

Primjena različitih vrsta karboksimetil celuloze na svojstva instant kakao napitaka s dodanom kakaovom ljuskom

Lamešić, Sandra

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:266398>

Rights / Prava: [Attribution-ShareAlike 4.0 International/Imenovanje-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-08**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Sandra Lamešić

**PRIMJENA RAZLIČITIH VRSTA KARBOKSIMETIL CELULOZE NA
SVOJSTVA INSTANT KAKAO NAPITAKA S DODANOM KAKAOVOM
LJUSKOM**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan, 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za prehrambene tehnologije

Katedra za tehnologiju ugljikohidrata

Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija konditorskih i srodnih proizvoda

Tema rada je prihvaćena na VI. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2021./2022. održanoj 31. ožujka 2022

Mentor: *prof. dr. sc. Đurđica Ačkar*

Pomoć pri izradi: *dr. sc. Veronika Barišić*

Primjena različitih vrsta karboksimetil celuloze na svojstva instant kakao napitaka s dodanom kakaovom ljuškom

Sandra Lamešić, 0113145061

Sažetak:

Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj dodatka kakaove ljuške, karboksimetil celuloze i postupaka sušenja na svojstva instant kakao napitaka. Kakaova ljuška za proizvodnju pripremljena je tako da je odvojena od kakaovog zrna nakon prženja, samljevena te se nakon mljevenja prosijavanjem izdvojila frakcija manja od 71 µm koja se koristila u proizvodnji. Instant prahovi su se proizvodili aglomeracijom i sušenjem (liofilizacija i konvekcijsko sušenje u sušioniku pri 40 °C). Kakaova ljuška se dodavala u udjelima od 5, 10 i 15 %. Karboksimetil celuloza koja se koristila za proizvodnju bila je u praškastom i tekućem obliku. Nakon proizvodnje instant prahova određena je boja, vlažljivost, specifični volumen, nasipna gustoća i udio ukupnih polifenola prema modificiranoj Folin-Ciocalteu metodi. Rezultati su pokazali da se povećanjem udjela kakaove ljuške u instant kakao napitcima povećavalo vrijeme vlaženja, a boja prahova sušenih konvekcijskim sušenjem bila je svjetlija u usporedbi s uzorcima sušenim liofilizacijom. Nasipna gustoća praha bila je veća kod uzoraka s većim udjelom ljuške. Kod uzoraka s većim udjelom kakaove ljuške, udio ukupnih polifenola bio je manji u usporedbi s uzorcima bez kakaove ljuške.

Ključne riječi: kakaova ljuška, hidrokoloidi, instant napitak, karboksimetil celuloza

Rad sadrži: 38 stranica
13 slika
4 tablice
0 priloga
48 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

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

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

Datum obrane: 29. rujna 2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

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

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Technology of Confectionery and Related Products

Thesis subject Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. VI. held on March 31, 2022

Mentor: *Đurđica Ačkar, PhD, prof.*

Technical assistance: *Veronika Barišić, PhD*

Application of Different Types of Carboxymethyl Cellulose on the Properties of Instant Cocoa Beverages with Added Cocoa Shell

Sandra Lamešić, 0113145061

Summary:

The aim of this thesis was to examine the influence of the addition of cocoa husk, carboxymethyl cellulose and drying procedures on the properties of instant cocoa beverages. The cocoa shell was prepared for production by being separated from the cocoa bean after roasting, milled, and after milling a fraction smaller than 71 μm was separated by sieving, which was used in production. Instant powders were produced by agglomeration and drying (freeze-drying and convection drying in an oven at 40 °C). Cocoa husk was added in proportions of 5, 10 and 15 %. The carboxymethyl cellulose used for production was in powder and liquid form. After the production of instant powders, the colour, wettability, specific volume, bulk density and content of total polyphenols according to the modified Folin-Ciocalteu method were determined. The results showed that increasing the content of cocoa shell in instant cocoa beverages increased the wetting time, and the colour of the convection-dried powders was lighter compared to the freeze-dried samples. The bulk density of the powder was higher in samples with a higher content of shell. In samples with a higher proportion of cocoa shell, the content of total polyphenols decreased compared to the samples without added cocoa shell.

Key words: cocoa shell, hydrocolloids, instant beverage, carboxymethyl cellulose

Thesis contains: 38 pages
13 figures
4 tables
0 supplements
48 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

Defense date: September 29th 2022 , day, year

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

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Đurđici Ačkar te dr. sc. Veroniki Barišić na strpljenju i pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se svojim prijateljima koji su vjerovali u mene tijekom cijelog studiranja.

Posebno se zahvaljujem roditeljima i bratu koji su proživljavali uz mene sve trenutke ovog studija i što su mi omogućili studiranje.

Hvala Josipu što je bio uz mene i bodrio me kad je bilo najteže te mi u niti jednom trenutku nije dao pomisliti na odustajanje.

Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom UIP-2017-05-8709.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. INSTANT KAKAO NAPITCI	4
2.2. PROIZVODNJA INSTANT KAKAO NAPITAKA	4
2.3. PRERADA KAKAOVIH ZRNA	6
2.3.1. Berba	7
2.3.2. Fermentacija i sušenje	7
2.3.3. Čišćenje i ljuštenje	8
2.3.4. Alkalizacija i prženje	8
2.3.5. Mljevenje, prešanje i usitnjavanje	9
2.4. KAKAOVA LJUSKA	10
2.5. EMULGATORI	11
2.6. HIDROKOLOIDI	12
2.6.1. KARBOKSIMETIL CELULOZA	13
2.6.2. Ostali hidrokoloidi	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. ZADATAK	17
3.2. MATERIJALI	17
3.2.1. Reagensi i otapala.....	17
3.2.2. Uređaji	17
3.3. METODE	18
3.3.1. Priprema kakaove ljuske.....	18
3.3.2. Priprema instant kakao napitka s dodatkom kakaove ljuske	18
3.3.3. Određivanje boje uzoraka	19
3.3.4. Vlažljivost instant prahova	21
3.3.5. Specifični volumen i nasipna gustoća	21
3.3.6. Određivanje ukupnih fenola	22
4. REZULTATI I RASPRAVA	24
4.1. BOJA INSTANT KAKAO NAPITAKA	25
4.2. VLAŽLJIVOST INSTANT PRAHOVA	27
4.3. SPECIFIČNI VOLUMEN I NASIPNA GUSTOĆA	28
4.4. UKUPNI POLIFENOLI	30
5. ZAKLJUČCI	32
6. LITERATURA	34

1. UVOD

Kakaova zrna, vrijedna sirovina mnogih industrija, plod su biljke kakaovac (*Theobroma cacao* L.), čije ime u prijevodu znači „hrana bogova“. Kakaovo zrno je izrazito cijenjena sirovina. Masa ploda može varirati od 200 grama do 1 kilograma, a svaki plod sadrži oko 40 kakaovih zrna. Uzgaja se u području Jugoistočne Azije, Južne Amerike i Zapadne Afrike. Na svijetu se godišnje proizvede oko 60 000 tona kakaovih zrna, a najveći proizvođači u svijetu su Obala Bjelokosti, Gana, Nigerija, Indonezija i Brazil. Poznato je oko 20 vrsta kaka. Najpopularnije vrste su Criollo, Forastero i Trinitario. One čine 95 % ukupne proizvodnje u svijetu. Glavna sirovina za proizvodnju instant kakao napitaka su kakaova zrna. Prilikom njihove prerade, koja uključuje vađenje zrna iz ploda, fermentaciju zrna, sušenje, prženje te drobljenje i odvajanje klice i ljuske, dobije se velika količina nusproizvoda prerade zrna. Sve veći broj stanovnika na svijetu i brz rast populacije te porast cijena energenata i mnogih sirovina dovode do potrebe za sve većim iskorištenjem nusproizvoda prehrambene industrije, koji su se do sada zbrinjavali kao otpad ili koristili u proizvodnji stočne hrane (Panak Balentić i sur., 2018; Ačkar, 2021; Jozinović, 2012).

Kakaova ljuska kao nusproizvod bogat prehrambenim vlaknima, ugljikohidratima, proteinima, polifenolima i drugim visokovrijednim bioaktivnim komponentama može se iskoristiti i preraditi u druge proizvode. Na taj način smanjuju se ekonomski gubici, smanjuje se količina otpada te zbog nutritivno važnih komponenti koje se nalaze u ljusci, obogaćuju proizvodi u koje se ona dodaje. Iz navedenih, ali i brojnih drugih razloga, nastoji se pronaći što više načina i osmisliti nove ili poboljšati već postojeće proizvode dodatkom kakaove ljuske, ali i drugih nusproizvoda nastalih preradom kakaovog zrna (Okiyama i sur., 2017).

Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj dodatka kakaove ljuske, karboksimetil celuloze i postupaka sušenja na svojstva instant kakao napitaka.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. INSTANT KAKAO NAPITCI

Instant kakao napitci se ubrajaju u skupinu prehrambenih proizvoda koji se nazivaju prehrambeni prahovi. Dobivaju se procesom sušenja kojim se uklanja voda iz proizvoda. Uklanjanje vode može se provesti različitim postupcima sušenja (Barbosa-Cánovas i sur., 2015).

Čokoladni napitci proizvode se iz kakaovog praha, šećera, uz dodatak vode, mlijeka, emulgatora, aroma, vitamina i minerala, koji zatim idu na proces miješanja i aglomeracije. Nakon miješanja i aglomeracije slijedi faza sušenja tijekom koje se iz proizvoda nastoji ukloniti višak vode. Voda se uklanja s ciljem smanjenja aktivnosti mikroorganizama u proizvodu, smanjenja aktivnosti enzima, ali i sprječavanja nastanka nepoželjnih neenzimskih procesa u svrhu produljenja životnog vijeka konačnog proizvoda. Osim ovih razloga, uklanjanje vode iz proizvoda se provodi i radi smanjenja težine samog proizvoda, čime se olakšavaju procesi pakiranja i rukovanja proizvodom, a također se smanjuju i troškovi transporta gotovog proizvoda. Još jedan bitan razlog uklanjanja vode je i nastojanje očuvanja organoleptičkih i nutritivnih svojstava proizvoda (Karam i sur., 2016; Hardy i Jideani, 2017).

Kakaovo zrno, kao osnovna sirovina za izradu svih kakao proizvoda, uključujući i instant kakao napitke nutritivno je vrlo bogato. Bogato je proteinima, taninskim tvarima, škrobom, celulozom te mineralnim tvarima. Sadrži visok udio polifenola (12 - 18 % računato na suhu tvar), koji se mogu podijeliti u tri glavne skupine: antocijanini, flavanoli i proantocijanidini. Imaju izrazito povoljan utjecaj na zdravlje te se iz tog razloga prilikom prerade zrna nastoji očuvati što veći udio polifenola, osobito u procesu prženja i fermentacije, gdje se gubi najveći dio polifenola, ali i drugih vrijednih sastojaka iz zrna (Ačkar, 2021).

2.2. PROIZVODNJA INSTANT KAKAO NAPITAKA

Instant kakao napitci dobivaju se dvama procesima, aglomeracijom i sušenjem. Kakaov prah sadrži masti koje se nalaze na površini čestica te se iz tog razloga teže otapa. Kako bi poboljšali svojstva rekonstitucije, disperzije i topljivosti dodaju se šećeri i druge komponente te se provodi aglomeracija. Aglomeracija je proces nakupljanja čestica u veće nakupine, odnosno aglomerate, a provodi se u posebnim uređajima zvanim aglomeratori (Benković i Bauman, 2011; Benković i sur., 2015). Ona je jedan od najvažnijih procesa u proizvodnji instant kakao napitaka. Proces aglomeracije sastoji se od miješanja kakaovog praha, dobivenog na način

prikazan na **Slici 1**, i šećera uz dodatak stabilizatora i vode. Voda se dodaje kako bi nastali aglomerati.

Nakon aglomeracije slijedi faza sušenja. Postoje različiti načini sušenja proizvoda u prehrambenoj industriji, sušenje liofilizacijom, konvekcijsko sušenje (u sušioniku), sušenje raspršivanjem i drugi. Fizikalno-kemijska svojstva gotovog proizvoda ovise o načinu sušenja i o parametrima, kao što su temperatura sušenja, vrijeme trajanja procesa sušenja i dr. Kod duljeg sušenja i pri korištenju vrlo visokih temperatura može doći do gubitka vitamina, minerala te do gubitka nutritivno važnih sastojaka, ali i do nastanka neželjenih kemijskih reakcija koje će negativno utjecati na izgled i okus gotovog proizvoda te na njegova nutritivna svojstva.

Zbog visokog sadržaja šećera u instant kakao napitcima mogu nastati problemi prilikom sušenja, uslijed niske temperature kristalizacije šećera (Hardy i Jideani, 2017).

Liofilizacija

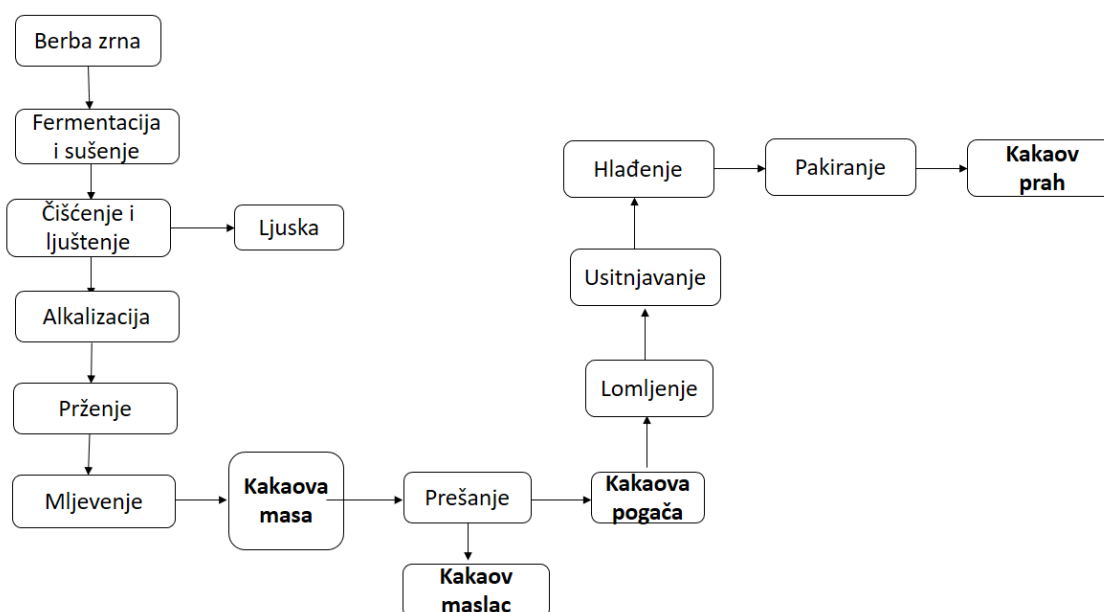
Sušenje liofilizacijom je proces koji se sastoji od tri faze: faze zamrzavanja, primarne faze sušenja i sekundarne faze sušenja. Faza zamrzavanja se provodi u zamrzivaču za ultraduboko zamrzavanje na $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, gdje tekuća faza prelazi u smrznutu te nakon nje slijedi faza sušenja koje se provodi u liofilizatoru. Proces sušenja se provodi u vakuumu i dolazi do sublimacije vode u početnoj fazi s površine te zatim i u sredini proizvoda. Ovaj način sušenja je pogodan za sušenje namirnica koje su osjetljive na visoke temperature, jer se provodi na nižoj temperaturi. Neke prednosti ovog načina sušenja su bolja struktura proizvoda, zadržavanje hlapivih komponenti u konačnom proizvodu, manji gubitak termolabilnih komponenti, visok prinos, odnosno manji gubitci, bolja rehidracija proizvoda i visoka kvaliteta konačnog proizvoda. Negativna strana sušenja liofilizacijom je visoka cijena procesa zbog korištenja vakuuma i radi utroška velike količine energije na proces smrzavanja i proces sušenja namirnice. Osim toga, potrebno je utrošiti i veću količinu novca prilikom odabira pakiranja te odabrati takvo pakiranje kako bi se spriječilo propuštanje vlage i kisika u proizvod (Hardy i Jideani, 2017).

Konvekcijsko sušenje

Konvekcijsko sušenje je proces koji se sastoji od istovremenog prijenosa topline i transporta tekućine i pare iz materijala (Chandramohan, 2020). Sušionik ima mogućnost reguliranja temperature zraka. Kod sušenja ovim načinom proizvod je izložen znatno višim temperaturama što utječe na termolabilne komponente te su gubitci tvari veći nego prilikom sušenja liofilizacijom. Proces je znatno jeftiniji i jednostavniji, ali se dobiva konačan proizvod slabije kakvoće i lošijih svojstava (Hardy i Jideani, 2017; Sedlar i Pervan, 2010).

2.3. PRERADA KAKAOVIH ZRNA

Sirovi kakao ima trpak i gorak okus te ga je potrebno provesti kroz određeni proces prerade kako bi kakaovo zrno pretvorili u sirovine koji se dalje mogu upotrebljavati u proizvodnji različitih namirnica (Loullis i Pinakoulaki, 2018). Prilikom prerade se smanjuje gorčina i trpkost te se dobiva karakteristični okus kaka (Nazaruddin i sur., 2006).



Slika 1 Shema prerade kakaova zrna do kakaovog praha

2.3.1. Berba

Kod faze branja ploda potrebno je poznavati razliku između nezrelih, zrelih i prezrelih plodova. Nezreli plodovi će utjecati na proces fermentacije, dok će prezreli povećavati rizik od truljenja. Boja zrelih plodova varira od žute, crvene ili ljubičaste ovisno o sorti, dok su nezreli plodovi zeleni (Gutierrez, 2017).

Branje se provodi ručno tijekom nekoliko mjeseci, jer ne dozrijevaju svi plodovi u isto vrijeme. Potrebno je brati plodove svaka 2 – 4 tjedna. Nakon branja, plodovi se otvaraju kako bi se iz njih oslobodila zrna. U svakom plodu se nalazi 30 – 45 zrna (Beckett, 2009).

2.3.2. Fermentacija i sušenje

Svježa se zrna nakon branja i probiranja slažu na platforme za fermentaciju ili u drvene kutije ili košare koje se pokrivaju lišćem od banane. Tako se ostavljaju kroz period od oko 6 dana, a trajanje ovisi o sorti kakaovca, prevrćući se svakih 48 sati (Afoakwa i sur., 2013). Najkraće vrijeme fermentacije je za sortu Criollo, a iznosi 2 do 3 dana (Loullis i Pinakoulaki, 2018).

U procesu fermentacije se na pulpi odvijaju promjene uzrokovane enzimima i prisutnim mikroorganizmima te dolazi do razaranja pulpe, smanjuje se udio šećera i limunske kiseline te dolazi do formiranja specifične arome i boje kaka. Saharoza se konvertira u reducirajuće šećere uz prisustvo enzima invertaze, dok se proteini hidroliziraju do aminokiselina i oligosaharida uz prisustvo peptidaze. Nastali produkti su prekursori Maillardovih reakcija posmeđivanja do kojih dolazi u kasnijim fazama prerade kakaovog zrna (Dai, 2017).

Nakon fermentacije slijedi faza sušenja. Tijekom zadnjeg stadija fermentacije i tijekom procesa sušenja razvija se smeđa boja te se smanjuje sadržaj vlage od početnih 55-60 % do 7-8 %. Intezitet smeđe boje raste uslijed oksidacije tanina, a oksidacija se odvija dok god je zrno vlažno. Smanjenjem vlažnosti zrna omogućava se siguran transport i skladištenje zrna. Što je duže trajanje procesa sušenja to se više gubi polifenola. Najčešće se provodi sušenje na suncu ili umjetnim putem, gdje se ventilira zrak temperature 60 °C (Gutierrez, 2017; Knapp i sur., 1935).

2.3.3. Čišćenje i ljuštenje

Nakon fermentacije i sušenja kakaova zrna se obično transportiraju iz zemlje u kojoj su uzgojena. Nakon transporta slijedi faza čišćenja zrna gdje se od zrna odvajaju razne nečistoće. Ukoliko bi se preskočio ovaj korak nečistoće poput npr. kamenja ili metala bi mogle oštetiti uređaje u procesu prerade te uzrokovati veliku štetu, a ukoliko dospiju u krajnji proizvod, predstavljaju opasnost za potrošača. Čišćenje se provodi uklanjanjem grubih i finih nečistoća prosijavanjem, zatim uklanjanjem metala magnetima koji se koriste i kasnije u drugim fazama prerade, uklanjanjem kamenja i čestica visoke gustoće te uklanjanjem prašine i pijeska. Prašina i pijesak imaju abrazivno djelovanje te je njihovo uklanjanje vrlo bitno jer će brzo istrošiti dijelove uređaja (Beckett, 2009).

Također, treba očistiti i zrna od ljuske, što se može provoditi prije ili poslije procesa prženja zrna. Ljuska se uklanja iz više razloga, neki od njih su npr. to što je ljuska izložena nepoželjnim kontaminantima tijekom uzgoja, sadrži puno vlakana, zbog čega je vrlo tvrda i to bi uzrokovalo habanje uređaja za mljevenje pa treba provesti dodatne procese prerade ljuske. Teško je provesti uklanjanje ljuske od zrna u potpunosti, dio zrna ostaje zarobljen na ljusci. Zrno se podvrgava površinskoj toplinskoj obradi kako bi se olakšalo oslobađanje od ljuske. Zatim se koristi centrifugalna sila za lomljenje zrna. Nakon lomljenja ljuska se odvaja od zrna, a zrna koja su ostala cijela idu opet na proces lomljenja i razdvajanja (Beckett, 2009).

2.3.4. Alkalizacija i prženje

Alkalizacija zrna provodi se u bubnjevima ili drugim uređajima, a može se provoditi i alkalizacija pod tlakom. Kod procesa alkalizacije zrna se miješaju s lužnatom otopinom natrijevog hidroksida ili kalijevog karbonata te se zagrijavaju tijekom određenog vremena. Provodi se dok ne dođe do oksidacije fenolnih spojeva i do promjene boje zrna. Alkalizacijom dolazi do neutralizacije slobodnih organskih kiselina, promjena na polifenolima, djelomične hidrolize bjelančevina i promjene boje. Također se smanjuje trpkost i dolazi do nastanka poželjnih aroma. Nakon alkalizacije zrna se suše i idu na proces prženja. Alkalizirani prah ima bolju kvalitetu boje i manju trpkost (Beckett, 2009).

Prženjem se razvija karakterističan okus iz prekursora dobivenih u procesu fermentacije i sušenja zrna. Smanjuje se udio vlage na oko 2 % te se smanjuje broj prisutnih mikroorganizama, udio hlapivih kiselina, gorčina i čvrstoća zrna. Tijekom prženja Maillardovim

reakcijama nastaju komponente koje utječu na poželjan okus zrna, a to su esteri, alkoholi i dr. (Loullis i Pinakoulaki, 2018; Beckett, 2009).

Prženje se provodi u pržionicima grijanim na vrući zrak, suho zasićenu paru, infracrveno zračenje, smjesu zraka i sagorjelih plinova ili grijanjem kondukcijom. Vrijeme i temperatura prženja ključni su parametri kod prženja. Temperatura se kreće od 70 do 140 °C, a vrijeme od 5 do 70 minuta. Nakon prženja, zrna je potrebno odmah ohladiti na temperaturu 40-50 °C čime se zaustavlja termička razgradnja zrna. Ukoliko se ne bi provelo hlađenje odmah nakon prženja došlo bi do prepržavanja zrna, stvaranja tamne boje i gorkog okusa zrna (Ačkar, 2021).

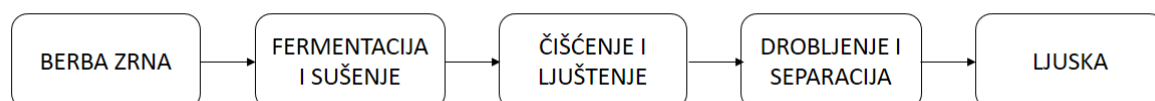
2.3.5. Mljevenje, prešanje i usitnjavanje

Kakaov lom se melje u kakaovu masu fine homogene strukture koja se dalje koristi za proizvodnju kakaovog praha. Mljevenjem se razara stanična stjenka zrna. Dobiva se kakaova masa koja se čuva do daljnje obrade (Beckett, 2009).

Prešanje se provodi u hidrauličkim prešama tijekom određenog vremena. Zagrijana kakaova masa prenosi se u prešu. Rastom tlaka u preši, izdvaja se kakaov maslac koji je u tekućem stanju, a pogača koja je odvojena od maslaca se usitnjava i pretvara u kakaov prah koji se zatim upotrebljava kao jedan od glavnih sastojaka u proizvodnji instant kakao napitaka. U kakaovom prahu zaostaje oko 20 % kakaovog maslaca. Za proizvodnju kakaovog praha s udjelom masti manjim od 20 % provodi se daljnja ekstrakcija s CO₂ ili se koriste druga otapala (Beckett, 2009).

2.4. KAKAOVA LJUSKA

Kakaova ljuska je nusproizvod koji se dobije preradom kakaovca (**Slika 2**). To je dio zrna koji se zajedno s klicom, prije ili nakon prženja, odvoji od kotiledona. Svježa kakaova zrna nakon branja idu na proces fermentacije, sušenja te čišćenja. Nakon čišćenja slijedi faza prženja te drobljenja i odvajanje klice i ljuske od kotiledona (Jozinović, 2012).



Slika 2 Proces odvajanja kakaove ljuske

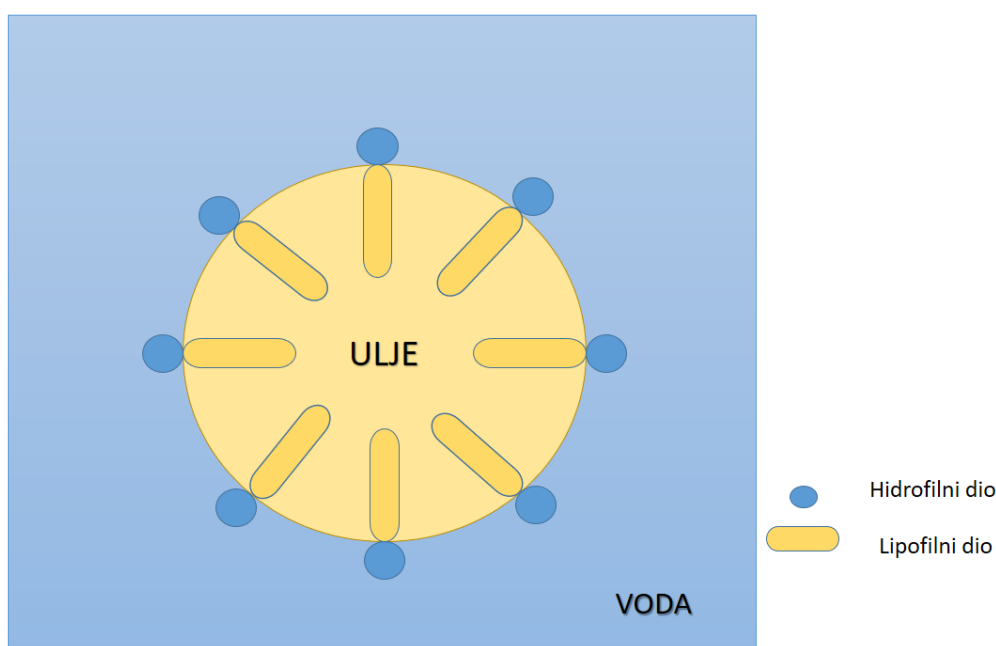
Ljuska čini 10 do 15 % prženog zrna te je količina otpada nastala odvajanjem ljuske vrlo značajna. Može se koristiti u prehrani životinja ili kao zaštita poljoprivrednih usjeva. Sadrži smolu, kalij, fosfate i dušik. U poljoprivredi se koristi za sprječavanje gubitka vlage iz tla te utječe i na sporiji rast korova i trave (Watson i sur., 2013).

Kakaova ljuska je bogata polifenolima, antioksidansima, proteinima, aminokiselinama, dijetalnim vlaknima i to je jedan od razloga zbog kojeg raste interes za inkorporacijom ljuske u prehrambenoj industriji, osobito u proizvodnji niskokalorične hrane, pekarskih proizvoda i dr. (Panak Balentić i sur., 2018).

Osim uporabe kakaove ljuske zbog dobrog nutritivnog sastava, kakaova ljuska u industriji se nastoji iskoristiti i kako bi se smanjila količina organskog otpada. Na zbrinjavanje otpada se troše velike količine novca te bi njegovo smanjenje povoljno utjecalo na ekonomiju poduzeća. Osim toga, iskorištavanjem sirovine u potpunosti, ili u što većoj mjeri također se smanjuju gubitci, odnosno povećava se iskorištenje same sirovine. Upotreba kakaove ljuske kao nusproizvoda pri proizvodnji čokolade bi bila najpovoljnija što se tiče ekonomske strane, jer se ljuska ne bi morala prevoziti iz tvornice čokolade, te bi se smanjili troškovi transporta. Iz ovih, ali i brojnih drugih razloga se provode brojna istraživanja načina na koje se kakaova ljuska može upotrijebiti u proizvodnji prehrambenih proizvoda (Jozinović i sur., 2017; Barišić i sur., 2020).

2.5. EMULGATORI

Emulgatori su površinski aktivne tvari koje smanjuju površinsku napetost između faza koje se ne miješaju te na taj način pojačavaju stabilnost emulzije (Krog i sur., 2004). Smještaju se na granici čvrste i tekuće faze (**Slika 3**). U čokoladnoj masi granicu čvrste faze čine kakaove čestice i čestice šećera, dok tekuću fazu čine masnoće, tj. kakaov maslac. Hidrofilni dio molekule emulgatora se orijentira prema krutoj fazi kakaovih čestica i šećera, dok se hidrofobni orijentira prema uljnoj fazi, kapljicama kakaova maslaca (Brdička, 1969; Schantz i Linke, 2001).



Slika 3 Princip djelovanja emulgatora (Web izvor 1)

Na taj način se masti povećava polarnost, dok se kristalima šećera i bezmasnim kakao česticama smanjuje. Stabilnost emulzije se može i dodatno povećati dodatkom stabilizatora. U prehrambenoj industriji emulgatori se koriste sa svrhom sprječavanja odvajanja faza u proizvodu i radi postizanja stabilnosti emulzija (Brdička, 1969; Schantz i Linke, 2001). Najčešće korišteni emulgatori u proizvodnji čokolade i proizvoda od čokolade su: lecitin, PGPR (poliglicerol poliricinoleat), citrem i citrem 2u1.

Lecitin

Lecitin je najčešće korišten emulgator u proizvodnji kakao napitaka i općenito proizvoda dobivenih od kaka. Dobiva se kao nusproizvod u procesu proizvodnje sojinog ulja. Lecitin je žute boje te sadrži podjednak broj hidrofilnih i lipofilnih skupina te se zbog tog svrstava u emulgatore ravnoteže. Osjetljiv je na djelovanje kiselina i enzima. Pri vrlo visokim temperaturama od 200 °C se razgrađuje. Pri visokim pH vrijednostima se razlaže, pri čemu se izdvaja kolin i dolazi do osapunjenja ostataka masnih kiselina. Lecitin je površinski vrlo aktivan te ga je potrebno dodati u malim količinama kako bi djelovao. Dodaje se u udjelu od 0,3 do 0,5 %. Djeluje na način da se pod njegovim utjecajem kapljice masti izduže i obavijaju krute čestice kakaova zrna ili šećera. Lecitin se može nalaziti u obliku tekućine ili u obliku praha (Škrabal, 2009).



Slika 4 Lecitin u prahu (Web izvor 2)

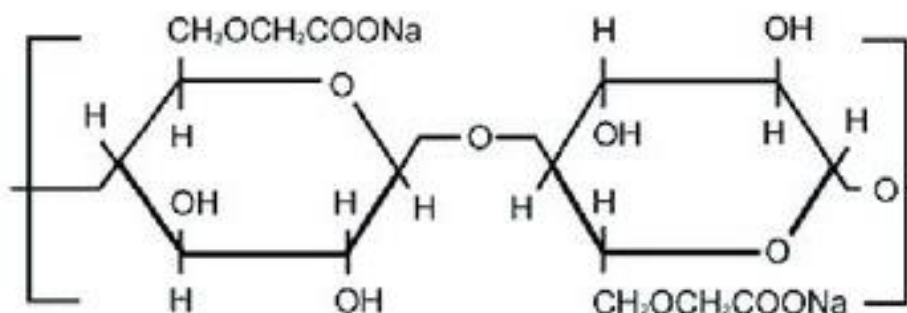
2.6. HIDROKOLOIDI

Hidrokoloidi su visokomolekularni polimeri koji se u industriji koriste u svrhu ugušćivanja, želiranja, kao stabilizatori emulzija i dr. Postoje hidrokoloidi dobiveni iz različitih izvora: animalni, botanički, mikrobnj, algalni i dr. U zadnjih nekoliko godina raste njihova uporaba u prehrambenoj industriji. Dodatak hidrokoloida u vrlo malim količinama ima značajan utjecaj na organoleptička svojstva proizvoda i njihovu teksturu. Koriste se kao dodaci u različite svrhe:

očuvanje vlažnosti, poboljšanje teksture proizvoda, očuvanje aroma i stabilizacija proizvoda tijekom dužeg vremenskog perioda. Koriste se u širokoj paleti proizvoda gdje se dodaju u malim koncentracijama. U prehrambenim proizvodima postoji mogućnost interakcije hidrokoloida i drugih sastojaka poput škroba, emulgatora, masti i dr. te interakcije s drugim hidrokoloidima gdje može doći do promjene njihovih svojstava. Njihovo korištenje je vrlo često zbog pozitivnog učinka u proizvodima, a da pri tom ne mijenjaju i ne utječu na okus i miris konačnog proizvoda (Phillips i Williams, 2000).

2.6.1. KARBOKSIMETIL CELULOZA

Karboksimetil celuloza (Carboxymethyl cellulose, CMC) (E466), na tržištu dostupna kao natrijeva sol, bijeli je prah bez mirisa i okusa. Dostupna je u tekućem (**Slika 6**) i praškastom obliku (Phillips i Williams, 2000).



Slika 5 Kemijska struktura karboksimetil celuloze (Hidayat i sur., 2018)

Karboksimetil celuloza (CMC) dobiva se kemijskom modifikacijom celuloze. Nastaje reakcijom s natrijevim hidroksidom i kloroocetnom kiselinom. Ona je ionski polimer koji s topljivim proteinima stvara komplekse oko izoelektrične regije proteina. Struktura CMC-a prikazana je na **Slici 5**. Topljiva je u hladnoj i toploj vodi i prilikom otapanja daje bezbojnu i bistru otopinu bez mirisa i okusa. Primjenjuje se u brojnim industrijama poput farmaceutske, tekstilne, prehrambene i dr. Koristi se za vezivanje i zadržavanje oblika proizvoda gdje sastojci samog proizvoda imaju sklonost raspadanju i nemaju osobito dobra svojstva vezivanja. Uloga dodatka CMC-a je povećanje viskoznosti i stabilizacija proizvoda te flokulacija. Postizanje viskoznosti

ovisi o veličini čestica praha. Kod upotrebe fino mljevenih prahova postiže se brži razvoj viskoznosti (Benchabane i Karim, 2008; Phillips i Williams, 2000).

Jedna od glavnih prednosti karboksimetil celuloze u odnosu na druge hidrokoloide je njena manja osjetljivost prema mikroorganizmima. Otporna je na toplinsku, enzimsku i mikrobiološku degradaciju. Može tvoriti visoko viskozne otopine. Te otopine su newtonovske tekućine, što znači da se njihova prividna viskoznost smanjuje rastom intenziteta smicanja. Koristi se u prehrambenoj industriji kao sredstvo za ugušćivanje, emulgiranje, vezanje, flokulaciju i dr. Potrebno je dodati male količine CMC-a za njegovo optimalno djelovanje (Phillips i Williams, 2000; Biswal i Singh, 2004).

Niska cijena, laka dostupnost i visoka učinkovitost su glavni razlozi njene sve češće primjene u brojnim industrijama. Također sve većoj upotrebi CMC-a pridonosi to što nema okus, miris i boju te njegov dodatak ne utječe na promjenu okusa, boje i mirisa gotovog proizvoda, osim toga nema niti kalorija. CMC sprječava odvajanje suspendiranih čestica uzrokovano gravitacijom. U kakao napitcima koristi se kako bi se spriječilo taloženje i stvaranje slojeva kod različitih temperatura. Kod proizvodnje instant proizvoda koristi se u obliku fino mljevenog praha kako bi se ubrzao proces povećanja viskoznosti (Rahman i sur., 2021).

2.6.2. Ostali hidrokoloidi

Neki od ostalih hidrokoloida su: ksantan guma, guar guma, guma arabica, agar i dr. Koriste se u proizvodnji raznih prehrambenih proizvoda poput sladoleda, raznih umaka i preljeva, ali i u drugim industrijama poput farmaceutske industrije (Phillips i Williams, 2000).

Ksantan guma je polisaharid kojeg luči mikroorganizam *Xanthomonas campestris*. Dobiva se fermentacijom u fermentoru nakon koje se otopina zagrijava kako bi se uništile prisutne bakterije. Ksantan guma se rekonstituira iz otopine taloženjem s izopropilnim alkoholom. Zatim slijedi sušenje, mljevenje i pakiranje. Koristi se kao zgušnjivač i stabilizator u prehrambenoj industriji. Topljiva je u hladnoj vodi. Niske je kalorijske vrijednosti te se iz tog razloga često upotrebljava u proizvodnji niskokaloričnih proizvoda kao zamjena za mast (Phillips i Williams, 2000).

Guar guma se dobiva iz sjemenki biljke *Cyamopsis tetragonolobus* koja raste u sušnim i polusušnim područjima. Topljiva je u hladnoj vodi i otporna je na niske pH vrijednosti. Ima vrlo

veliku moć zgušnjavanja. Koristi se u prehrambenoj industriji kao aditiv u svrhu postizanja stabilnosti i produljenja roka trajanja proizvoda. Često se koristi u proizvodnji raznih pića zbog svoje otpornosti na niske pH vrijednosti (Phillips i Williams, 2000).

Guma arabica se dobiva iz biljaka *Acacia senegal* i *Acacia seyal* koje spadaju u porodicu leguminoza. Uzgaja se u području od Zapadne Afrike do Indije. Guma arabica je prirodni polimer koji se otapa u vodi i pri tom daje bistru otopinu svjetlo žute do narančasto smeđe boje. Zbog svojstava emulgiranja, stabilizacije i zgušnjavanja ima veliku upotrebu u prehrambenoj industriji (Phillips i Williams, 2000).

Agar potječe iz Japana. Proizvode ga agarofilne morske alge. Sastoji se od agaroze i agaropektina. Koristi se u prehrambenoj industriji, ali i u biotehnoškoj svrhe (Phillips i Williams, 2000).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj dodatka kakaove ljuske i primjenu različitih vrsta karboksimetil celuloze na svojstva instant kakao napitaka.

3.2. MATERIJALI

U istraživanju su korišteni sljedeći materijali:

- kakao u prahu, Kandit d.o.o., Osijek, Hrvatska,
- kakaova ljuska, Kandit d.o.o., Osijek, Hrvatska,
- lecitin u prahu (E322), ACEF, Italija,
- CMC prah,
- CMC tekući, Celstab, Laffort, Francuska,
- bijeli kristal šećer, Viro tvornica šećera d.d., Hrvatska.

3.2.1. Reagensi i otapala

U istraživanju su korišteni sljedeći reagensi i otapala:

- destilirana voda,
- Folin-Ciocalteu reagens,
- heksan,
- galna kiselina,
- metanol (70 %-tni).

3.2.2. Uređaji

- Laboratorijski sušionik,
- Eksikator,
- Vorteks, Vortex genie 2, Scientific Industries, Inc., SAD,
- Spektrofotometar, UV-1800, SHIMADZU CORPORATION, Kyoto, Japan,
- Blender,
- Centrifuga, SIGMA 2-16, Osterode am Harz, Njemačka,
- Liofilizator, CHRIST, Alpha 2-4 LSCplus, Osterode am Harz, Njemačka,
- Analitička vaga, METTLER TOLEDO AB135-S,

- Ultrazvučna kupelj, BANDELIN SONOREX SUPER RK 102 H, Berlin, Njemačka,
- Kromametar, Konica Minolta CR s nastavkom za praškaste materijale, Langenhagen, Njemačka,
- Ultra freezer, Thermo Fisher Scientific (Suzhou), Jiangsu, Kina.

3.3. METODE

3.3.1. Priprema kakaove ljuske

Kakaova ljuska za proizvodnju instant napitaka pripremljena je na način da se nakon prženja ljuska odvojila od kakaovog zrna te je zatim mljevena i prosijana na sitima gdje se izdvojila frakcija <math><71 \mu\text{m}</math> da se tijekom konzumacije gotovog proizvoda ne bi osjetila pjeskovitost.

3.3.2. Priprema instant kakao napitka s dodatkom kakaove ljuske

Kakaova smjesa korištena u ovom radu sastojala se od kakaovog praha (Kandit d.d., Osijek, Hrvatska) dodavanog u udjelima od 30 %, 25 %, 20 % i 15 %, kakaove ljuske u udjelima od 5 %, 10 % i 15 %, te 69,5 % šećera (Viro d.d., Hrvatska). U ukupnu smjesu dodano je 0,4 % lecitina u prahu (ACEF, Italija) i CMC prah u prvoj recepturi, a CMC tekući u drugoj recepturi u udjelu od 0,1 %. Recepture su prikazane u **Tablici 1**. Instant prahovi proizvedeni su aglomeracijom i sušenjem (liofilizacijom i sušenjem u sušioniku pri 40 °C). Na **Slici 6** prikazan je izgled praha prije podvrgavanja procesu sušenja.

Kod jednog dijela uzoraka sušenje se provodilo u sušioniku pri temperaturi od 40 °C, dok se kod drugog dijela provodilo sušenje u liofilizatoru. Faza smrzavanja prije liofilizacije provedena je u zamrzivaču za ultraduboko zamrzavanje na temperaturi od -80 °C, a nakon toga je slijedilo sušenje u liofilizatoru na tlaku od 0,25 mbar.

Tablica 1 Recepture instant kakao napitaka

Uzorak	Kakaov prah	Kakaova ljuska	CMC prah	CMC tekući
CP-sušenje	30	0	0,1	
CT-sušenje	30	0		0,1
CP-liofilizacija	30	0	0,1	
CT-liofilizacija	30	0		0,1
CP-LJ5-sušenje	25	5	0,1	
CT-LJ5-sušenje	25	5		0,1
CP-LJ5-liofilizacija	25	5	0,1	
CT-LJ5-liofilizacija	25	5		0,1
CP-LJ10-sušenje	20	10	0,1	
CT-LJ10-sušenje	20	10		0,1
CP-LJ10-liofilizacija	20	10	0,1	
CT-LJ10-liofilizacija	20	10		0,1
CP-LJ15-sušenje	15	15	0,1	
CT-LJ15-sušenje	15	15		0,1
CP-LJ15-liofilizacija	15	15	0,1	
CT-LJ15-liofilizacija	15	15		0,1

*CP - uzorak s CMC-om u prahu, CT - uzorak s tekućim CMC-om, LJ5 - uzorak s udjelom kakaove ljuske od 5 %, LJ10 – uzorak s udjelom kakaove ljuske od 10 %, LJ15 – uzorak s udjelom kakaove ljuske od 15 %; svi uzorci su sadržavali 69,5 % šećera i 0,4 % lecitina



Slika 6 Uzorci instant kakao napitaka prije sušenja. Redom, slijeva na desno: uzorak bez dodatka kakaove ljuske, uzorak s 5 % kakaove ljuske, uzorak s 10 % kakaove ljuske, uzorak s 15 % kakaove ljuske. U uzorke je dodan i CMC u prahu.

3.3.3. Određivanje boje uzoraka

Instrumentalno određivanje boje provedeno je kolorimetrijom s tri poticaja. Metoda se temelji na trokomponentnoj teoriji vizualne percepcije boja, na činjenici da ljudsko oko ima

receptore za tri primarne boje (crvenu, zelenu i plavu) i sve ostale boje vidi kao kombinaciju ove tri osnovne boje (Škaljac, 2014).

Za određivanje boje pripremljenih uzoraka korišten je uređaj kromametar Konica Minolta CR-400 s nastavkom za praškaste proizvode (**Slika 7**). Mjerenje boje je provedeno u sustavima CIEL*a*b i LCh. Kromametar je prije mjerenja kalibriran pomoću kalibracijske pločice. Za svaki uzorak je provedeno pet mjerenja te je određena srednja vrijednost i standardna devijacija.



Slika 7 Kromametar Konica Minolta CR-400

Ukupna promjena boje ΔE se računa prema **formuli (1)**:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2} \quad (1)$$

L_0^* , b_0^* , a_0^* predstavljaju vrijednost boje za kontrolni uzorak. Kromametar daje vrijednosti za sljedeće parametre:

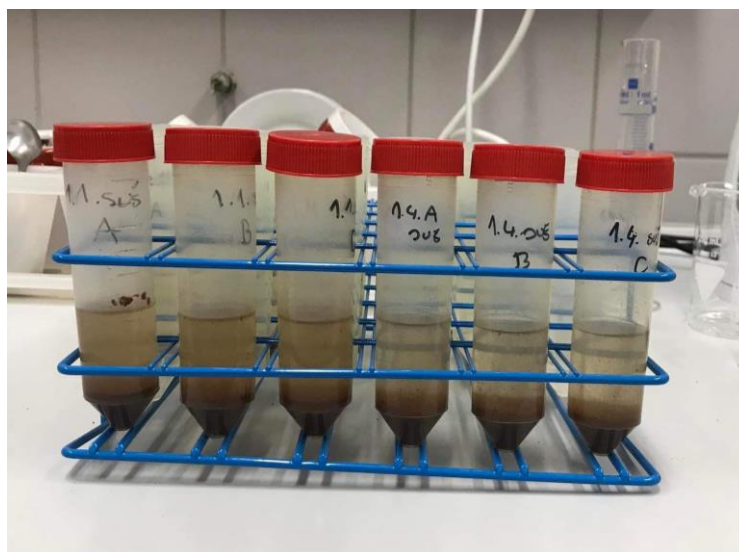
- L^* - svjetlina,
- a^* - ukoliko su dobivene vrijednosti za ovaj parametar negativne, u domeni su zelene boje, ukoliko su pozitivne, u domeni su crvene boje,
- b^* - ukoliko su dobivene vrijednosti za ovaj parametar negativne, u domeni su plave boje, ukoliko su pozitivne, u domeni su žute boje,
- C – zasićenost boje,

- h° - ton boje, kreće se u rasponu od 0° (crvena), 90° (žuta), 180° (zelena), 270° (plava) te natrag do 0° .

3.3.4. Vlažljivost instant prahova

Vlažljivost instant prahova određena je kako je opisao Schubert (1980). Vrijeme vlažljivosti (u sekundama) je vrijeme potrebno da se sav prah (2 g) navlaži i prodre ispod površine destilirane vode (20 mL) pri sobnoj temperaturi. Analize su rađene u tri ponavljanja za svaki uzorak.

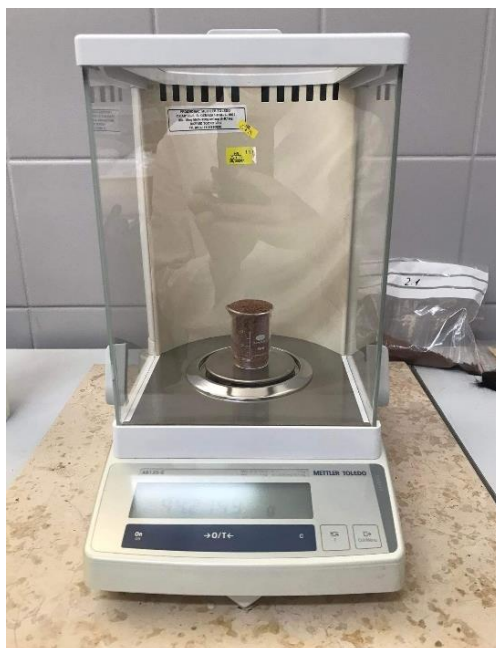
Izvagana su 2 g uzorka i usipana su u kivete od 50 mL u kojima se nalazilo 20 mL destilirane vode (**Slika 8**). Mjereno je vrijeme potrebno da se sve čestice potope i propadnu ispod površine vode.



Slika 8 Određivanje vlažljivosti instant prahova

3.3.5. Specifični volumen i nasipna gustoća

Specifični volumen i nasipna gustoća su određeni prema metodi koju su opisali de Escalada Pla i sur. (2012). Specifični volumen izračunat je kao inverzna vrijednost prividne gustoće. Za mjerenja nasipne gustoće, svaki uzorak je izvagan pomoću analitičke vage (**Slika 9**) te je svaki uzorak usipan u posudu poznatog volumena, u našem slučaju je to posuda od 43 mL, kako bi se odredilo koliko masu zauzima uzorak u posudi određenog volumena. Mjerenja su ponovljena 3 puta za svaki uzorak.



Slika 9 Određivanje nasipne gustoće

3.3.6. Određivanje ukupnih fenola

Ekstrakcija

Ekstrakcija bioaktivnih komponenti iz uzoraka instant kakao praha provedena je prema Adamson i sur. (1999). Prije ekstrakcije, izvagano je 2 g uzorka nakon čega je tretiran tri puta s 10 mL n-heksana kako bi se uklonili lipidi. Odmašćeni uzorak se sušio na zraku 24 h (**Slika 10**). Nakon toga je proveden postupak ekstrakcije bioaktivnih komponenti. Odmašćeni uzorak je pomiješan s 5 mL 70 %-tnog metanola, tretiran ultrazvukom 30 minuta, centrifugiran 10 minuta pri 3000 o/min i supernatant je dekantiran u odmjernu tikvicu od 10 mL. Postupak ekstrakcije u ultrazvučnoj kupelji i centrifugiranje je ponovljeno još jednom s istom količinom 70 %-tnog metanola. Nakon spajanja ekstrakata, odmjerna tikvica je napunjena do oznake sa 70 %-tnim metanolom.

Spektrofotometrijsko određivanje ukupnih fenola

Za određivanje ukupnih fenola korištena je modificirana Folin-Ciocalteu metoda (Vinson i sur., 2001) koja se provodi u kiselim uvjetima (bez dodatka Na_2CO_3) kako bi se uklonila

interferencija šećera s Folin-Ciocalteu reagensom. U epruvete je dodano 100 μ L ekstrakta i 1 mL 10 %-tnog Folin-Ciocalteu reagensa. Nakon miješanja tijekom 2 minute, smjesa je inkubirana 20 minuta u tami na sobnoj temperaturi. Apsorbancija je određena na 750 nm u odnosu na slijepu probu. Kvantifikacija je provedena korištenjem galne kiseline kao standarda (0,14-0,70 mg/mL), a rezultati su izraženi kao mg ekvivalenta galne kiseline po g odmašćenog uzorka (mg GAE/g).



Slika 10 Sušenje odmašćenih uzoraka instant napitaka

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. BOJA INSTANT KAKAO NAPITAKA

Tablica 2 Boja instant kakao napitaka u koje je dodan CMC u prahu

Uzorak	L*	a*	b*	C	h*	ΔE
CP- sušenje	40,26±0,02	10,69±0,07	14,54±0,04	18,05±0,05	53,68±0,19	
CP-liofilizacija	38,03±0,01	10,51±0,03	13,23±0,02	16,90±0,01	51,55±0,13	2,59±0,01
CP-LJ5-sušenje	41,40±0,46	9,60±0,06	13,59±0,03	16,64±0,03	54,78±0,20	1,87±0,30
CP-LJ5-liofilizacija	37,39±0,03	10,13±0,06	13,20±0,03	16,65±0,03	52,50±0,22	3,22±0,03
CP-LJ10-sušenje	43,13±0,04	10,11±0,06	15,46±0,04	18,47±0,03	56,82±0,20	3,08±0,05
CP-LJ10-liofilizacija	39,46±0,38	9,39±0,12	13,48±0,09	16,43±0,10	55,13±0,38	1,89±0,02
CP-LJ15-sušenje	44,55±0,04	9,55±0,07	15,58±0,06	18,27±0,03	58,49±0,26	4,56±0,05
CP-LJ15-liofilizacija	38,57±0,03	9,07±0,05	12,95±0,04	15,82±0,05	55,00±0,16	2,83±0,04

*CP - uzorak s CMC-om u prahu, LJ5 - uzorak s udjelom kakaove ljske od 5 %, LJ10 – uzorak s udjelom kakaove ljske od 10 %, LJ15 – uzorak s udjelom kakaove ljske od 15 %; svi uzorci su sadržavali 69,5 % šećera i 0,4 % lecitina

Tablica 3 Boja instant kakao napitaka u koje je dodan tekući CMC

Uzorak	L*	a*	b*	C	h*	ΔE
CT-sušenje	42,89±0,02	10,83±0,05	15,67±0,05	19,05±0,04	55,34±0,17	
CT-liofilizacija	39,54±0,01	9,58±0,05	11,89±0,04	15,27±0,02	51,14±0,25	5,20±0,02
CT-LJ5-sušenje	41,13±0,01	9,92±0,01	13,85±0,16	17,08±0,04	54,51±0,09	2,69±0,10
CT-LJ5-liofilizacija	35,92±0,02	10,01±0,04	12,64±0,06	16,12±0,04	51,61±0,20	7,64±0,02
CT-LJ10-sušenje	42,49±0,02	9,62±0,05	14,78±0,03	17,63±0,02	56,93±0,16	1,55±0,03
CT-LJ10-liofilizacija	38,36±0,02	9,42±0,04	13,31±0,03	16,30±0,03	54,71±0,15	5,29±0,01
CT-LJ15-sušenje	44,46±0,02	9,60±0,05	15,63±0,04	18,35±0,02	58,43±0,18	1,99±0,03
CT-LJ15-liofilizacija	38,99±0,06	8,89±0,06	13,06±0,03	15,80±0,04	55,76±0,21	5,07±0,04

* CT - uzorak s tekućim CMC-om, LJ5 - uzorak s udjelom kakaove ljske od 5 %, LJ10 – uzorak s udjelom kakaove ljske od 10 %, LJ15 – uzorak s udjelom kakaove ljske od 15 %; svi uzorci su sadržavali 69,5 % šećera i 0,4 % lecitina

Instrumentalno određivanje boje uključuje mjerenje parametara L* (svjetlina), a* (crvena ili zelena domena), b* (žuta ili plava domena), C (zasićenost boje) i h° (ton boje).

Iz **Tablica 2** i **3** vidljivo je kako je kod instant kakaovih napitaka podvrgnutih procesu konvekcijskog sušenja L* vrijednost nešto viša nego kod procesa liofilizacije, što znači da su uzorci sušeni konvekcijski svjetliji od uzoraka sušenih liofilizacijom. Dodatkom ljske u udjelima od 5 %, 10 % i 15 % došlo je do promjena boje. Povećanjem udjela ljske L* vrijednost je rasla nešto više kod uzoraka sušenih konvekcijom, dok su kod liofiliziranih uzoraka u odnosu na

uzorke sušene konvekcijom promjene bile nešto manje. Uzorci s CMC-om u prahu imali su više L^* vrijednosti u odnosu na uzorke s tekućim CMC-om. Odstupanje se javlja kod uzoraka u kojima nije dodana ljuska, gdje je L^* vrijednost bila viša kod uzoraka u koje je dodan tekući CMC. Najsvjetliji uzorak je onaj koji je imao najveću L^* vrijednost, a to je uzorak kojem je dodano 15 % kakaove ljeske i CMC-a u prahu sušen konvekcijom ($44,55 \pm 0,04$) (**Tablica 2**), dok je najtamniji bio liofilizirani uzorak s 5 % kakaove ljeske i tekućim CMC-om ($35,92 \pm 0,02$) (**Tablica 3**).

Kod mjerenja a^* i b^* parametara sve dobivene vrijednosti su pozitivne, što znači da su uzorci u domeni crvene i žute boje, što je u skladu s primijenjenim sirovinama. Promjena u parametrima a^* i b^* se može uočiti između uzoraka u koje je dodan CMC u prahu i tekući CMC. Parametar b^* je viši kod dodatka tekućeg CMC-a u uzorcima bez dodatka ljeske te u uzorcima gdje je ljeska dodana u udjelu od 15 %. Parametri a^* i b^* imaju višu vrijednost kod uzoraka dobivenih konvekcijskim sušenjem u odnosu na uzorke dobivene sušenjem liofilizacijom, uz iznimku uzoraka u kojima je dodana kakaova ljeska u udjelu od 5 % gdje je parametar a^* viši kod uzoraka sušenih liofilizacijom. Ovi rezultati se podudaraju sa istraživanjem Wojdyło i sur. (2019). Razlog je to što se kod liofilizacije primjenjuje niža temperatura koja samim tim ima manji utjecaj na boju praha. Povišenje temperature uzrokuje nastanak smeđih spojeva Maillardovim reakcijama.

Ukupna promjena boje, ΔE je rasla s porastom udjela kakaove ljeske u oba slučaja sušenja. Kod uzoraka s tekućim CMC-om vrijednost ΔE bila je viša u odnosu na uzorke s CMC-om u prahu, uz iznimku uzorka sušenog konvekcijom s dodatkom 10 % kakaove ljeske i tekućim CMC-om i uzorka sušenog konvekcijom s 15 % kakaove ljeske i tekućim CMC-om, gdje je ΔE bio niži u odnosu na uzorke s CMC-om u prahu.

Ton boje h^* bio je između 51° - 58° u svim uzorcima. Nalazi se u domeni između crvene (0°) i žute (90°) boje, što je u skladu sa primijenjenim sirovinama. Blago je rastao kod dodatka većeg udjela ljeske u uzorak. Također veći je kod uzoraka koji su sušeni konvekcijom.

4.2. VLAŽLJIVOST INSTANT PRAHOVA

Tablica 4 Vlažljivost instant kakao prahova

Uzorak	Vlažljivost (s)
CP-sušenje	22,67 ± 3,68
CT-sušenje	28,67 ± 1,25
CP-liofilizacija	54,33 ± 9,84
CT-liofilizacija	27,00 ± 2,45
CP-LJ5-sušenje	13,00 ± 2,16
CT-LJ5-sušenje	11,67 ± 0,94
CP-LJ5-liofilizacija	116,00 ± 0,82
CT-LJ5-liofilizacija	375,67 ± 66,00
CP-LJ10-sušenje	902,00 ± 49,07
CT-LJ10-sušenje	39,00 ± 2,16
CP-LJ10-liofilizacija	1115,67 ± 450,22
CT-LJ10-liofilizacija	203,00 ± 30,63
CP-LJ15-sušenje	2476,67 ± 117,40
CT-LJ15-sušenje	2217,33 ± 125,91
CP-LJ15-liofilizacija	729,67 ± 191,54
CT-LJ15-liofilizacija	613,33 ± 147,05

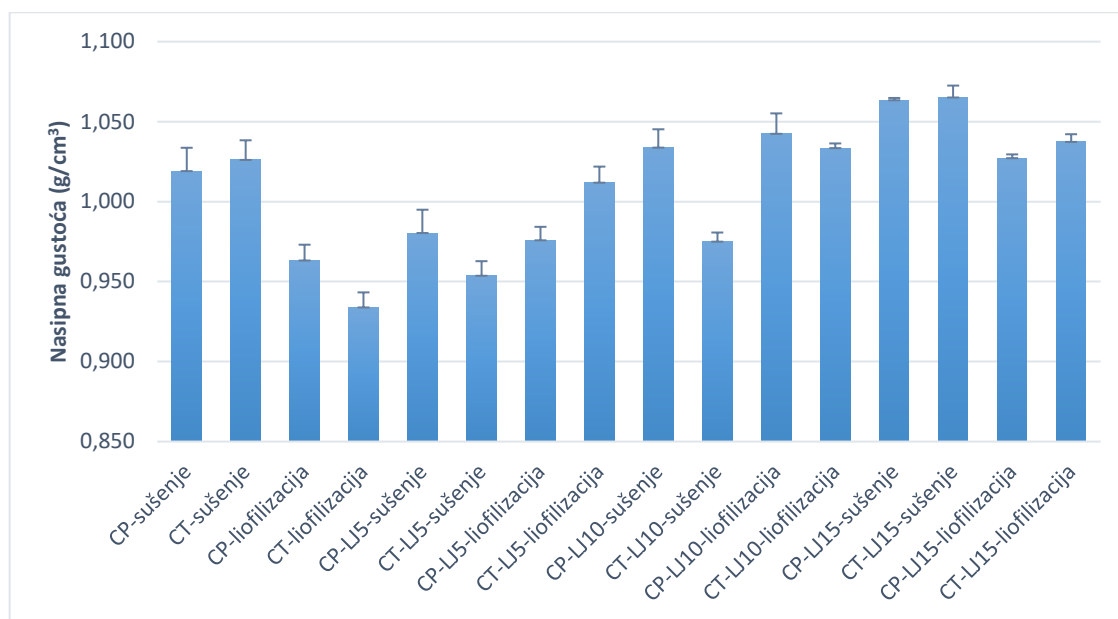
*CP - uzorak s CMC-om u prahu, CT - uzorak s tekućim CMC-om, LJ5 - uzorak s udjelom kakaove ljuske od 5 %, LJ10 – uzorak s udjelom kakaove ljuske od 10 %, LJ15 – uzorak s udjelom kakaove ljuske od 15 %; svi uzorci su sadržavali 69,5 % šećera i 0,4 % lecitina

Dobivena vremena vlažljivosti instant kakao prahova (**Tablica 4**) razlikuju se u ovisnosti o udjelu dodatka kakaove ljuske i načinu sušenja uzoraka. Najduže vrijeme vlaženja imali su uzorci u kojima je ljuska dodana u udjelu 15 % i koji su podvrgnuti konvekcijskom sušenju (CP-LJ15-sušenje i CT-LJ-15-sušenje). Nakon toga slijede uzorci s 10 % kakaove ljuske i CMC-om u prahu (CP-LJ10-sušenje i CP-LJ10-liofilizacija). Dodatkom kakaove ljuske u većim udjelima, raste i vrijeme potrebno za vlaženje praha.

Kod uzoraka s dodatkom ljuske u udjelu 10 % uočava se da uzorci u koje je dodan CMC u tekućem obliku imaju kraće vrijeme vlaženja od uzoraka u koje je dodan CMC u prahu. U većini uzoraka je bilo potrebno duže vrijeme za vlaženje uz dodatak CMC-a u prahu. Dodatkom CMC-a postiže se bolja topljivost praha. Tekući CMC se bolje dispergira u uzorku i zbog toga je kod uzoraka u koje je dodan tekući CMC nešto kraće vrijeme vlaženja praha (Rahman i sur., 2021).

Uzorci dobiveni sušenjem liofilizacijom su imali dulje vrijeme vlaženja, uz iznimku uzoraka s dodanom ljuskom u udjelu 15 %, gdje su znatno dulje vrijeme vlaženja imali uzorci sušeni konvekcijom.

4.3. SPECIFIČNI VOLUMEN I NASIPNA GUSTOĆA



Slika 11 Nasipna gustoća instant kakao prahova

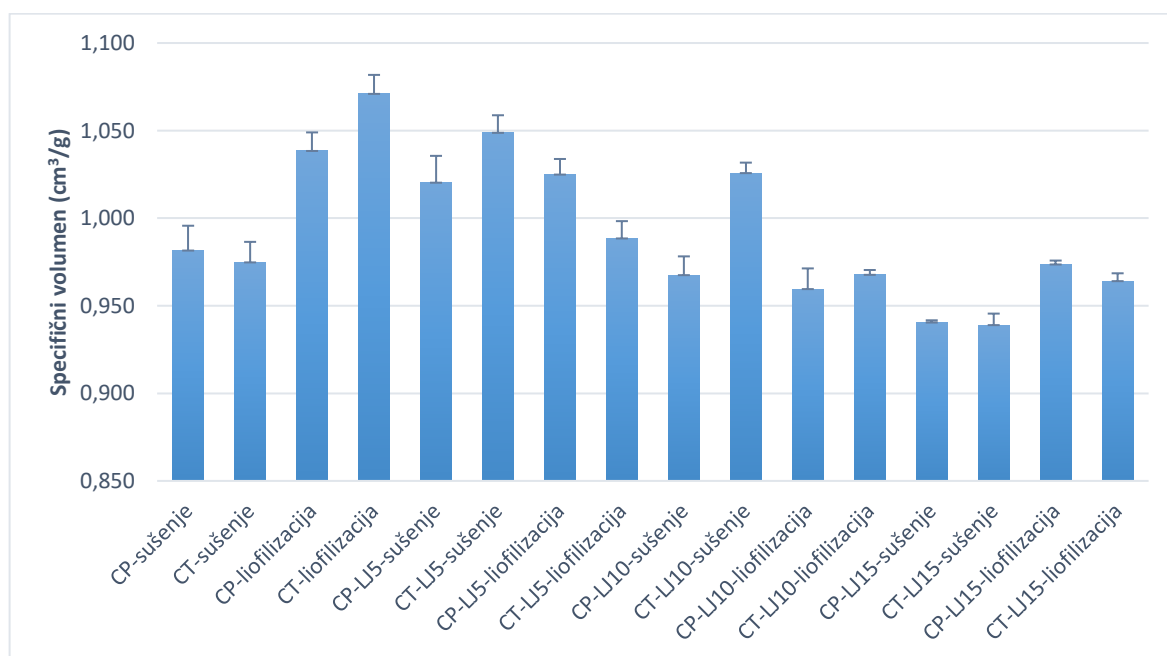
*CP - uzorak s CMC-om u prahu, CT - uzorak s tekućim CMC-om, LJ5 - uzorak s udjelom kakaove ljuske od 5 %, LJ10 – uzorak s udjelom kakaove ljuske od 10 %, LJ15 – uzorak s udjelom kakaove ljuske od 15 %; svi uzorci su sadržavali 69,5 % šećera i 0,4 % lecitina

Nasipna gustoća predstavlja omjer mase granuliranog materijala i volumena kojeg taj materijal zauzima nakon stavljanja u mjerni cilindar. Ona ovisi o brojnim činjenicama kao što su: površina čestica, veličina čestica, oblik, procesi obrade, kao npr. sušenje i dr.

Nasipna gustoća bila je najveća kod uzorka s 15 % kakaove ljuske i tekućim CMC-om sušenog konvekcijom (CT-LJ15-sušenje), a najmanja kod liofiliziranih uzoraka bez dodatka kakaove ljuske (CP-liofilizacija i CT-liofilizacija) (**Slika 11**). Na grafu je vidljivo da je nasipna gustoća rasla dodatkom većeg udjela ljuske te sušenjem u sušioniku. Za oblik CMC-a (u prahu ili tekući) nije

zabilježen trend utjecaja na nasipnu gustoću. Značajniji utjecaj na promjenu nasipne gustoće imali su dodatak ljsuske i način sušenja.

Niže vrijednosti nasipne gustoće zabilježene su kod uzoraka sušenih liofilizacijom u usporedbi s uzorcima sušenim konvekcijom. Kod sušenja liofilizacijom, migracija, odnosno sublimacija vode dovodi do velike poroznosti uzoraka. Zbog velike poroznosti više je zraka zarobljeno između ili u porama čestica (Buljat i sur., 2019). Niske vrijednosti nasipne gustoće kod uzoraka sušenih liofilizacijom podudaraju se s rezultatima dobivenim istraživanjem Chaloeichitratham i sur. (2018), gdje je nasipna gustoća niža u uzorcima *curry* praha sušenim liofilizacijom, u odnosu na prah sušen na 50 °C, zbog visoke poroznosti uzoraka.



Slika 12 Specifični volumen instant kakao prahova

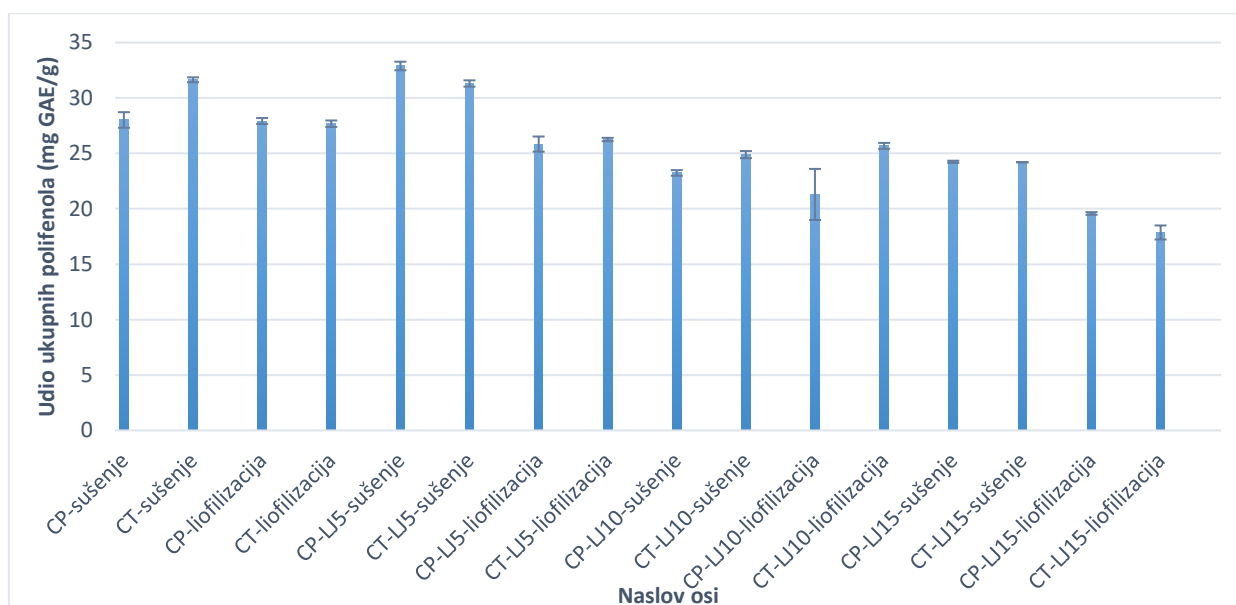
*CP - uzorak s CMC-om u prahu, CT - uzorak s tekućim CMC-om, LJ5 - uzorak s udjelom kakaove ljsuske od 5 %, LJ10 – uzorak s udjelom kakaove ljsuske od 10 %, LJ15 – uzorak s udjelom kakaove ljsuske od 15 %; svi uzorci su sadržavali 69,5 % šećera i 0,4 % lecitina

Specifični volumen kod uzoraka dobivenih sušenjem konvekcijom raste dodatkom kakaove ljsuske u udjelu od 5 %. Dodatkom većeg udjela specifični volumen opada (**Slika 12**). Dodatkom ljsuske u većim količinama volumen opada jer se povećava udio vlakana iz ljsuske u uzorku te uzorak upija veću količinu vode (Gómez i sur., 2007). Kod uzoraka sušenih liofilizacijom

specifični volumen opada dodatkom ljuske već u udjelu 5 % te nastavlja opadati dodatkom ljuske u udjelima 10 % i 15 %.

4.4. UKUPNI POLIFENOLI

Kakao je bogat izvor polifenola koji imaju izrazito povoljan utjecaj na ljudsko zdravlje. Polifenoli se u kakau skladište u pigmentnim stanicama. Najzastupljeniji su flavan-3-oli, antocijani i proantocijanidini. Prosječan sadržaj polifenola u nefermentiranom zrnu iznosi 120-180 g/kg (Rusconi i Conti, 2010). Prerada kakaova utječe na smanjenje udjela polifenola, naročito prženje i fermentacija (Corti i sur., 2009). Sadržaj ukupnih polifenola u kakaovu prahu je $48 \pm 2,1$ mg/g (Crozier i sur., 2011).



Slika 13 Udio ukupnih polifenola u instant kakaoo prahovima

*CP - uzorak s CMC-om u prahu, CT - uzorak s tekućim CMC-om, LJ5 - uzorak s udjelom kakaove ljuske od 5 %, LJ10 – uzorak s udjelom kakaove ljuske od 10 %, LJ15 – uzorak s udjelom kakaove ljuske od 15 %; svi uzorci su sadržavali 69,5 % šećera i 0,4 % lecitina

Udio ukupnih polifenola u ovom radu određen je Folin-Ciocalteu metodom. Rezultati (**Slika 13**) prikazuju da je najveći udio polifenola izmjeren u uzorku s dodatkom 5 % kakaove ljuske i CMC-om u prahu sušenom konvekcijom (CP-LJ5-sušenje), a iznosi 32,89 mg/g. Udio polifenola smanjivao se s povećanjem udjela kakaove ljuske i smanjenjem udjela kakaova praha u uzorcima, što se podudara sa istraživanjem Barišić i sur. (2020), gdje je udio polifenola

opadao dodatkom kakaove ljske u čokoladu u udjelima od 5 % do 15 %. Udio polifenola se smanjuje dodatkom ljske iz razloga što ih u ljsci ima manje nego u samom zrnu što je vidljivo u istraživanju Karim i sur. (2014) koji su analizirali ukupan sadržaj polifenola u ljsci i u zrnu kaka.

Najniži sadržaj polifenola imao je liofilizirani uzorak s 15 % kakaove ljske i tekućim CMC-om (CT-LJ15-liofilizacija), a iznosio je 17,86 mg/g. Ukupni udio polifenola (engl. *total phenolic content* - TPC) je veći kod uzoraka dobivenih sušenjem konvekcijom, dok je kod uzoraka dobivenih liofilizacijom nešto niži. Takav rezultat ne podudara se s rezultatima Wojdyło i sur. (2019) koji su proučavali utjecaj različitih tehnika sušenja na polifenole kineske datulje. Navedeni autori utvrdili su viši udio ukupnih polifenola u uzorcima sušenim liofilizacijom, što su povezali s primijenjenom nižom temperaturom kod sušenja liofilizacijom, a uočili su i da temperatura sušenja ima veći utjecaj na TPC nego vrijeme sušenja. Također se rezultati ne podudaraju niti s istraživanjem Majid i Rining (2018), koji su istraživali utjecaje različitih načina sušenja na sadržaj polifenola u kakaovom zrnu. Utvrdili su da je veći sadržaj polifenola bio u uzorcima kaka koji je sušen liofilizacijom zbog upotrebe nižih temperatura te manje degradacije polifenola koji su termolabilni sastojci te iz razloga što se prilikom zamrzavanja uzoraka inaktiviraju enzimi koji uzrokuju razgradnju polifenola.

Odstupanje u odnosu na navedena istraživanja se može objasniti tako što Folin-Ciocalteu reagens ne mjeri samo fenole nego sve reducirajuće tvari, odnosno mjeri ukupni redukcijski kapacitet uzorka (Platzer i sur., 2021). Folin-Ciocalteu reagens reagira sa spojevima koji sadrže dušik, mnogim vitaminima, nukleotidnim bazama, tiolima, nezasićenim masnim kiselinama, organskim kiselinama i dr. Tijekom sušenja konvekcijom nastaju brojni spojevi koji kasnije mogu reagirati s Folin-Ciocalteu reagensom. Istraživanje Evertte i sur. (2010), pokazalo je da brojne reducirajuće tvari, prilikom određivanja ukupnih polifenola reagiraju s Folin-Ciocalteu reagensom i utječu na prividno povećanje ukupnih polifenola. U istraživanju je ispitano preko 80 spojeva i dobiveni su rezultati da su svi ispitani fenoli, proteini i tioli bili reaktivni prema reagensu. Mnogi derivati vitamina također su bili reaktivni, spojevi koji sadrže nukleotidnu bazu gvanin i trioze gliceraldehid i dihidroxiaceton. Tijekom sušenja uzoraka konvekcijom u odnosu na sušenje liofilizacijom, dolazi do nastanka reducirajućih spojeva koji zatim mogu dovesti do prividnog povećanja sadržaja ukupnih polifenola u ispitivanim uzorcima.

5.ZAKLJUČCI

Na temelju dobivenih rezultata u ovom istraživanju, izvedeni su sljedeći zaključci:

1. Dodatak kakaove ljske i različiti načini sušenja utjecali su na boju instant kakao napitaka. Dodatkom ljske u udjelima od 5 % do 15 % boja je postajala svjetlija. Također, svjetliji uzorci su bili oni koji su sušeni konvekcijom u odnosu na one sušene liofilizacijom. Uzorak s dodatkom 15 % kakaove ljske i karboksimetil celulozom (CMC) u prahu sušen konvekcijom bio je najsvjetliji, dok je najtamniji bio liofilizirani uzorak s dodatkom 5 % kakaove ljske i tekućim CMC-om. Kod sušenja uzoraka liofilizacijom, dodatak kakaove ljske nije znatno utjecao na boju uzoraka.
2. Dodatak kakaove ljske u različitim udjelima i različiti postupci sušenja uzoraka utjecali su na vlažljivost instant kakao napitaka. Dodatkom ljske povećavalo se vrijeme vlaženja uzoraka. Najduže vrijeme vlaženja je imao uzorak s udjelom kakaove ljske 15 % i CMC-om u prahu sušen konvekcijom, a najkraće uzorak s 5 % kakaove ljske i tekućom CMC-om sušen konvekcijom. Kraće vrijeme vlažljivosti imali su uzorci sušeni konvekcijom. Dodatkom kakaove ljske u većim udjelima, raslo je i vrijeme potrebno za vlaženje praha.
3. Dodatak kakaove ljske utjecao je na nasipnu gustoću uzoraka. Dodatkom ljske nasipna gustoća je rasla, a najveća je bila kod uzorka s 5 % kakaove ljske i tekućim CMC-om sušenog konvekcijom. Niže vrijednosti nasipne gustoće bile su kod uzoraka sušenih liofilizacijom. Specifični volumen opadao je dodatkom kakaove ljske. Kod sušenja u sušioniku specifični volumen uzoraka rastao je dodatkom ljske u udjelu 5 % te zatim opadao dodatkom većih udjela. Kod uzoraka sušenih liofilizacijom specifični volumen opadao je povećanjem udjela ljske.
4. Dodatak kakaove ljske i načini sušenja utjecali su na udio ukupnih polifenola u uzorcima. Dodatkom kakaove ljske smanjio se ukupni udio polifenola u uzorcima. U uzorcima sušenim konvekcijom izmjeren je veći udio polifenola u odnosu na uzorke sušene liofilizacijom. Postoji mogućnost da je rezultat kod uzoraka sušenih konvekcijom prividno veći zbog reakcije Folin-Ciocalteuog reagensa s reducirajućim spojevima nastalih prilikom sušenja u sušioniku.

6. LITERATURA

- Ačkar Đ: Materijali s predavanja „*Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda*“. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2021.
- Adamson GE, Lazarus SA, Mitchell AE, Prior RL, Cao G, Jacobs PH, Kremers BG, Hammerstone JF, Rucker RB, Ritter KA, Schmitz HH: HPLC Method for the Quantification of Procyanidins in Cocoa and Chocolate Samples and Correlation to Total Antioxidant Capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47:4184–4188, 1999.
- Afoakwa EO, Qoao J, Takrama J, Simpson Budu A, Kwesi Saalia F: Chemical composition and physical quality characteristics of Ghanaian cocoa beans as affected by pulp preconditioning and fermentation. *Journal of Food Science and Technology* 50(6):1097-1105, 2013.
- Barbosa-Cánovas GV, Ortega- Rivas E, Juliano P, Yan H: *Food Powders: Physical Properties, Processing, and Functionality* Springer, Boston, 2015.
- Barišić V, Jozinović A, Flanjak I, Šubarić D, Babić J, Miličević B, Doko K, Ačkar Đ: Difficulties with Use of Cocoa Bean Schell in Food Production and High Voltage Electrical Discharge as a Possible Solution. *Sustainability* 12:3981, 2020.
- Beckett ST: *Industrial Chocolate Manufacture and use. Fourth Edition*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, 121-139, 2009.
- Benchabane A, Karim B: Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *Colloid and Polymer Science* 286(10):1173-1180, 2008.
- Benković M, Bauman I: Agglomeration of cocoa powder mixtures – influence of process conditions on physical properties of the agglomerates. *Journal on Processing and Energy in Agriculture* 15:46-49, 2011.
- Benković M, Jurinjak Tušek A, Belščak-Cvitanović A, Lenart A, Domian E, Komes D, Bauman I: Artificial neural network modelling of changes in physical and chemical properties of cocoa powder mixtures during agglomeration. *Journal of food Science and Technology* 64, 140-148, 2015.
- Biswal DR, Singh RP: Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer, *Carbohydrate Polymers*, Indian Institute of Technology Kharagpur, India, 2004.
- Brdička R: *Osnove fizikalne kemije*. Školska knjiga, Zagreb, 1969.
- Buljat AM, Jurina T, Jurinjak Tušek A, Valinger D, Gajdoš Kljusurić J, Benković M: Applicability of Foam Mat Drying Process for Production of Instant Cocoa Powder Enriched with Lavender Extract. *Food Technology and Biotechnology* 57(2), 159-170, 2019.
- Chaloeichitratham N, Mawilai P, Pongsuttiyakorn T, Pornchalermpong P: Effect of drying methods on properties of green curry powder. *MATEC Web of Conferences*, 192:03023, 2018.

- Chandramohan VP: Convective drying of food materials: An overview with fundamental aspect, recent developments, and summary. *Heat Transfer* 49: 1281– 1313, 2020.
- Corti R, Flammer AJ, Hollenberg NK, Luscher TF: Cocoa and Cardiovascular Health. *Circulation* 119, 1433 – 1441, 2009.
- Crozier SJ, Preston AG, Hurst JW, Payne MJ, Mann J, Hainly L, Miller DL: Cacao seeds are a "Super Fruit": A comparative analysis of various fruit powders and products. *Chemistry Central Journal* 5, 1-6, 2011.
- Dai Q: Effects of alkalization and roasting on free and bound phenolic compounds in cocoa nibs and shells. *A Master Thesis in food science*. The Pennsylvania State University, 2017.
- De Escalada Pla MF, González P, Sette P, Portillo F, Rojas AM, Gerschenson LN: Effect of processing on physico-chemical characteristics of dietary fibre concentrates obtained from peach (*Prunus persica* L.) peel and pulp. *Food Research International* 49(1), 184–192, 2012.
- Evertte JD, Bryant QM, Green AM, Abbey YA, Wangila GW, Walker RB: Thorough Study of Reactivity of Various Compound Classes toward the Folin-Ciocalteu Reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58:8139-8144, 2010.
- Gómez M, Ronda F, Caballero PA, Blanco CA, Rosell CM: Functionality of different hydrocolloids on the quality and shelf-life of yellow layer cakes. *Food Hydrocolloids*, 21, 167–173, 2007.
- Gutierrez TJ: State-of-the-Art Chocolate Manufacture: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 16, 1313 – 1344, 2017.
- Hardy Z, Jideani VA: Foam-mat drying technology: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 57:12, 2560-2572, 2017.
- Hidayat S, Ardiaksa P, Riveli N, Rahayu I: Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose (CMC) from salak-fruit seeds as anode binder for lithium-ion battery. *Journal of Physics Conference Series* 1080(1):012017, 2018.
- Jozinović A: Materijali s predavanja „*Tehnologija konditorskih i srodnih proizvoda*“. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2012.
- Jozinović, A, Panak Balentić J, Ačkar Đ, Babić J, Pajin B, Miličević B, Guberac S, Šubarić D: Cocoa husk application in enrichment of extruded snack products. *In Proceedings of the Fourth International Congress on Cocoa Coffee and Tea* 68-68, 2017.
- Karam MC, Petit J, Zimmer D, Djantou EB, Scher J: Effects of drying and grinding in production of fruit and vegetable powders: A review. *Journal of Food Engineering* 188, 32 - 49, 2016.

- Karim AA, Azlan A, Ismail A, Hashim P, Salwa Abd Gani S, Hisyam Z, Azilah Abdullah N: Phenolic composition, antioxidant, anti-wrinkles and tyrosinase inhibitory activities of cocoa podextract. *BMC Complementary and Alternative Medicine* 14:381, 2014.
- Knapp AW, Coward KH: The vitamin D activity of cacao shell: The effect of the fermenting and drying of cacao on the vitamin D potency of cacao shell. II. The origin of vitamin D in cacao shell. *Biochemical Journal* 29(12):2728-2735, 1935.
- Krog N, Sparsø FV, Friberg SE, Larsson K, Sjöblom J: Food Emulsifiers: Their Chemical and Physical Properties. *Food emulsions* 50, 45-91, 2004.
- Loullis A, Pinakoulaki E: Carob as cocoa substitute: a review on composition, health benefits and food applications. *European Food Research and Technology* 244, 959 – 977, 2018.
- Majid H, Rining HA: The Effect of Drying Techniques on the Antioxidant Capacity, Flavonoids and Phenolic Content of Fermented Local Cocoa Bean. *Journal of Advanced Research in Applied Mechanics* 47, 11-19, 2018.
- Nazaruddin L, Seng LK, Hassan O, Said M: Effect of pulp preconditioning on the content of polyphenols in cocoa beans (*Theobroma Cacao*) during fermentation. *Industrial Crops and Products* 24(1):87-94, 2006.
- Okiyama DCG, Navarro SLB, Rodrigues CEC: Cocoa shell and its compounds: Applications in the food industry. *Trends in Food Science & Technology* 63:103-112, 2017.
- Panak Balentić J, Ačar Đ, Jokić S, Jozinović A, Babić J, Miličević B, Šubarić D, Pavlović N: Cocoa Shell: A By-Product with Great Potential for Wide Application. *Molecules* 23:1404, 2018.
- Phillips GO, Williams PA: *Handbook of hydrocolloids*. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Cambridge, England, 82-717, 2000.
- Platzer M, Kiese S, Herfellner T, Schweiggert-Weisz U, Eisner P: How Does the Phenol Structure Influence the Results of the Folin-Ciocalteu Assay? *Antioxidants* 10, 811, 2021.
- Rahman MS, Hasan MS, Nitai AS, Nam S, Karmakar AK, Ahsan MS, Shiddiky MJA, Ahmed MB: Recent Developments of Carboxymethyl Cellulose. *Polymers* 1-17, 2021.
- Rusconi M, Conti A: *Theobroma cacao L., the Food of the Gods: A scientific approach beyond myths and claims. Pharmacological Research* 61, 5-13, 2010.
- Schantz B, Linke L: Der Einfluss von Emulgatoren auf das Kristallisationsverhalten. *Zucker – und Süßwarenwirtschaft* 54, 20 – 22, 2001.
- Schubert H: Processing and properties of instant powdered foods. U *Food Process Engineering* 657-840, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, London, 1980.
- Sedlar T, Pervan S: Analiza kvalitete procesa sušenja u klasičnim komornim sušionicama. *Drvna industrija* 61 (2), 111-118, 2010.

Škaljac S: Utjecaj različitih tehnoloških parametara na formiranje boje tradicionalne fermentirane kobasice (Petrovačka kobasica) tijekom standardizacije sigurnosti i kvalitete, *Doktorska disertacija*, Tehnološki fakultet, Sveučilište u Novom Sadu, 2014.

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

Vinson JA, Proch J, Bose P: Determination of quantity and quality of polyphenol antioxidants in foods and beverages. *Methods Enzymology* 335, 103–114, 2001.

Watson R, Preedy V, Zibadi S: *Chocolate in health and nutrition*. Humana Press, New York, 2013.

Web izvor 1: <https://seos-project.eu/marinepollution/marinepollution-c02-s14-p01.nl.html>
(19.08.2022.)

Web izvor 2: <https://hr.phcoker.com/8-potential-soy-lecithin-powder-benefits/>
(05.08.2022.)

Wojdyło A, Lech K, Nowicka P, Hernandez F, Figiel A, Carbonell-Barrachina AA: Influence of Different Drying Techniques on Phenolic Compounds, Antioxidant Capacity and Colour of *Ziziphus jujube* Mill. *Molecules* 26;24(13):2361, 2019.