

Utjecaj dodatka kakaove ljuske i različitih hidrokoloida na svojstva instant kakao napitaka

Grbeš, Josipa

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:109:916509>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-31**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

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



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

Josipa Grbeš

**UTJECAJ DODATKA KAKAOVE LJUSKE I RAZLIČITIH HIDROKOLOIDA
NA SVOJSTVA INSTANT KAKAO NAPITAKA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, svibanj, 2022.

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***Utjecaj dodatka kakaove ljuske i različitih hidrokoloida na svojstva instant kakao napitaka***Josipa Grbeš, 0113144711*

Sažetak: Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj dodatka kakaove ljuske, različitih hidrokoloida i postupaka sušenja na svojstva instant kakao napitaka. Kakaova ljuska za proizvodnju je dobivena tako da se odvojila od kakaovog zrna nakon prženja, samljevena je 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 sušenje u sušioniku pri 40 °C). Kakaova ljuska se dodavala u udjelima od 0, 5, 10 i 15 %. Hidrokoloidi koji su korišteni u proizvodnji su guar guma, ksantan guma i guma arabika. Nakon proizvodnje instant prahova odredila se vlažljivost, boja, specifični volumen, nasipna gustoća i udio ukupnih polifenola prema modificiranoj Folin-Ciocalteu metodi. Rezultati su pokazali da se povećanjem udjela kakaove ljuske u instant kakao napitcima vrijeme vlaženja povećavalo, a boja prahova sušenih u sušioniku je bila svjetlija u usporedbi s uzorcima sušenim u liofilizatoru. Ukupna promjena boje uzoraka sa ksantan gumom je rasla kod sušenih uzoraka, a padala kod liofiliziranih uzoraka u odnosu na porast udjela kakaove ljuske. Nasipna gustoća praha bila je veća kod uzoraka s većim udjelom ljuske te su dobiveni rezultati pokazali da su nasipna gustoća i specifični volumen obrnuto proporcionalni. Udio ukupnih polifenola se smanjio kod uzoraka s većim udjelom kakaove ljuske.

Ključne riječi: kakaova ljuska, hidrokoloidi, instant napitak**Rad sadrži:** 47 stranica
19 slika
5 tablica
0 priloga
43 literaturnih referenci**Jezik izvornika:** hrvatski**Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:**

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

Datum obrane: 27. svibnja 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 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

Effect of Addition of Cocoa Shell and Different Hydrocolloids on Properties of Instant Cocoa Beverages

Josipa Grbeš, 0113144711

Summary: The aim of this thesis was to examine the influence of cocoa shell addition, different hydrocolloids and types of drying on the properties of instant cocoa beverages. The cocoa shell for production was obtained by separating it from the cocoa bean after roasting, after that shell was ground and fractions smaller than 71 µm were separated by sieving and used in the production. Instant powders were produced by agglomeration and drying (freeze-drying and drying in an oven at 40 °C). Cocoa shell was added in proportions of 0, 5, 10 and 15 %. Hydrocolloids used in the production were guar gum, xanthan gum and gum arabic. After the production of instant powders, the wettability, color, specific volume, bulk density and content of total polyphenols (by the modified Folin-Ciocalteu method) were determined. By increasing the proportion of cocoa shell in instant cocoa beverages, the wettability decreased, the color of the powder dried in the oven got lighter compared to samples dried in freeze-dryer. The total color change in the samples with xanthan gum increased in the oven dried samples and decreased in the freeze-dried samples. The bulk density of the powder was higher in the samples with a higher shell content and the results showed that the bulk density and the specific volume were inversely proportional. The proportion of total polyphenols decreased in samples with a higher proportion of cocoa shell.

Key words: cocoa shell, hydrocolloids, instant beverage

Thesis contains: 47 pages
19 figures
5 tables
0 supplements
43 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

Defense date: May 27, 2022

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 pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se svojim prijateljima koji su bili uz mene i uljepšali mi studentske dane.

Posebno se zahvaljujem roditeljima koji su mi bili bezuvjetna podrška sve ove godine i omogućili mi školovanje. Hvala mojoj obitelji i Stjepanu što su vjerovali u mene i nisu dopustili da odustanem kad je bilo najteže. Uspjeli smo!

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. SIROVINE ZA PROIZVODNJU INSTANT KAKAO NAPITAKA	4
2.2.1. Kakao	4
2.2.2. Kakaova ljuska	5
2.2.3. Šećer	6
2.2.4. Emulgatori	8
2.2.5. Hidrokoloidi	9
2.3. TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE INSTANT KAKAO NAPITAKA	11
2.3.1. Aglomeracija	12
2.3.2. Sušenje liofilizacijom	13
2.3.3. Sušenje u sušioniku.....	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. ZADATAK	16
3.2. MATERIJAL	16
3.3. METODE	16
3.3.1. Laboratorijski proces proizvodnje instant kakao napitaka	16
3.3.2. Metoda određivanja vlažljivosti	19
3.3.3. Određivanje boje	19
3.3.4. Određivanje specifičnog volumena i nasipne gustoće	21
3.3.5. Određivanje udjela ukupnih polifenola	21
4. REZULTATI I RASPRAVA	25
4.1. VLAŽLJIVOST	26
4.2. BOJA INSTANT KAKAO PRAHA	28
4.3. SPECIFIČNI VOLUMEN I NASIPNA GUSTOĆA INSTANT KAKAO NAPITAKA	30
4.4. UDIO UKUPNIH POLIFENOLA U INSTANT KAKAO NAPITCIMA	32
5. ZAKLJUČCI	35
6. LITERATURA	37

1. UVOD

Kakao je sirovina koja danas ima jako široku primjenu u svijetu. Potražnja za kakaom u prehrambenoj industriji iz dana u dan raste budući da ima široku primjenu u proizvodnji, mogu ga konzumirati sve dobne skupine i lako je dostupan. Osim navedenog, kakao ima i povoljan zdravstveni učinak na ljudski organizam jer je bogat antioksidansima.

Jedan primjer proizvoda dobivenog od kakaa jesu instant kakao napitci. Instant kakao napitak je prehrambeni prah koji se može brzo rekonstituirati i spada u instant hranu koja je brzo gotova i spremna za korištenje, ima dug rok trajanja te se teško kvari. Sastav instant kakao praha se može razlikovati, no glavni sastojci su kakaov prah, šećer i emulgator, još se može dodati mlijeko u prahu, voda, hidrokoloidi, itd. Postupak proizvodnje podrazumijeva miješanje svih sastojaka, aglomeraciju i sušenje.

Kakaova ljuska je jedan od glavnih nusproizvoda prerade kakaa, smatra se „otpadom“ prehrambene industrije i uzrokuje globalne probleme. Kako raste potražnja za kakaom kao sirovinom, porastao je i broj istraživanja koja se temelje na iskorištenju kakaove ljuske. Zbog svoje čokoladne boje, okusa i mirisa te zbog sastava koji je bogat raznim spojevima, kao što su prehrambena vlakna, proteini, polifenoli, metilksantini, itd., nastoji se povećati upotreba kakaove ljuske u proizvodnji konditorskih proizvoda.

Dodatkom kakaove ljuske u instant kakao napitke povećalo bi se iskorištenje ljuske u prehrambenoj industriji. Samim time količina otpada, koji predstavlja problem, bila bi manja. Osim povoljnog utjecaja na okoliš korištenjem kakaove ljuske poboljšao bi se nutritivni sastav samog napitka.

Hidrokoloidi se zbog jedinstvenih teksturalnih, strukturalnih i funkcionalnih svojstava koriste u proizvodnji hrane. Kombinacija različitih hidrokoloida stabilizira emulzije, pjene i suspenzije, ima svojstva zgrušavanja i sprječava raslojavanje napitka. Mogu se dobiti iz prirodnih izvora, iako su neki od njih kemijski modificirani zbog postizanja željenih svojstava.

Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj dodatka kakaove ljuske, različitih hidrokoloida i primjene različitih postupaka sušenja na vlaženje, boju, nasipnu gustoću, specifični volumen i udio ukupnih polifenola instant kakao napitaka.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. INSTANT KAKAO NAPITCI

Instant hrana i napitci su proizvodi koji zahtijevaju vrlo malo napora da bi se rekonstituirali i bili spremni za upotrebu. Instant kakao napitci u prahu su vrsta instant hrane koja sadrži fini kakaov prah pomiješan sa šećerom i/ili mlijekom u prahu (Shittu i Lawal, 2005). Ubrajaju se u prehrambene prahove, a prahovi su, općenito gledajući, definirani kao kruti materijal složenog oblika koji se sastoji od velikog broja pojedinačnih čestica koje se međusobno razlikuju. Svojstva prehrambenog praha mogu se podijeliti na primarna (oblik, gustoća, koncentracija, površina, tvrdoća i ljepljivost) i sekundarna svojstva (brzina taloženja, brzina rehidracije praha, poroznost smjese, sadržaj vlage) (Barbosa-Cánovas i sur., 2015).

Definicija kakaovog napitka prema Pravilniku o kakau i čokoladnim proizvodima (MPŠVG, 2005) „Čokoladni napitak, zaslađeni kakao ili zaslađeni kakaov prah je proizvod koji se sastoji od mješavine kakaovog praha i šećera, a sadrži najmanje 25 % kakaovog praha; ovi nazivi bit će popraćeni izrazom »smanjene masti« u slučajevima kada je proizvodu smanjena mast kako je određeno pod točkom 2.b. Kakao smanjene masti ili kakaov prah smanjene masti je kakaov prah koji sadrži manje od 20 % kakaovog maslaca, računato na suhu tvar.“

2.2. SIROVINE ZA PROIZVODNJU INSTANT KAKAO NAPITAKA

Instant kakao napitak proizveden za potrebe ovog rada bio je baziran na zamjeni kakaovog praha s kakaovom ljuskom, a osim toga za proizvodnju su korišteni šećer, voda, hidrokoloide i kao emulgator lecitin.

2.2.1. Kakao

Osnovna polazna sirovina za proizvodnju svih kakao proizvoda je kakaovo zrno koje je plod biljke kakaovac (**Slika 1**) (Babić, 2017). Svaki plod sadrži 30-50 zrna kakaovih obavijenih sluzavom pulpom (Aprotosoai i sur., 2016). Glavna područja na kojim se uzgaja kakaovac su dijelovi oko ekvatora Afrike, Jugoistočne Azije te Južne i Srednje Amerike. Drvo kakaovac (*Theobroma cacao* L.) potječe iz Sjeverne i Južne Amerike, a danas se uzgaja u području 20 ° južno i sjeverno od ekvatora. Tlo na kojem će se uzgajati mora biti duboko i bogato hranjivim tvarima te ispod 700 m nadmorske visine (Babić, 2017).

Zrna se iz ploda vade ručno te se u roku 24 sata moraju podvrgnuti fermentaciji. Dobro provedena fermentacija je glavni preduvjet za dobivanje kvalitetnog zrna, a može se provesti na dva načina, na „hrpi“ i u sanducima. Kakao koji je fermentiran u manjim količinama ima bolju aromu (Babić, 2017).



Slika 1 Drvo kakaovac (web izvor 1)

Kakaov prah koji se stavlja na tržište prema Pravilniku o kakau i čokoladnim proizvodima (MPŠVG, 2005) mora udovoljavati sljedećim temeljnim zahtjevima:

- „proizvodi mogu sadržavati i druge šećere koji nisu propisani u posebnom propisu kojim se uređuje kakvoća šećera;
- korištenje aditiva propisano je posebnim propisom kojim se uređuju prehrambeni aditivi dozvoljeni u hrani,
- dozvoljeno je dodavati samo arome koje ne oponašaju okus čokolade ili mliječne masti.
- deklaracija proizvoda koji sadrže kakao smanjene masti mora sadržavati količinu kakaovog maslaca.“

2.2.2. Kakaova ljuska

Preradom kakaovca nastaju velike količine nusproizvoda, tri glavna su ljuska ploda kakaovca, sok pulpe kakaovca i ljuska kakaovih zrna. Pri čemu ljuska ploda i sok pulpe nastaju u primarnoj preradi, dok ljuska zrna nastaje kasnije u procesu proizvodnje kakaovih proizvoda. Navedeni nusproizvodi u većini slučajeva su nedovoljno iskorišteni i smatraju se „otpadom“ industrije

kakaa/čokolade (Martínez i sur., 2012). Kakaova ljuska, prikazana na **Slici 2**, predstavlja jedan od glavnih nusproizvoda prerade kakaa. Njen udio u kakaovu zrnu iznosi oko 16 % i tamno je ljubičaste boje, a na boju utječu vrsta kakaa, uvjeti fermentacije i sušenja (Babić, 2017). Kakaova ljuska se odvaja od kotiledona tijekom ili nakon procesa prženja (Panak Balenić i sur., 2018).

Kakaova ljuska je bogata raznim spojevima kao što su prehrambena vlakna, proteini, polifenoli, metilksantini, itd. (Barišić i sur., 2020). Zbog svoje čokoladne boje i okusa koji se ne razlikuju znatno od boje i okusa kakaovih zrna teži se što većoj upotrebi kakaove ljuske u proizvodnji raznih konditorskih proizvoda (Okiyama i sur., 2017). Osim spojeva koji mogu doprinijeti iskorištenju kakaove ljuske u prehrambenoj industriji ona može sadržavati i spojeve štetne za ljudsko zdravlje kao što su mikotoksini, policiklički aromatski ugljikovodici i teški metali te različite mikroorganizme (Barišić i sur., 2020).

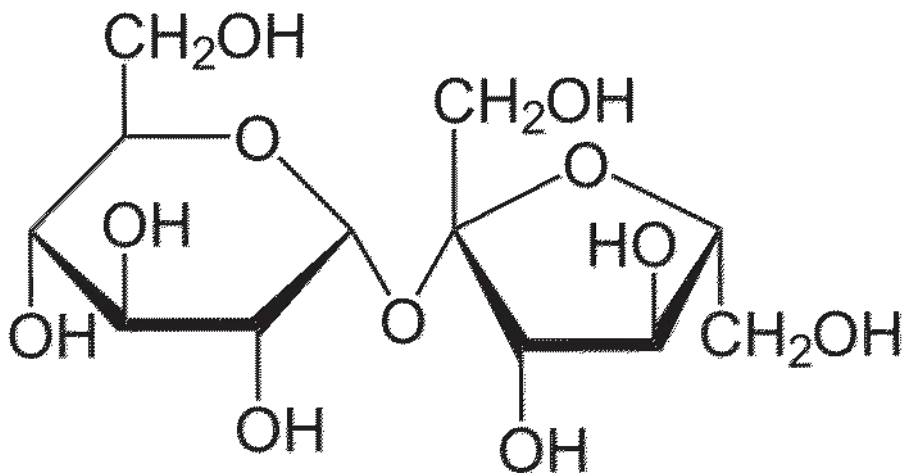


Slika 2 Kakaova ljuska (Panak Balentić i sur., 2018)

2.2.3. Šećer

Tehnološki gledano pod pojmom šećer podrazumijeva se samo saharoza, dok se s kemijskog aspekta pod pojmom šećer svrstavaju monosaharidi, disaharidi i oligosaharidi. Saharozu (**Slika 3**) je disaharid sastavljen od molekule glukoze i molekule fruktoze povezanih s dvije hidroksilne

skupine na molekuli (Šubarić i sur., 2021). Kristal saharoze je složen i tali se pri temperaturama od 185 do 186 °C, zagrijavanjem rastaljene saharoze na temperaturama od 180 °C do 200 °C dolazi do karamelizacije, odnosno cijepanja molekule saharoze na glukozu i fruktozu uz izdvajanje vode (Šubarić, 2021).



Slika 3 Molekularna struktura saharoze (Web izvor 2)

Potrošnja šećera iz dana u dan raste na svjetskoj razini, procijenjeno je da se u EU dnevno unese oko 90 g šećera po osobi, što iznosi oko 33 kg/godinu. Oko 30 % svjetske proizvodnje šećera dobiveno je iz šećerne repe, dok je 70 % svjetske proizvodnje iz šećerne trske (Šubarić, 2021). Prema Pravilniku o šećerima i metodama analiza šećera namijenjenih za konzumaciju (MPRRR, 2009) šećer ili bijeli šećer je: „Pročišćena i kristalizirana saharoza, ispravne tržišne kakvoće, sljedećih svojstava:

- polarizacija: najmanje 99,5 °Z;
- udio invertnog šećera: najviše 0,1 %;
- gubitak sušenjem: najviše 0,1 %.“

Glavni tehnološki postupci proizvodnje šećera iz šećerne repe su difuzija, alkalizacija i saturacija, uparavanje i kristalizacija, a sam postupak proizvodnje je uglavnom kontinuiran (Šubarić, 2021).

2.2.4. Emulgatori

Emulgatori su površinski aktivne tvari koje smanjuju površinsku napetost između dviju faza različitog kemijskog sastava, omogućuju stvaranje stabilnih emulzija u sustavima ulje/voda ili voda/ulje. Djeluju u smjeru postizanja stabilnih homogenih sustava i reguliranja njihovih reoloških svojstava, upotrebljavaju se u malim koncentracijama (0,1 – 1 %) i dijele se na prirodne i sintetske emulgatore. Emulgatori su najznačajnija skupina aditiva koji se koriste u tehnologiji konditorskih proizvoda (Jozinović, 2012).

Lecitin

Lecitin je prirodni emulgator i može se dobiti iz žumanjaka i raznih sjemenki uljarica kao što su lan, kukuruzne klice, sjemenke suncokreta, uljane repice i soje. Najčešće se koristi sojin lecitin (**Slika 4**) zbog svoje stalne dostupnosti i izvrsnih emulgirajućih svojstava. Osim u prehrambenoj industriji sojin lecitin se koristi u poljoprivrednoj, farmaceutskoj i tehničkoj industriji. Dobiva se iz sojinog ulja u 4 koraka, a to su: hidratacija fosfatida, odvajanje mulja, sušenje i hlađenje (Nieuwenhuyzen, 1976).



Slika 4 Sojin lecitin u prahu (Web izvor 3)

Poboljšana emulgirajuća svojstva postižu se modifikacijom, odnosno hidrolizom lecitina, koja može biti kiselinska, enzimska ili alkalna. Modificirani lecitin ima sljedeća svojstva:

- Povećana disperzija u vodi,
- Potrebna manja količina za sniženje napetosti površine,

- Bolje stabiliziranje emulzija tipa ulje-voda,
- Moguća tvorba kompleksa sa škrobom (kao sredstvo za produženje trajnosti pekarskih proizvoda) (Jozinović, 2012).

U komercijalni (tekući) lecitin dodaje se sojino ulje jer je tekući lecitin izrazito higroskopan i osjetljiv na hidrolitička i oksidativna kvarenja. Stoga je komercijalni lecitin smjesa 65 % sirovog lecitina i 35 % sojinog ulja. Pri proizvodnji čokoladne mase dodaje se najčešće u udjelu od 0,3 do 0,5 % (Jozinović, 2012).

2.2.5. Hidrokoloidi

Hidrokoloidi su skupina dugolančanih polimera koji su disperzivni, potpuno ili djelomično, lako dostupni i skloni bubrenju u vodi. Njihovim dodavanjem mijenjaju se fizikalna svojstva otopina jer djeluju tako da formiraju gel, omogućuju zgrušavanje, emulgiranje, održavaju stabilizaciju i sprječavaju raslojavanje otopine. Imaju veliku primjenu u prehrambenoj industriji, koriste se za proizvodnju različite hrane kao što su umaci, sladoled, preljevi, jogurti i majoneza. Neki hidrokoloidi su guar guma, ksantan guma, guma arabika, karaya guma, natrijev alginat, agar, itd. (Li i Nie, 2016).

Guar guma

Guar guma je endosperm sjemena *Cyamopsis tetragonolobus* (**Slika 5**) koje pripada obitelji leguminoza. Uzgaja se u sušnim dijelovima zapadne i sjeverozapadne Indije, Pakistana, Sudana i u dijelovima SAD-a. Biljka guar visoka je oko 0,6 m, a izgledom podsjeća na biljku soje, mahune veličine 5-12,5 cm sadrže u prosijeku 5-6 kuglastih, svijetlosmeđih sjemenki. Iz tih sjemenki ekstrahira se guar guma (Thombare i sur., 2016).



Slika 5 Biljka *Cyamopsis tetragonolobus* i sjemenke (Web izvor 4)

Zbog svoje sposobnosti stvaranja vodikove veze s molekulom vode koristi se kao zgušnjivač i stabilizator te u prehrambenoj industriji predstavlja dodatan izvor vlakana. Uvelike se koristi kao aditiv u hrani, farmaceutskim proizvodima, papiru, tekstilu i kozmetičkim proizvodima. Također, osim u industriji, guar guma se pokazala korisnom u kontroli mnogih zdravstvenih problema poput dijabetesa, bolesti srca i raka debelog crijeva (Mudgil i sur., 2011).

Guar guma se koristi u proizvodnji raznih pića zbog zgušnjavanja i porasta viskoznosti, važno svojstvo je otpornost na razgradnju u uvjetima niskog pH koji je prisutan u pićima, također je topljiva u hladnoj vodi što olakšava njenu primjenu. Osim navedenog poboljšava rok trajanja proizvoda (Mudgil i sur., 2011).

Ksantan guma

Ksantan guma (**Slika 6**) je izvanstanični polisaharid kojeg luči bakterija *Xanthomonas campestris*, komercijalno se proizvodi fermentacijom bakterije u dobro prozračenom fermentoru. Kada se fermentacija završi, otopina bogata izvorom ugljikohidrata npr. glukozom, izvorom dušika i hranjivom tvari se zagrijava kako bi se uništile bakterije, a ksantan guma se rekonstruira iz otopine taloženjem s izopropilnim alkoholom. Polimer se zatim suši, melje i pakira (Katzbauer, 1998).



Slika 6 Ksantan guma u prahu (Web izvor 5)

Ima veliku primjenu u prehrambenoj industriji kao zgušnjivač i stabilizator. Također zbog niske kalorijske vrijednosti, koja iznosi 0,6 kcal/g, i sposobnosti zgušnjavanja koristi se za proizvodnju niskokalorične hrane kao zamjena za mast. Na primjer, smanjena količina ulja može smanjiti stabilnost emulzije ulja u vodi u preljevima za salatu s niskim udjelom masti.

Takvi preljevi će onda sadržavati polisaharide kao što je ksantan guma kako bi se povećala viskoznost vodene faze i tako stabilizirao sustav (Katzbauer, 1998).

Guma arabica

Guma arabica ili arapska guma je prirodni polimer dobiven iz *Acacia senegal* (**Slika 7**) i *Acacia seyal* stabala koji pripadaju porodici leguminoza. Stabla uspijevaju u području od zapadne Afrike do Indijskog poluotoka. Najviše arapske gume se bere u sušnim zemljama kao što su Sudan, Nigerija, Senegal i Etiopija. Sudan je najveći izvoznik, a slijedi ga Nigerija. Naziv arapska guma dobila je po Arapima, odnosno arapskim trgovcima koji su ju predstavili Europi i imali veliku ulogu u njenom širenju diljem svijeta. Arapska guma složeni je polisaharid koji može biti neutralan ili blago kiseo, a zbog svojih svojstava emulgiranja, stabilizacije i zgušnjavanja ima veliku upotrebu u prehrambenoj industriji. Najčešće se koristi u proizvodnji sladoleda, želea, bombona, bezalkoholnih pića, sirupa i žvakaćih guma (Patel i Goyal, 2015).



Slika 7 *Acacia senegal* (Web izvor 6)

2.3. TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE INSTANT KAKAO NAPITAKA

Instant kakao mješavine proizvode se miješanjem osnovnih sastojaka (najčešće šećer, kakaov prah i stabilizatori) nakon čega slijedi aglomeriranje i sušenje (Benković i Bauman, 2011).

2.3.1. Aglomeracija

Aglomeracija se općenito može definirati kao proces tijekom kojeg se primarne čestice spajaju i nastaju veće, poroznije, sekundarne čestice (Palzer, 2005). Glavna primjena aglomeracije je u proizvodnji instant proizvoda kojima su primarne čestice aglomerirane kako bi se dobio proizvod u obliku granula s poboljšanim karakteristikama vlaženja, disperzije i otapanja u vodi u usporedbi s izvornim primarnim česticama (Dhanalakshmi i sur., 2011). Vrijeme vlaženja može se znatno smanjiti povećanjem veličine čestica aglomeracijom (Kyaw i Hoge Kamp, 1999). Aglomeracija se također naziva i instantizacija jer rehidrationska i rekonstitucijska svojstva hrane odlučuju o njejoj praktičnosti i upotrebljivosti u domaćinstvu i u industrijskom sektoru (Dhanalakshmi, 2011).

Dehidrirani proizvod kao što je instant kakao napitak može imati loša rehidrationska svojstva. Kada se dodaje u vodu, čestice praha plivaju po površini, stvaraju grudice i teško se mogu rehidrirati. Rehidrationska svojstva mogu se poboljšati aglomeracijom čestica (Pichler, 2018). Aglomeracija kakao napitaka je nužna jer neaglomerirane kakao mješavine imaju loša svojstva rekonstituiranja i tečenja. Prilikom miješanja osnovnih sastojaka dodaje se i određeni udio vode, površina čestice se vlaži i dolazi do sljepljivanja (aglomeracije) čestica. Aglomeracija nastaje kada se vlažne čestice sudare jedna od drugu i između njih nastane tekući most, zatim kad dođe do naknadnog sušenja, voda isparava i nastaje čvrsti most. Za aglomeraciju instant kakao praha mogu se koristiti različite tehnike: aglomeracija parom, aglomeracija u fluidiziranom sloju, termalna aglomeracija i mikseri s visokim naponom smicanja koji se koriste za mokru aglomeraciju (Benković i Bauman, 2011). Primjer uređaja za aglomeraciju i sušenje raspršivanjem prikazan je na **Slici 8**.



Slika 8 Uređaj za aglomeraciju i sušenje raspršivanjem (Benković i Bauman, 2011)

2.3.2. Sušenje liofilizacijom

Liofilizacija je postupak sušenja kod kojega se voda iz namirnice uklanja u smrznutom stanju. Postupak sušenja liofilizacijom se sastoji od sljedećih faza: priprema namirnice, zamrzavanje namirnice, pothlađivanje zamrznute namirnice, sublimacija leda (primarna dehidracija) i izotermna desorpcija (sekundarna dehidracija). Zamrzavanje namirnice se provodi pomoću različitih rashladnih uređaja, dok se faze pothlađivanja, primarne i sekundarne dehidracije provode u liofilizatoru (Moslavac, 2015). Primjer laboratorijskog liofilizatora prikazan je na **Slici 9**.



Slika 9 Laboratorijski liofilizator (Web izvor 7)

U fazi primarne dehidracije uklanja se voda koja se nalazi u vidu leda, a to je slobodna voda, uklanja se sublimacijom tj. prijelazom iz čvrstog u plinovito stanje. Sublimacija se ostvaruje podvrgavanjem smrznutog proizvoda djelovanju topline pod odgovarajućim podtlakom (vakuumom). Faza sekundarne dehidracije označava gubitak kapilarne i adsorbirane vode ili one vode koja nije bila izdvojena u vidu leda (Moslavac, 2015).

U prehrambenoj industriji liofilizacija ima značajne prednosti u odnosu na druge metode dehidracije. Utječe na očuvanje originalne boje, mirisa, okusa, izgleda izvorne svježe hrane i sprječava gubitak nutritivnih sastojaka iz hrane. Postupak liofilizacije omogućava skladištenje i transport hrane na sobnoj temperaturi dugo vremena nakon pakiranja. Nema problema s površinskim stvrdnjavanjem, a unutrašnjost je porozna i spužvasta tako da hrana ima odlična

rehidracijska svojstva. U usporedbi s drugim metodama dehidracije stopa skupljanja proizvoda je puno niža (Yang i sur., 2021).

2.3.3. Sušenje u sušioniku

Još jedan primjer sušenja aglomerirane kakaove mase je sušenje u sušioniku prikazanom na **Slici 10**. Sušionik spada u najjednostavnije tipove sušnica i u pravilu je diskontinuiran. Sastoji se od jedne izolirane komore (prostor za smještanje materijala), ventilatora i grijača (Moslavac, 2015). U komornim sušnicama toplina se prenosi kontaktno preko metalne plohe (Pichler, 2018). Cilj sušilice je opskrbiti proizvod s više topline nego što je dostupno u okolini. Tlak para vlage sadržane u proizvodu raste kako bi se poboljšala migracija vlage unutar proizvoda. Relativna vlažnost zraka se smanjuje kako bi se povećala njegova sposobnost nošenja vlage i osigurao dovoljno nizak ravnotežni sadržaj vlage (Dincer i Sahin, 2004). Važna prednost sušenja na visokim temperaturama je smanjenje vremena sušenja čime se povećava produktivnost proizvodnje (Anese i sur., 1999).



Slika 10 Laboratorijski sušionik (Web izvor 8)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Ciljevi ovog diplomskog rada bili su:

- u laboratorijskim uvjetima proizvesti instant kakao napitak s dodatkom različitih udjela kakaove ljuske i različitih hidrokoloida i
- istražiti utjecaj dodatka kakaove ljuske i hidrokoloida na boju, vlaženje, specifični volumen i nasipnu gustoću te udio ukupnih polifenola instant kakao napitaka.

3.2. MATERIJAL

Za laboratorijsku proizvodnju instant kakao napitaka korištene su sljedeće sirovine:

- kakaov prah (Kandit d.o.o., Hrvatska);
- bijeli šećer (Viro tvornica šećera d.d., Hrvatska);
- kakaova ljuska (nusproizvod nakon prženja kakaovih zrna);
- lecitin (A.C.E.F., Italija);
- guar guma (Nutrigold, Kina);
- ksantan guma (Doves Farm Foods Ltd., Ujedinjeno Kraljevstvo);
- guma arabika (Kefo, Slovenija).

3.3. METODE

3.3.1. Laboratorijski proces proizvodnje instant kakao napitaka

Prije proizvodnje instant kakao napitaka bilo je potrebno pripremiti kakaovu ljusku. Pripremljena je tako da se ljuska odvojila od kakaovih zrna nakon prženja, samljevena je i prosijavanjem je odvojena frakcija manja od 71 μm . Prije nego je započela proizvodnja instant kakao napitaka sve sirovine su izvagane prema zadanoj recepturi, u svaki uzorak je dodano 69,5 % šećera, 0,4 % lecitina i 0,1 % određenog hidrokoloida, a masa dodanog kakaovog praha i kakaove ljuske se razlikovala između uzoraka. Ukupna masa svakog uzorka je bila 100 g. Proizvodnja kakao mješavine započela je tako da su se svi sastojci postepeno ubacivali u

mikser s visokim naponom smicanja, najprije je usitnjen šećer do fine praškaste strukture, nadalje su dodani kakaov prah, kakaova ljuska, lecitin, hidrokoloidi i 15 mL vode zbog aglomeracije čestica. Miješanje u mikseru provedeno je sve dok se sastojci nisu sjedinili, trajanje pripreme i miješanja je bilo oko 15 minuta. Nakon aglomeracije čestica slijedilo je sušenje. Od svake recepture napravljene su po dvije probe, jedna je bila preko noći u zamrzivaču na - 80 °C te je zatim osušena u liofilizatoru prikazanom na **Slici 11**. Druga proba je nakon aglomeracije osušena u sušioniku na 40 °C. Dobiveni instant kakao napitci su pohranjen na suho i tamno mjesto.



Slika 11 Uređaj za liofilizaciju

Recepture po kojima su proizvedeni instant kakao prahovi prikazane su u **Tablici 1**.

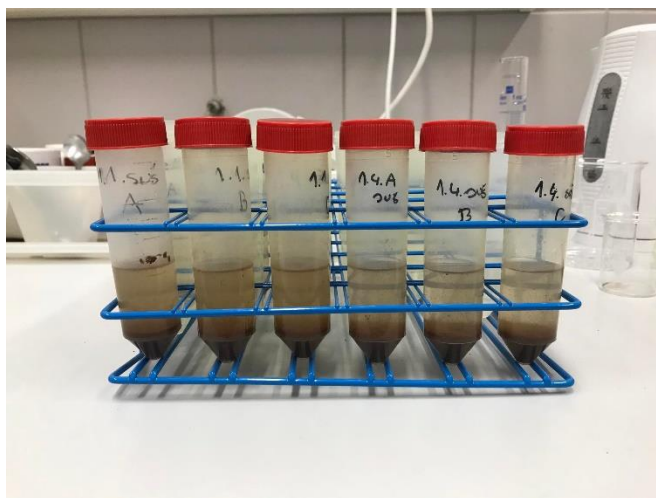
Tablica 1 Recepture instant kakao napitaka s različitim hidrokoloidima i različitim udjelima kakaove ljuške

Uzorak	Kakaov prah (%)	Kakaova ljuška (%)	Guar guma (%)	Ksantan guma (%)	Guma arabika (%)
KG-sušenje	30	0		0,1	
GG-sušenje	30	0	0,1		
GA-sušenje	30	0			0,1
KG-liofilizacija	30	0		0,1	
GG-liofilizacija	30	0	0,1		
GA-liofilizacija	30	0			0,1
KG-LJ5-sušenje	25	5		0,1	
GG-LJ5-sušenje	25	5	0,1		
GA-LJ5-sušenje	25	5			0,1
KG-LJ5-liofilizacija	25	5		0,1	
GG-LJ5-liofilizacija	25	5	0,1		
GA-LJ5-liofilizacija	25	5			0,1
KG-LJ10-sušenje	20	10		0,1	
GG-LJ10-sušenje	20	10	0,1		
GA-LJ10-sušenje	20	10			0,1
KG-LJ10-liofilizacija	20	10		0,1	
GG-LJ10-liofilizacija	20	10	0,1		
GA-LJ10-liofilizacija	20	10			0,1
KG-LJ15-sušenje	15	15		0,1	
GG-LJ15-sušenje	15	15	0,1		
GA-LJ15-sušenje	15	15			0,1
KG-LJ15-liofilizacija	15	15		0,1	
GG-LJ15-liofilizacija	15	15	0,1		
GA-LJ15-liofilizacija	15	15			0,1

*KG - uzorak s ksantan gumom, GG - uzorak s guar gumom, GA – uzorak s gumom arabikom, LJ5 – uzorak s udjelom kakaove ljuške od 5 %, LJ10 – uzorak s udjelom kakaove ljuške od 10 %, LJ15 – uzorak s udjelom kakaove ljuške od 15 %; svi uzorci su sadržavali 69,5 % šećera i 0,4 % lecitina

3.3.2. Metoda određivanja vlažljivosti

Vlažljivost je sposobnost praha da primi vodu i dispergira se u otapalu. Vlažljivost instant prahova određena je metodom koju je opisao Schubert (1980), mjerenjem vremena (u sekundama) potrebnog da se sav prah navlaži i prodre ispod površine destilirane vode kao što je prikazano na **Slici 12**, pri sobnoj temperaturi. Instant prahovi (2 g) su dodani u 20 mL vode nakon čega je mjereno vrijeme potrebno da prah prodre ispod površine vode. Analize su rađene u tri ponavljanja za svaki uzorak.



Slika 12 Prikaz određivanja mogućnosti vezanja vode

3.3.3. Određivanje boje

Određivanje boje instant kakao napitaka provedeno je pomoću kromametra (Chroma Meter CR-400, Konica Minolta) (**Slika 13**) s nastavkom za praškaste materijale. Prije početka mjerenja uređaj je kalibriran pomoću kalibracijske pločice. Nastavak za praškaste proizvode napunjen je do vrha uzorkom. Kromametrom su očitane sljedeće vrijednosti: L^* , a^* , b^* , C i h° . Svakom uzorku parametri su izmjereni pet puta, određena je standardna devijacija i srednja vrijednost. Chroma Meter CR-400 je uređaj za određivanje boje koji se sastoji od mjerne glave i procesora. Mjerna glava ima otvor promjera 8 mm kroz koji pulsirajuća ksenonova lampa baca difuzno svjetlo na površinu uzorka, fotoćelije detektiraju svjetlost reflektiranu s površine i na kućištu procesora se prikazuju izmjerene vrijednosti potrebne za izračunavanje ukupne promjene boje.



Slika 13 Kromametar Konica Minolta CR-400

Ukupna promjena boje (ΔE) računa se po formuli 1:

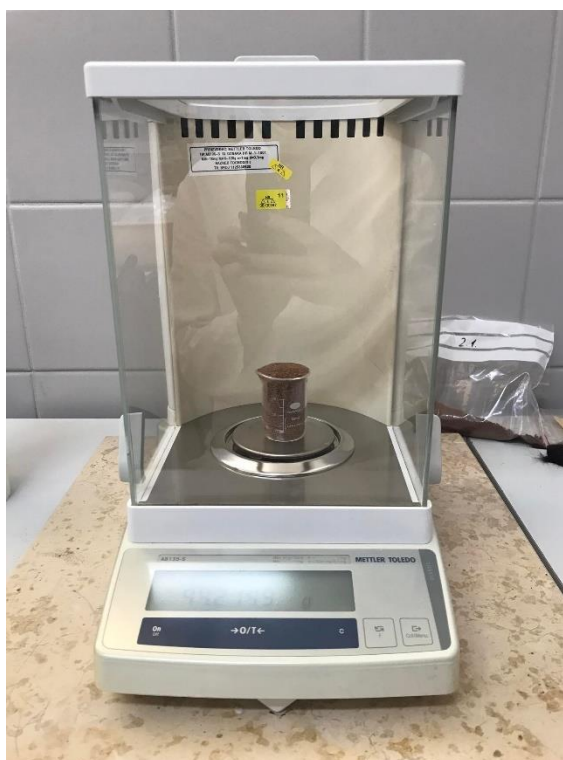
$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (b - b_0)^2 + (a - a_0)^2} \quad (1)$$

Gdje su:

- L_0, b_0 i a_0 vrijednosti boje za kontrolni uzorak;
- L^* - svjetlina, 0 = crna boja, 100 = bijela boja;
- $+ a^* / - a^*$ = crvena/zelena domena, ukoliko su dobivene vrijednosti za ovaj parametar pozitivne, u domeni su crvene boje, a ako su negativne u domeni su zelene boje;
- $+ b^* / - b^*$ = plava/žuta domena, ukoliko su dobivene vrijednosti za ovaj parametar pozitivne, u domeni su žute boje, a ako su negativne u domeni su plave boje;
- h° - ton boje, kreće se u rasponu od 0° (crvena), 90° (žuta), 180° (zelena), 270° (plava), te natrag do 0° ;
- C - zasićenje boje i
- ΔE - ukupna promjena boje.

3.3.4. Određivanje specifičnog volumena i nasipne gustoće

Specifični volumen i nasipna gustoća određeni su prema metodi koju su opisali de Escalada Pla i sur. (2012). Za mjerenje nasipne gustoće svaki uzorak je usipan do vrha u posudu poznate mase i volumena, zatim je svaki uzorak izvagan pomoću analitičke vage kako bi se odredila masa koju uzorak zauzima u posudi poznatog volumena (**Slika 14**). Mjerenje je provedeno u tri ponavljanja za svaki uzorak na sobnoj temperaturi. Specifični volumen izračunat je kao inverzna vrijednost prividne gustoće.



Slika 14 Određivanje nasipne gustoće u posudi poznate mase i volumena

3.3.5. Određivanje udjela ukupnih polifenola

Udio ukupnih polifenola određuje se spektrofotometrijski na ekstraktu uzorka, stoga je prvo potrebno provesti ekstrakciju uzorka nakon koje slijedi spektrofotometrijsko mjerenje.

Ekstrakcija

Ekstrakcija bioaktivnih komponenti iz uzoraka instant kakao napitaka provedena je prema Adamson i sur. (1999). Najprije je izvagano 2 g uzorka koji je zatim miješan tri puta s 10 mL n-

heksana kako bi se uklonili lipidi. Preostala odmašćena suha tvar se sušila na filter papiru na zraku 24 sata (**Slika 15**). Nakon sušenja proveden je postupak ekstrakcije bioaktivnih komponenti na sljedeći način: odmašćeni uzorak je pomiješan s 5 mL 70 % metanola na vortex mješalici (**Slika16**), zatim je tretiran ultrazvukom 30 min (**Slika 17**) i centrifugiran 10 minuta pri 3000 o/min. Nakon centrifugiranja supernatant je dekantiran u odmjernu tikvicu od 10 mL. U preostali talog ponovno je dodano 5 mL 70 %-tnog metanola te je ponovljen postupak ekstrakcije na ultrazvučnoj kupelji i centrifugiranje. Dobiveni supernatant se opet odvaja u istu tikvicu od 10 mL, zatim se tikvica sa spojenim ekstraktima nadopuni do oznake sa 70 %-tnim metanolom.



Slika 15 Sušenje odmašćenog uzorka



Slika 16 Miješanje odmašćenog uzorka i 70 %-tnog metanola



Slika 18 Ultrazvučna kupelj

Spektrofotometrijsko određivanje polifenola

Za određivanje udjela ukupnih polifenola korištena je modificirana Folin-Ciocalteuova metoda (Vinson i sur., 2001). Metoda se provodi u kiselim uvjetima bez dodatka Na_2CO_2 . Korištena je kako bi se spriječila interferencija šećera s Folin-Ciocalteu reagensom. Prije mjerenja, 0,1 mL ekstrakta je pomiješano s 1 mL 10 %-tnog Folin-Ciocalteu reagensa nakon čega je miješano 2 minute. Zatim se smjesa inkubirala u mraku 20 minuta na sobnoj temperaturi. Mjerenje je provedeno na Shimadzu UV- 1800 spektrofotometru (**Slika 19**) kojemu je mjerni raspon valnih duljina od 190 do 1100 nm. Apsorbancija je određena na 750 nm u odnosu na slijepu probu. Za standard prilikom kvantifikacije korištena je galna kiselina, a rezultati su izraženi kao mg ekvivalenta galne kiseline po g odmašćenog uzorka (mg GAE/g).



Slika 19 Shimadzu UV- 1800 spektrofotometar

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. VLAŽLJIVOST

Tablica 2 Utjecaj različitih udjela kakaove ljuske, hidrokoloida i postupaka sušenja na vlažljivost instant kakao napitaka

UZORAK	Vlažljivost (s)
KG-sušenje	10,00 ± 0,82
GG-sušenje	40,00 ± 0,82
GA-sušenje	38,00 ± 2,16
KG-liofilizacija	70,00 ± 5,10
GG-liofilizacija	52,00 ± 7,26
GA-liofilizacija	153,00 ± 10,03
KG-LJ5-sušenje	28,33 ± 5,31
GG-LJ5-sušenje	15,33 ± 1,89
GA-LJ5-sušenje	11,00 ± 2,16
KG-LJ5-liofilizacija	106,00 ± 9,42
GG-LJ5-liofilizacija	81,00 ± 6,98
GA-LJ5-liofilizacija	297,33 ± 84,60
KG-LJ10-sušenje	838,67 ± 22,07
GG-LJ10-sušenje	200,67 ± 26,64
GA-LJ10-sušenje	462,67 ± 7,13
KG-LJ10-liofilizacija	909,33 ± 148,89
GG-LJ10-liofilizacija	782,00 ± 103,31
GA-LJ10-liofilizacija	51,67 ± 9,39
KG-LJ15-sušenje	2355,33 ± 96,55
GG-LJ15-sušenje	2571,67 ± 89,88
GA-LJ15-sušenje	2417,00 ± 283,88
KG-LJ15-liofilizacija	1065,00 ± 185,86
GG-LJ15-liofilizacija	517,67 ± 73,29
GA-LJ15-liofilizacija	765,67 ± 184,60

*KG - uzorak s ksantan gumom, GG - uzorak s guar gumom, GA – uzorak s gumom arabikom, 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

Uspoređujući rezultate mjerenja vlažljivosti (**Tablica 2**) za uzorke dobivene po recepturama iz **Tablice 1** vidljivo je da su uzorci koji u sastavu nisu imali kakaovu ljusku imali kraće vrijeme vlaženja. Porastom udjela kakaove ljuske raste vrijeme potrebno da prah veže vodu. Najbolju vlažljivost imao je uzorak KG-sušenje (10,00 ± 0,82 s) koji u sastavu nije sadržavao kakaovu

ljusku, a kao hidrokoloid sadržavao je ksantan gumu i sušen je u sušioniku, dok je isti uzorak sušen postupkom liofilizacije imao lošiju vlažljivost. Najsporije se vlažio uzorak GG-LJ15-sušenje ($2571,67 \pm 89,88$ s) koji je u sastavu imao 15 % kakaove ljuske, a kao hidrokoloid je sadržavao guar gumu i sušen je u sušioniku.

Uzorci sušeni u sušioniku, bez kakaove ljuske i oni s udjelom kakaove ljuske od 5 i 10 % imali su kraće vrijeme vlaženja od uzoraka sušenih liofilizacijom s istim udjelima ljuske, dok su uzorci s udjelom kakaove ljuske od 15 % i sušeni u sušioniku imali duže vrijeme vlaženja od onih sušenih postupkom liofilizacije s istim udjelom ljuske.

Shittu i Lawal (2005) su ispitali koji faktori utječu na svojstva instant kakao napitaka i zaključili su da veličina čestica, sadržaj masti i nasipna gustoća utječu na vlaženje instant praha. Prema Cvitanović i sur. (2010), brzina vlaženja može se poboljšati miješanjem kakaovog praha s lecitinom, dodavanjem šećera kao najtopivijeg sastojka smjese, aglomeracijom i kombinacijom tih postupaka.

4.2. BOJA INSTANT KAKAO PRAHA

Tablica 3 Utjecaj različitih udjela kakaove ljuske, hidrokoloida i postupaka sušenja na boju instant kakao napitaka

UZORAK	L*	a*	b*	C	h°	ΔE
KG-sušenje	40,90 ± 0,04	10,51 ± 0,05	14,49 ± 0,04	17,90 ± 0,02	54,04 ± 0,19	
GG-sušenje	39,74 ± 0,02	10,88 ± 0,08	14,39 ± 0,06	18,04 ± 0,10	52,91 ± 0,12	1,22 ± 0,01
GA-sušenje	41,75 ± 0,02	9,88 ± 0,06	14,17 ± 0,07	17,28 ± 0,05	55,10 ± 0,26	1,10 ± 0,02
KG-liofilizacija	37,42 ± 0,02	10,12 ± 0,04	12,55 ± 0,03	16,12 ± 0,01	51,13 ± 0,16	4,00 ± 0,02
GG-liofilizacija	38,81 ± 0,02	10,51 ± 0,04	13,64 ± 0,03	17,22 ± 0,01	52,41 ± 0,15	2,25 ± 0,01
GA-liofilizacija	36,46 ± 0,02	10,96 ± 0,03	12,70 ± 0,03	16,78 ± 0,03	49,18 ± 0,11	4,81 ± 0,02
KG-LJ5-sušenje	39,42 ± 0,05	9,69 ± 0,04	13,34 ± 0,05	16,49 ± 0,03	54,01 ± 0,25	2,05 ± 0,04
GG-LJ5-sušenje	38,63 ± 0,02	9,80 ± 0,06	13,17 ± 0,02	16,42 ± 0,04	53,31 ± 0,21	2,72 ± 0,02
GA-LJ5-sušenje	38,04 ± 0,05	9,57 ± 0,06	12,96 ± 0,04	16,12 ± 0,05	53,75 ± 0,38	3,37 ± 0,03
KG-LJ5-liofilizacija	38,04 ± 0,05	9,57 ± 0,06	12,96 ± 0,04	16,12 ± 0,05	53,75 ± 0,38	3,37 ± 0,03
GG-LJ5-liofilizacija	37,59 ± 0,07	9,41 ± 0,05	12,50 ± 0,05	15,65 ± 0,02	53,03 ± 0,26	4,02 ± 0,04
GA-LJ5-liofilizacija	37,30 ± 0,03	9,68 ± 0,04	12,71 ± 0,04	15,98 ± 0,04	52,72 ± 0,13	4,10 ± 0,02
KG-LJ10-sušenje	42,77 ± 0,01	9,50 ± 0,03	14,69 ± 0,13	17,48 ± 0,08	57,18 ± 0,15	2,14 ± 0,02
GG-LJ10-sušenje	40,96 ± 0,03	10,05 ± 0,06	14,68 ± 0,01	17,79 ± 0,03	55,61 ± 0,16	0,50 ± 0,05
GA-LJ10-sušenje	41,73 ± 0,02	10,26 ± 0,02	15,23 ± 0,03	18,37 ± 0,04	56,02 ± 0,04	1,14 ± 0,03
KG-LJ10-liofilizacija	39,71 ± 0,03	9,18 ± 0,07	12,98 ± 0,05	15,90 ± 0,03	54,73 ± 0,27	2,33 ± 0,02
GG-LJ10-liofilizacija	40,10 ± 0,03	9,22 ± 0,01	13,30 ± 0,05	16,18 ± 0,05	55,26 ± 0,08	1,92 ± 0,05
GA-LJ10-liofilizacija	34,97 ± 0,02	9,28 ± 0,04	11,36 ± 0,05	14,50 ± 0,30	50,46 ± 0,23	0,02 ± 4,13
KG-LJ15-sušenje	44,61 ± 0,01	9,78 ± 0,03	16,06 ± 0,03	18,80 ± 0,01	58,65 ± 0,13	4,09 ± 0,02
GG-LJ15-sušenje	44,06 ± 0,05	9,71 ± 0,04	15,65 ± 0,03	18,42 ± 0,03	58,17 ± 0,15	3,46 ± 0,05
GA-LJ15-sušenje	42,39 ± 0,01	9,77 ± 0,05	15,06 ± 0,04	17,95 ± 0,02	57,03 ± 0,18	1,76 ± 0,03
KG-LJ15-liofilizacija	39,49 ± 0,03	9,25 ± 0,05	13,53 ± 0,03	16,39 ± 0,02	55,64 ± 0,20	2,12 ± 0,02
GG-LJ15-liofilizacija	37,16 ± 0,04	9,08 ± 0,03	12,03 ± 0,05	15,28 ± 0,03	52,95 ± 0,19	4,69 ± 0,04
GA-LJ15-liofilizacija	35,69 ± 0,02	9,09 ± 0,04	11,72 ± 0,03	14,84 ± 0,02	52,21 ± 0,19	6,07 ± 0,01

*KG - uzorak s ksantan gumom, GG - uzorak s guar gumom, GA – uzorak s gumom arabikom, 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

Tablica 3 pokazuje boju uzoraka instant kakao napitaka. Uzorci koji su sušeni u sušioniku imali su veće L^* vrijednosti od onih sušenih liofilizacijom što znači da su svjetliji. Porastom udjela ljske kod uzoraka koji su sušeni u sušioniku rasla je vrijednost L^* , dok kod liofiliziranih uzoraka nije bilo značajne promjene u vrijednosti L^* s obzirom na povećanje udjela kakaove ljske. Uzorak KG-LJ15-sušenje imao je najveću vrijednost L^* ($44,61 \pm 0,01$) što znači da je najsvjetliji, dok je uzorak GA-LJ10-liofilizacija imao najmanju L^* vrijednost ($34,97 \pm 0,02$) te je bio najtamniji.

Vrijednosti a^* i b^* su bile pozitivne kod svih uzoraka što znači da je boja uzoraka u crvenoj odnosno plavoj domeni. Podaci za vrijednosti ΔE pokazivali su različite rezultate s obzirom na korišteni hidrokoloid i način sušenja. Uzorcima sa ksantan gumom, koji su sušeni u sušioniku, promjena boje rasla je s porastom udjela kakaove ljske, dok su istim uzorcima koji su liofilizirani vrijednosti opadale. Kod uzoraka koji su kao hidrokoloid sadržavali guar gumu, vrijednost ΔE je rasla s porastom udjela kakaove ljske u oba slučaja sušenja. Izuzetak su uzorci GG-LJ10-sušenje i GG-LJ10-liofilizacija, s udjelom kakaove ljske od 10 %, koji su imali niže ΔE vrijednosti. Uzorak GG-LJ10-sušenje imao je najmanju vrijednost ΔE ($0,50 \pm 0,05$). Vrijednosti ukupne promjene boje uzoraka s svi su uzorci sadržavali 69,5 % šećera i 0,4 % lecitina arabikom bile su podjednake, a kod liofiliziranih uzoraka odstupao je uzorak GA-LJ15-liofilizacija koji je ujedno imao i najveću izmjerenu vrijednost ΔE ($6,07 \pm 0,01$), dok je kod sušenih uzoraka odstupao uzorak GA-LJ5-sušenje koji je imao nešto veću vrijednost od ostalih uzoraka s gumom arabikom.

Istraživanjem karakteristika i udjela prehrambenih vlakana u kakaovoj ljsci Redgwell i sur. (2003) ustanovili su da u sastavu pržene kakaove ljske prevladava kompleks protein-produkt Maillardove reakcije-tanin. Postoji mogućnost da su produkti Maillardovih reakcija iz kakaove ljske doprinijeli tamnijoj boji praha. Udio monosaharida i polisaharida u kakaovoj ljsci je znatno veći od onog u kakaovom zrnu (Redgwell i sur., 2003). Prilikom prženja kakaove ljske, reakcijom s aminokiselinama, dolazi do Millardovih reakcija što znači da Maillardovi produkti mogu biti uzrok potamnjenja uzoraka s većim udjelom ljske.

Udio ukupnih prehrambenih vlakana u ljsci je veći od 60 % (Redgwell i sur., 2003), pa su vlakna, kao dobri adsorbensi vode, mogli pridonijeti potamnjenju.

4.3. SPECIFIČNI VOLUMEN I NASIPNA GUSTOĆA INSTANT KAKAO NAPITAKA

Tablica 4 Utjecaj različitih udjela kakaove ljuske, hidrokoloida i postupaka sušenja na specifični volumen i nasipnu gustoću instant kacao napitaka

UZORAK	Nasipna gustoća (g/cm ³)	Specifični volumen (cm ³ /g)
KG-sušenje	1,03 ± 0,01	0,97 ± 0,01
GG-sušenje	1,05 ± 0,01	0,95 ± 0,01
GA-sušenje	1,06 ± 0,00	0,95 ± 0,01
KG-liofilizacija	0,99 ± 0,02	1,01 ± 0,02
GG-liofilizacija	0,98 ± 0,01	1,02 ± 0,01
GA-liofilizacija	1,00 ± 0,01	1,00 ± 0,01
KG-LJ5-sušenje	0,98 ± 0,01	1,02 ± 0,01
GG-LJ5-sušenje	0,99 ± 0,03	1,01 ± 0,03
GA-LJ5-sušenje	0,99 ± 0,01	1,01 ± 0,01
KG-LJ5-liofilizacija	0,99 ± 0,01	1,01 ± 0,01
GG-LJ5-liofilizacija	0,97 ± 0,00	1,03 ± 0,00
GA-LJ5-liofilizacija	0,96 ± 0,01	1,04 ± 0,02
KG-LJ10-sušenje	1,03 ± 0,01	0,97 ± 0,01
GG-LJ10-sušenje	1,01 ± 0,01	0,99 ± 0,01
GA-LJ10-sušenje	1,01 ± 0,01	0,99 ± 0,01
KG-LJ10-liofilizacija	1,04 ± 0,01	0,96 ± 0,01
GG-LJ10-liofilizacija	1,06 ± 0,02	0,95 ± 0,02
GA-LJ10-liofilizacija	1,03 ± 0,00	0,97 ± 0,00
KG-LJ15-sušenje	1,09 ± 0,01	0,91 ± 0,01
GG-LJ15-sušenje	1,06 ± 0,01	0,95 ± 0,01
GA-LJ15-sušenje	1,07 ± 0,01	0,93 ± 0,01
KG-LJ15-liofilizacija	1,06 ± 0,01	0,94 ± 0,01
GG-LJ15-liofilizacija	1,05 ± 0,02	0,95 ± 0,01
GA-LJ15-liofilizacija	1,05 ± 0,02	0,95 ± 0,02

*KG - uzorak s ksantan gumom, GG - uzorak s guar gumom, GA – uzorak s gumom arabikom, 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

U **Tablici 4** prikazani su rezultati mjerenja nasipne gustoće i specifičnog volumena instant kakao napitaka gdje se može vidjeti da su dobivene vrijednosti bile približno jednake, a nasipna gustoća uzoraka malo je porasla s obzirom na povećanje udjela ljuske. Najveću izmjerenu vrijednost imao je uzorak KG-LJ15-sušenje ($1,09 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$), najmanju nasipnu gustoću imao je uzorak GA-LJ5-liofilizacija ($0,96 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$). Specifični volumen svih uzoraka je također bio podjednak, sušeni i liofilizirani uzorci s najvećim udjelom ljuske imali su nešto manji specifični volumen. Najmanji izmjereni specifični volumen imao je uzorak KG-LJ15-sušenje ($0,91 \pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$) koji je imao najveću izmjerenu vrijednost za nasipnu gustoću. Najveći specifični volumen imao je uzorak GA-LJ5-liofilizacija ($1,04 \pm 0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$) koji je imao najmanju nasipnu gustoću.

Benković i Bauman (2011) ispitivali su kako proces aglomeracije utječe na fizikalna i kemijska svojstva proizvoda dobivenih od kakaovog praha. Uočili su najveće vrijednosti nasipne gustoće kod uzoraka koji su imali najviše saharoze. Saharoza je dodana u kristalnom obliku, kristali su služili kao aglomeracijski centri pa nije bilo potrebno dodavati vodu što je rezultiralo strukturom s manjim veličinama čestica i većom nasipnom gustoćom. Rezultati istraživanja koje su proveli Cvitanović i sur. (2010) potvrđuju da će uzorci s većim udjelom šećera imati veću nasipnu gustoću. Naime, istraživanjem fizikalnih svojstava prahova i pića proizvedenih od kakao praha i raznih zaslađivača utvrdili su da su smjese kakaovog praha i saharoze imale veću nasipnu gustoću od samog kakao praha.

4.4. UDIO UKUPNIH POLIFENOLA U INSTANT KAKAO NAPITCIMA

Tablica 5 Utjecaj različitih udjela kakaove ljuske, hidrokoloida i postupaka sušenja na udio ukupnih polifenola u instant kakao napitcima

UZORAK	Koncentracija (mg/g)
KG-sušenje	31,51 ± 0,08
GG-sušenje	30,36 ± 0,23
GA-sušenje	29,44 ± 0,24
KG-liofilizacija	29,11 ± 0,56
GG-liofilizacija	31,98 ± 0,51
GA-liofilizacija	26,78 ± 0,86
KG-LJ5-sušenje	29,07 ± 0,31
GG-LJ5-sušenje	30,74 ± 0,07
GA-LJ5-sušenje	27,28 ± 0,11
KG-LJ5-liofilizacija	28,75 ± 0,16
GG-LJ5-liofilizacija	28,01 ± 0,16
GA-LJ5-liofilizacija	26,89 ± 0,20
KG-LJ10-sušenje	24,83 ± 0,22
GG-LJ10-sušenje	23,76 ± 0,18
GA-LJ10-sušenje	27,41 ± 0,30
KG-LJ10-liofilizacija	22,35 ± 0,33
GG-LJ10-liofilizacija	19,02 ± 0,07
GA-LJ10-liofilizacija	24,84 ± 0,83
KG-LJ15-sušenje	24,91 ± 0,50
GG-LJ15-sušenje	23,88 ± 0,30
GA-LJ15-sušenje	24,25 ± 0,39
KG-LJ15-liofilizacija	18,41 ± 0,22
GG-LJ15-liofilizacija	22,30 ± 0,22
GA-LJ15-liofilizacija	18,96 ± 0,01

*KG - uzorak s ksantan gumom, GG - uzorak s guar gumom, GA – uzorak s gumom arabikom, 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

Ukupni udio polifenola u uzorcima prikazan je u **Tablici 5**. Udio polifenola se smanjivao s povećanjem udjela ljuske u uzorcima. Najveću izmjerenu vrijednost imao je uzorak KG-sušenje (31,51 ± 0,08 mg/g), a najmanju vrijednost je imao uzorak KG-LJ15-liofilizacija (18,41 ± 0,22 mg/g). Sušenim i liofiliziranim uzorcima koji su kao hidrokolid sadržavali ksantan gumu udio polifenola je ravnomjerno padao, dok je uzorcima s ostalim hidrokolidima vrijednost naglo

padala ili se povećavala s udjelom kakaove ljuske. Primjer povećavanja udjela polifenola s udjelom kakaove ljuske je liofilizirani uzorak s guar gumom GG-LJ15-liofilizacija ($22,30 \pm 0,22$ mg/g) koji je imao veći udio polifenola od uzorka GG-LJ10-liofilizacija ($19,02 \pm 0,07$ mg/g) s manjim udjelom ljuske u sastavu. Liofiliziranim uzorcima izmjerene su manje vrijednosti nego uzorcima sušenim u sušioniku. Prema Okiyama i sur. (2017) polifenoli u kakau se nalaze u kotiledonu, a njihov udio se može smanjiti difuzijom izvan kotiledona u ostatak zrna. Tako dio polifenola migrira u kakaovu ljusku koja je onda obogaćena polifenolima no ima manji udio ovih spojeva nego kakaov prah. Određivanjem ukupnih polifenola Folin-Ciocalteuovom metodom može se očekivati da će ostali reducirajući spojevi također reagirati s Folin-Ciocalteuovim reagensom i tako prikazati veću vrijednost polifenola (Everette i sur., 2010). Na udio polifenola u zrnu također mogu utjecati prženje, promjene tijekom fermentacije i sušenja zrna (Ačkar, 2013).

5. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata provedenih istraživanja u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Različiti postupci sušenja i dodatak kakaove ljuske utjecali su na vlažljivost instant kakao praha. Porastom udjela kakaove ljuske u uzorcima raste vrijeme vlaženja. Najkraće vrijeme vlaženja imao je uzorak KG-sušenje koji u svom sastavu nije imao kakaovu ljusku. Uzorci s udjelom kakaove ljuske od 5 i 10 % i oni bez ljuske imali su bolju vlažljivost kad su sušeni u sušioniku, dok su s porastom udjela kakaove ljuske (15 %) bolju vlažljivost imali liofilizirani uzorci.
2. Različiti postupci sušenja i dodatak kakaove ljuske utjecali su na boju instant kakao napitaka. Uzorci sušeni u sušioniku su bili svjetliji od liofiliziranih uzoraka. Uzorci sušeni u sušioniku su bili svjetliji s porastom udjela kakaove ljuske pa je uzorak KG-LJ15-sušenje koji je imao najveći udio ljuske i sušen je u sušioniku bio najsvjetliji. Kod liofiliziranih uzoraka kakaova ljuska nije značajno utjecala na boju.
3. Dodatak kakaove ljuske utjecao je na nasipnu gustoću i specifični volumen instant kakao napitaka. Izmjerene vrijednosti su približno jednake, no nasipna gustoća je blago porasla s porastom udjela kakaove ljuske. Specifični volumen uzoraka s najvećim udjelom ljuske je bio najmanji, a najveći je bio kod uzoraka s udjelom ljuske od 5 %. Odnos izmjerene nasipne gustoće i specifičnog volumena je obrnuto proporcionalan: uzorak s najmanjom izmjerenom nasipnom gustoćom imao je najveći specifični volumen, a uzorak s najvećom nasipnom gustoćom imao je najmanji specifični volumen.
4. Dodatak kakaove ljuske i različiti postupci sušenja utjecali su na udio ukupnih polifenola u instant kakao napitcima. Povećanjem udjela kakaove ljuske smanjio se udio ukupnih polifenola u uzorcima. Uzorci sušeni u sušioniku imali su veći udio ukupnih polifenola od liofiliziranih uzoraka. Treba uzeti u obzir da postoji mogućnost da su ostali reducirajući spojevi reagirali s Folin-Ciocalteuovim reagensom i time pridonijeli krivoj procjeni ukupnih polifenola.

6. LITERATURA

- Ačkar Đ: Materijali s predavanja „*Tehnologija konditorskih proizvoda*“. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2013.
- Adamson GE, Lazarus SA, Mitchell AE, Prior RL, Cao G, Jacobs PH, Kremers BG, Hammerstone JF, Rucker RB, Ritter KA et al.: 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.
- Anese M, Nicoli MC, Massini R, Lerici CR: Effects of drying processing on the Maillard reaction in pasta. *Food Research International* 32:193-199, 1999.
- Aprotosoae AC, Luca SV, Miron A: Flavor Chemistry of Cocoa and Cocoa Products-An Overview. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 15:73-91, 2016.
- Babić J: Materijali s predavanja „*Sirovine biljnog podrijetla*“. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2017.
- 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.
- 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.
- Cvitanović AB, Benković M, Komes D, Bauman I, Horžić D, Dujmić F, Matijašec M: Physical Properties and Bioactive Constituents of Powdered Mixtures and Drinks Prepared with Cocoa and Various Sweeteners. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58:7187–7195, 2010.
- 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.
- Dhanalakshmi K, Ghosal S, Bhattacharya S: Agglomeration of Food Powder and Applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 51:432-441, 2011.
- Dincer I, Sahin AZ: A new model for thermodynamic analysis of a drying process. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47:645-652, 2004.
- 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.
- Jozinović A: Materijali s predavanja „Tehnologija konditorskih i srodnih proizvoda“. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2012.
- Katzbauer B: Properties and applications of xanthan gum. *Polymer Degradation and Stability* 59:81-84, 1998.
- Kyaw PH, Hoge Kamp S: Wetting behaviour of instantized cocoa beverage powders. *International Journal of Food Science and Technology* 34:335-342, 1999.
- Li JM, Nie SP: The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods. *Food Hydrocolloids* 53:46-61, 2016.
- Martínez R, Torres P, Meneses MA, Figueroa JG, Pérez-Álvarez JA, Viuda-Martos M: Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of cocoa (*Theobroma cacao* L.) co-products. *Food Research International* 49:39–45, 2012.
- Moslavac T: Materijali s predavanja „Prehrambeno inženjerstvo“. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2015.
- MPRRR, Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: *Pravilnik o šećerima i metodama analiza šećera namijenjenih za konzumaciju*. Narodne Novine 39/2009.
- Mudgil D, Barak S, Khatkar BS: Guar gum: processing, properties and food applications- A Review. *Journal of Food Science and Technology* 51:409-418, 2011.

- MPŠVG, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnoga gospodarstva: *Pravilnik o kakau i čokoladnim proizvodima*. Narodne Novine 73/2005.
- Nieuwenhuyzen WV: Lecithin production and properties. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 53:425-427, 1976.
- 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.
- Palzer S: The effect of glass transition on the desired and undesired agglomeration of amorphous food powders. *Chemical Engineering Science* 60:3959-3968, 2005.
- Panak Balentić J, Ačkar Đ, Jokić S, Jozinović A, Babić J, Miličević B, Šubarić D, Pavlović N: Cocoa Schell: A By-Product with Great Potential for wide Application. *Molecules* 23:1404, 2018.
- Patel S, Goyal A: Applications of Natural Polymer Gum Arabic: A Review. *International Journal of Food Properties* 18:986-998, 2015.
- Pichler A: Materijali s predavanja „Procesi u prehrambenoj industriji“. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2018.
- Redgwell R, Trovato V, Merinat S, Curti D, Hediger, Manes A: Dietary fibre in cocoa shell: characterisation of component polysaccharides. *Food Chemistry* 81:103–112, 2003.
- Schubert H: Processing and properties of instant powdered foods. U *Food Process Engineering*, 657-840. Elsevier Applied Science Publishers Ltd, London, 1980.
- Shittu TA, Lawal MO: Factors affecting instant properties of powder cocoa beverages. *Food Chemistry* 100:91-98, 2005.
- Šubarić D, Babić J, Ačkar Đ, Materijali s predavanja „Tehnologija ugljikohidrata“. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2021.
- Thombare N, Jha U, Mishra S, Siddiqui MZ: Guar gum as a promising starting material for diverse applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules* 88:361-372, 2016.

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

Web izvor 1: <https://www.kandit.hr/hr/coko-blog/o-cokoladi/prerada-kakaovca/> (19.03.2022.)

Web izvor 2: <https://hr.thpanorama.com/articles/biologa/20-ejemplos-de-disacridos.html> (20.03.2022.)

Web izvor 3: <https://valenteshop.ru/bs/chem-opasen-soevyi-lecitin-soevyi-lecitin-razgruzhaet-sosudy-i-pomogaet/> (01.04.2022.)

Web izvor 4: <https://m.made-in-china.com/product/Food-Grade-Guar-Gum-Thickener-India-Plant-Guar-Manufacture-1913691705.html> (02.04.2022.)

Web izvor 5: <https://www.indiamart.com/proddetail/xanthan-gum-8552327991.html> (03.04.2022.)

Web izvor 6: <https://de.blog.ecosia.org/acacia-senegal-sudan/> (03.04.2022.)

Web izvor 7: <https://www.amex-lab.rs/liofilizator-laboratorijski-biobase-bk-fd12s-4-kg-24-sata.html> (03.04.2022.)

Web izvor 8: https://sestar.irb.hr/instrumenti_show.php?ID=2913&page=110 (05.04.2022)

Yang L, Zhengyu Z, Liandong Hu: High efficient freeze-drying technology in food industry. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 62:3370-3388, 2022.