklaamassa uudelleen 30 – 32 °C asteiseksi. Tällä

uudelleenlämmityksellä saadaan suklaamassasta matalissa lämpötiloissa sulavat kiteet sulamaan ja jäljelle jää vain toivotut stabiilit beeta kiteet. Tässä vaiheessa, suklaamassa työstetään haluttuun muotoon, minkä jälkeen kiteiden annetaan kehittyä ja massan kiinteytyä kiiltäväksi ja kovaksi suklaaksi.^{7,16}



Kuva 11: Afoakwan, Patesonin ja Fowlerin esitys⁷ suklaan temperoinnin vaiheista

Mikäli sulan suklaamassan annetaan kiteytyä ilman temperointia, kiteytyy se epästabiilimmiksi beeta₁ kiteiksi¹¹. Suklaassa tapahtuu luonnostaan rakenteen muutosta epästabiilimmista muodoista stabiilimpiin. Myös temperoidun suklaan beeta₂ kiteet muuttuvat beeta₁ kiteiksi, kun suklaata säilytetään suklaasta riippuen kuukausia tai jopa vuosia. Nämä rakenteenmuutokset aiheuttavat niin kutsutun rasvan kukkimisilmiön (englanniksi *fat bloom*). Rasvan kukkimisessa epästabiileista kiteistä peräisin oleva nestemäinen kaakaovoi kulkeutuu suklaan pinnalle, jossa se kiteytyy uudelleen muodostaen pieniä valkoisia rasvakiteitä. Liian korkea säilytyslämpötila sekä lämpötilojen vaihtelu edesauttavat ilmiön tapahtumista.^{7,16,33,37} Kukkimista voidaan estää lisäämällä kaakaovoin joukkoon esimerkiksi hieman maitorasvaa tai synteettistä glyserolin esterä 2-oleo 1,3-dibeheniiniä (BOB)³³.

6. Yhteenveto

Suklaa on kaikkien tuntema kaakaosta ja sokerista valmistettu kiinteä herkku, jonka ympärillä pyörii kymmenien miljardien arvoinen teollisuus. Suklaata ja sen ominaisuuksia on tutkittu ainakin siitä asti kun kaakao espanjalaisten mukana rantautui Eurooppaan 1500-luvulla. Suklaan tutkimusta tehdään edelleen paljon liittyen niin teollisuuden tarpeisiin, suklaan terveysvaikutuksiin kuin viljelyn ympäristövaikutuksiin sekä sosiaalis-ekonomisiin vaikutuksiin.

Suklaan maun ja rakenteen määrittää pitkälti sen sisältämä kaakao. Kaakao on herkkä viljelykasvi, joka viihtyy parhaiten varjoisassa sekä kosteassa ja lämpimässä ilmastossa. Kaakaosta noin 70% tuotetaan Länsi-Afrikassa, joka on lähinnä Forastero-lajiketta. Kuivatun pavun painosta yli puolet on kaakaovoita, noin 18% proteiineja, 14 – 20 % polyfenoleita sekä alkaloideja ja noin 10% tärkkelystä, kuituja sekä sokereita. Kaakaopapujen koostumukseen vaikuttaa lajikkeen ja kasvuympäristön lisäksi papujen käsittely. Fermentaatio muuttaa merkittävästi pavun koostumusta. Pavun orgaaniset aineet hajoavat pienempiin osiin ja polyfenolien ja alkaloidien määrän vähentymisen myötä pavun maku pehmenee ja on vähemmän kitkerä.

Suklaan maku ja rakenne kehittyy koko suklaan valmistusprosessin aikana. Tärkeimpiä vaiheita papujen fermentoinnin jälkeen ovat paahdaminen ja konssaus. Paahdon yhteydessä papujen haihtuvia yhdisteitä poistuu ja mahdolliset mikrobit kuolevat. Lisäksi sokerien ja aminohappojen välillä tapahtuu Maillardin reaktioita, joissa syntyy suklaalle ominaisia maku ja väriaineita. Konssauksessa kaakaolikäärin joukkoon lisätään muut suklaan raaka-aineet ja massa homogenisoidaan.

Tummassa suklaassa kaakaopitoisuus voi vaihdella ollen usein noin 50%, mutta mahdollisesti jopa yli 90%. Rakenteeltaan suklaa on puolijähmeä suspensio, jossa kaakaovoi muodostaa ainoan jatkuvan faasin. Jotta suspendoituminen tapahtuu täydellisesti ja suklaa sulaa suuhun pehmeänä ja tasaisesti, on suklaan kiinteiden hiukkasten oltava pienempiä kuin 0,03mm, mikä vastaa keskimäärin tomusokerin raekokoa.

Kaakaovoi kuten muutkin rasvat koostuvat triglyserideistä. Kaakaovoin triglyserideissä glyseroliin liittyneet rasvahapot ovat pääasiassa järjestäytyneet muotoon TOT.

Tyydyttyneistä hapoista kaakaovoi sisältää lähinnä steariinihappoa ja palmitiinihappoa. Oleiinihappo on kaakaovoin yleisin tyydyttymätön rasvahappo. Näiden kolmen rasvahapon osuus kaakaovoin rasvahappokoostumuksesta on yli 95%. Koska kaakaovoi koostuu vain muutamasta pääkomponentista sulaa se pienellä lämpötilavälillä toisin kuin muut rasvat. Kaakaovoi on polymorfinen aine, jolla on 6 kiderakennetta. Kaakaovoin kiderakenteet epästabiilimmasta rakenteesta pysyvimpään ovat: gamma (γ), alpha (α), beeta₂' (β_2'), beeta₁' (β_1'), beeta₂ (β_2), beeta₁ (β_1). Kun kiderakenteesta tulee tiiviimpi ja energialtaan alhaisempi siitä tulee myös stabiilimpi ja sen sulamispiste kohoaa. Kiderakenteiden sulamispisteet ovat välillä 17,3 – 36,3 °C.

Kiinteän suklaan valmistuksen kannalta kiderakenteella beeta₁ on parhaat ominaisuudet. Se on kovaa, kiiltävää, hyvin säilyvää ja mikä tärkeintä sen sulamispiste on tarpeeksi korkea ettei se sula sormiin vaan vasta suussa. Temperointi on prosessi, jolla hallitaan sulan suklaamassan kiteytymistä haluttuun kiderakenteeseen.

Suklaan suussasulavuuteen vaikuttaa sulamisen lisäksi viskositeetti, jota ei tässä tutkielmassa ole käsitelty. Raekoko mainintaa lukuunottamatta ei tutkielmassa ole puhuttu sokerin vaikutuksesta suklaan rakenteeseen. Samoin maidon vaikutus on käsittelemättä. Lisäksi kaakaovoista poikkeavien kasvirasvojen vaikutusta on käsitelty vain maininnan tasolla.

Tässä tutkielmassa on pyritty tuomaan esille keskeisiä suklaan kemiaan liittyviä seikkoja, joilla on vaikutusta erityisesti suklaan sulamiskäyttäytymiseen. Tarkoituksena on hyödyntää tätä aineistoa kemian opetukseen liittyvässä Pro gradu -tutkielmassa. Suklaa aiheena on arkipäiväinen ja luo tutun kontekstin, jonka kautta kemian sisältöä voi opettaa. Suklaan kemia on monipuolista. Siitä kemian kouluopetukseen hyvin liitettäviä aiheita ovat muun muassa rasvat ja muut makromolekyylit, käymisreaktio, liukoisuus, emulsion ja suspension muodostus sekä kuvaajien laadinta ja tulkinta. Lisäksi aiheesta voi laatia kokeellisia töitä, joissa on mahdollisuus yhteistyöhön esimerkiksi kotitalous oppiaineen kanssa.

Lähteet

1. Coe, S.D. ja Coe, M.D. *Suklaan historia* (suom. Paajanen, A.), Sitruuna Kustannus, Kerava, 2005, s. 15-83
2. viite 1. s.189-204
3. International Cocoa Organization, *The World Cocoa Economy: Past and Present*, International Cocoa Organization, 2012 <www.icco.org/about-us/international-cocoa-agreements/doc_download/442-the-world-cocoa-economy-past-and-present-26-july-2012.html>, viitattu 31.01.2014
4. Kauppa- ja teollisuusministeriö. *Asetus kaakao ja suklaatuotteista (451/2003)*, 2003, <<http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2003/20030451>>, viitattu 28.11.2013
5. FDA. *Code of Federal Regulations Title 21, part 163*, 2013. <<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=163.123>>, viitattu 31.1.2014
6. FCIA. *Fine Chocolate. Chocolate Glossary*, 2013, <<http://www.finechocolateindustry.org/chocolate-glossary.php>>, viitattu 31.1.2014
7. Afoakwa, E. O., Paterson, A. ja Fowler, M., Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate - a review, *Trends Food Sci Tech* **18** (2007) s. 290-298
8. Beckett, S.T. *The Science of Chocolate*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009, s 11-38
9. viite 8, s.94-98
10. PubChemCompound, *1-palmitoyl-2-oleoylphosphatidylcholine*, 2005 <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=5497103&loc=ec_rcs>, viitattu 5.2.2014
11. viite 8. s. 103- 124
12. Lipp, M., ja Anklam, E., Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate-Part A. Compositional data, *Food Chem* **62** (1998) 1 s. 73-97
13. Jahurul, M.H.A., Zaidul, I.S.M., Nik Norulaini, N.A., Sahena, F., Abedin, M.Z., Mohamed,A. ja Mohd Omar, A.K., Hard cocoa butter replacers from mango seed fat and palm stearin, *Food Chem* (2013), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.098>
14. Tannenbaum, G., Chocolate: A Marvelous Natural Product of Chemistry, *J Chem Educ* **81** (2004), s. 1131-1135

15. Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M. ja Ryan, A., Flavor Formation and Character in Cocoa and Chocolate: A Critical Review, *Crit Rev Food Sci*, **48** (2008) 9, s. 840–857
16. McGee, H. *On Food and Cooking. The Science and Lore of the Kitchen*, Scribner, New York, 2004, s.696-712
17. viite 8. s. 196-208
18. Jia, L., Liu, X., Yi Bai, Y., Hua Li, S., Sun, K., He, C. ja Hui, R. Short-term effect of cocoa product consumption on lipid profile: a meta-analysis of randomized controlled trials. *Am J Clin Nutr*, **92** (2010), s. 218-225
19. Mursu, J., Voutilainen, S., Nurmi, T., Rissanen, T. H., Virtanen, J., K., Kaikkonen, J., Nyyssönen, K. ja Salonen, J. T. Dark Chocolate Consumption Increases HDL Cholesterol Concentration and Chocolate Fatty Acids May Inhibit Lipid Peroxidation in Healthy Humans. *Free Radical Biology & Medicine*, **37**, (2004), 9, s. 1351–1359
20. USDA. Image Gallery. *Image Number D2282-1*, 2011
<<http://www.ars.usda.gov/is/graphics/photos/sep11/d2282-1.htm>>, haettu 31.1.2014
21. USDA. Image Gallery. *Image Number K4636-14*, 2006
<<http://www.ars.usda.gov/is/graphics/photos/feb02/K4636-14.htm>>, haettu 31.1.2014
22. Franzen, M. ja Borgerhoff Mulder, M., Ecological, economic and social perspectives on cocoa production worldwide, *Biodivers Conserv* **16** (2007) s. 3835–3849
23. FAO. *FAOStat*, 2013 <<http://faostat3.fao.org/faostat-gateway/go/to/download/Q/QC/E>>, viitattu 5.2.2014
24. International Cocoa Organization, *ICCO Annual Report 2010/2011*, International Cocoa Organization, 2012.<http://www.icco.org/about-us/international-cocoa-agreements/cat_view/1-annual-report.html>, viitattu 28.11.2013
25. Jumnonpon, R., Chaiseri, S., Hongsprabhas, P., Healy, J.P., Meade, S.J. ja Gerrard, J.A., Cocoa protein crosslinking using Maillard chemistry, *Food Chem* **134** (2012) s. 375–380
26. Camu, N., De Winter, T., Addo, S.K., Takrama, J.S., Bernaert, H. ja De Vuyst, L. Fermentation of cocoa beans: influence of microbial activities and polyphenol concentrations on the flavour of chocolate. *J Sci Food Agric* **88** (2008) s.2288–2297
27. Camu, N., De Winter, T., Verbrugghe, K., Cleenwerck, I., Vandamme, P., Takrama, J.S., Vancanneyt, C. ja De Vuyst, L. Dynamics and Biodiversity of Populations of Lactic Acid Bacteria and Acetic Acid Bacteria Involved in Spontaneous Heap

- Fermentation of Cocoa Beans in Ghana. *Appl. Environ. Microbiol.* **73** (2007), 6, s. 1809–1824
28. Zumdahl, S.S. ja Zumdahl, S.A., *Chemistry*, (6th edition) Houghton Mifflin Company, Boston, MA, 2003, s.1059
29. Rohan, T.A., The Precursors of Chocolate Aroma: A Comparative Study of Fermented and Unfermented Cocoa Beans, *J.Food Sci.*, **29** (1964) 4 s. 456-459
30. Scrimgeour, C.M. ja Harwood, J.L. teoksessa *The Lipid Handbook*. 3.painos, toim. Gunstone, F.D., Harwood, J.L ja Dijkstra, A.J. CRCPress,USA, 2007, luku 1
31. viite 16, s. 797 – 802
32. Ding, E.L., Hutfless, S.M., Ding, X. ja Girotra, S. Chocolate and Prevention of Cardiovascular Disease: A Systematic Review, *Nutrition & Metabolism* **3** (2006), 2
33. Gunstone, F. D. ja Harwood, J. L, teoksessa *The Lipid Handbook*. 3.painos, toim. Gunstone, F.D., Harwood, J.L ja Dijkstra, A.J. CRCPress,USA, 2007, luku 2
34. Foubert, I., Dewettinck, K., Van de Walle, D., Dijkstra, A.J. ja Quinn P.J., teoksessa *The Lipid Handbook*. 3.painos, toim. Gunstone, F.D., Harwood, J.L ja Dijkstra, A.J. CRCPress,USA, 2007, luku 7
35. Foubert, I., Vanrolleghem, P.A., Thas, O. ja Dewettinck, K., Influence of Chemical Composition on the Isothermal Cocoa Butter Crystallization. *J.Food Sci.*, **69** (2004), 9
36. viite 8. s. 39-79
37. viite 8, s.125-152

-
- ¹ Coe, S.D. ja Coe, M.D. *Suklaan historia* (suom. Paajanen, A.), Sitruuna Kustannus, Kerava, 2005, s. 15-83
- ² viite 1. s.189-204
- ³ International Cocoa Organization, *The World Cocoa Economy: Past and Present*, International Cocoa Organization, 2012 <www.icco.org/about-us/international-cocoa-agreements/doc_download/442-the-world-cocoa-economy-past-and-present-26-july-2012.html>, viitattu 31.01.2014
- ⁴ Kauppa- ja teollisuusministeriö. *Asetus kaakao ja suklaatuotteista (451/2003)*, 2003, <<http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2003/20030451>>, viitattu 28.11.2013
- ⁵ FDA. *Code of Federal Regulations Title 21, part 163*, 2013. <<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=163.123>>, viitattu 31.1.2014
- ⁶ FCIA. *Fine Chocolate. Chocolate Glossary*, 2013, <<http://www.finechocolateindustry.org/chocolate-glossary.php>>, viitattu 31.1.2014
- ⁷ Afoakwa, E. O., Paterson, A. ja Fowler, M., Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate - a review, *Trends Food Sci Tech* **18** (2007) s. 290-298
- ⁸ Beckett, S.T. *The Science of Chocolate*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009, s 11-38
- ⁹ viite 8, s.94-98
- ¹⁰ PubChemCompound, *1-palmitoyl-2-oleoylphosphatidylcholine*, 2005 <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=5497103&loc=ec_rcs>, viitattu 5.2.2014
- ¹¹ viite 8. s. 103- 124
- ¹² Lipp, M., ja Anklam, E., Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate- Part A. Compositional data, *Food Chem* **62** (1998) 1 s. 73-97
- ¹³ Jahurul, M.H.A., Zaidul, I.S.M., Nik Norulaini, N.A., Sahena, F., Abedin, M.Z., Mohamed, A. ja Mohd Omar, A.K., Hard cocoa butter replacers from mango seed fat and palm stearin, *Food Chem* (2013), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.098>
- ¹⁴ Tannenbaum, G., Chocolate: A Marvelous Natural Product of Chemistry, *J Chem Educ* **81** (2004), s. 1131-1135

-
- ¹⁵ Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M. ja Ryan, A., Flavor Formation and Character in Cocoa and Chocolate: A Critical Review, *Crit Rev Food Sci*, **48** (2008) 9, s. 840–857
- ¹⁶ McGee, H. *On Food and Cooking. The Science and Lore of the Kitchen*, Scribner, NewYork, 2004, s.696-712
- ¹⁷ viite 8. s. 196-208
- ¹⁸ Jia, L., Liu, X., Yi Bai, Y., Hua Li, S., Sun, K., He, C. ja Hui, R. Short-term effect of cocoa product consumption on lipid profile: a meta-analysis of randomized controlled trials. *Am J Clin Nutr*, **92** (2010), s. 218-225
- ¹⁹ Mursu, J., Voutilainen, S., Nurmi, T., Rissanen, T. H., Virtanen, J., K., Kaikkonen, J., Nyyssönen, K. ja Salonen, J. T. Dark Chocolate Consumption Increases HDL Cholesterol Concentration and Chocolate Fatty Acids May Inhibit Lipid Peroxidation in Healthy Humans. *Free Radical Biology & Medicine*, **37**, (2004), 9, s. 1351–1359
- ²⁰ USDA. Image Gallery. *Image Number D2282-1*, 2011
<<http://www.ars.usda.gov/is/graphics/photos/sep11/d2282-1.htm>>, haettu 31.1.2014
- ²¹ USDA. Image Gallery. *Image Number K4636-14*, 2006
<<http://www.ars.usda.gov/is/graphics/photos/feb02/K4636-14.htm>>, haettu 31.1.2014
- ²² Franzen, M. ja Borgerhoff Mulder, M., Ecological, economic and social perspectives on cocoa production worldwide, *Biodivers Conserv* **16** (2007) s. 3835–3849
- ²³ FAO. *FAOStat*, 2013 <<http://faostat3.fao.org/faostat-gateway/go/to/download/Q/QC/E>>, viitattu 5.2.2014
- ²⁴ International Cocoa Organization, *ICCO Annual Report 2010/2011*, International Cocoa Organization, 2012.<http://www.icco.org/about-us/international-cocoa-agreements/cat_view/1-annual-report.html>, viitattu 28.11.2013
- ²⁵ Jumnonpon, R., Chaiseri, S., Hongprabhas, P., Healy, J.P., Meade, S.J. ja Gerrard, J.A., Cocoa protein crosslinking using Maillard chemistry, *Food Chem* **134** (2012) s. 375–380
- ²⁶ Camu, N., De Winter, T., Addo, S.K., Takrama, J.S., Bernaert, H. ja De Vuyst, L. Fermentation of cocoa beans: influence of microbial activities and polyphenol concentrations on the flavour of chocolate. *J Sci Food Agric* **88** (2008) s.2288–2297
- ²⁷ Camu, N., De Winter, T., Verbrugghe, K., Cleenwerck, I., Vandamme, P., Takrama, J.S., Vancanneyt, C. ja De Vuyst, L. Dynamics and Biodiversity of Populations of Lactic

Acid Bacteria and Acetic Acid Bacteria Involved in Spontaneous Heap Fermentation of Cocoa Beans in Ghana. *Appl. Environ. Microbiol.* **73** (2007), 6, s. 1809–1824

²⁸ Zumdahl, S.S. ja Zumdahl, S.A., *Chemistry*, (6th edition) Houghton Mifflin Company, Boston, MA, 2003, s.1059

²⁹ Rohan, T.A., The Precursors of Chocolate Aroma: A Comparative Study of Fermented and Unfermented Cocoa Beans, *J.Food Sci.*, **29** (1964) 4 s. 456-459

³⁰ Scrimgeour, C.M. ja Harwood, J.L. teoksessa *The Lipid Handbook*. 3.painos, toim. Gunstone, F.D., Harwood, J.L ja Dijkstra, A.J. CRCPress,USA, 2007, luku 1

³¹ viite 16, s. 797 – 802

³² Ding, E.L., Hutfless, S.M., Ding, X. ja Girotra, S. Chocolate and Prevention of Cardiovascular Disease: A Systematic Review, *Nutrition & Metabolism* **3** (2006), 2

³³ Gunstone, F. D. ja Harwood, J. L, teoksessa *The Lipid Handbook*. 3.painos, toim. Gunstone, F.D., Harwood, J.L ja Dijkstra, A.J. CRCPress,USA, 2007, luku 2

³⁴ Foubert, I., Dewettinck, K., Van de Walle, D., Dijkstra, A.J. ja Quinn P.J., teoksessa *The Lipid Handbook*. 3.painos, toim. Gunstone, F.D., Harwood, J.L ja Dijkstra, A.J. CRCPress,USA, 2007, luku 7

³⁵ Foubert, I., Vanrolleghem, P.A., Thas, O. ja Dewettinck, K., Influence of Chemical Composition on the Isothermal Cocoa Butter Crystallization. *J.Food Sci.*, **69** (2004), 9

³⁶ viite 8. s. 39-79

³⁷ viite 8, s.125-152