

Utjecaj kondukcijskog sušenja na funkcionalna svojstva zrna kakaa

Zrinjan, Vedrana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:643949>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



UTJECAJ KONDUKCIJSKOG SUŠENJA NA FUNKCIONALNA SVOJSTVA ZRNA KAKAA

DIPLOMSKI RAD

Vedrana Zrinjan

Zagreb, rujan, 2019.



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



Diplomski studij:

Poljoprivredna tehnika-Mehanizacija

UTJECAJ KONDUKCIJSKOG SUŠENJA NA FUNKCIONALNA SVOJSTVA ZRNA KAKAA

DIPLOMSKI RAD

Vedrana Zrinjan

Mentor:

doc. dr. sc. Ana Matin

Zagreb, rujan, 2019.



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



IZJAVA STUDENTA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Vedrana Zrinjan**, JMBAG 0178094953, rođena dana 16.05.1993. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

UTJECAJ KONDUKCIJSKOG SUŠENJA NA FUNKCIONALNA SVOJSTVA ZRNA KAKAA

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica/jedini autor ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata/upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Potpis studenta / studentice



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta/ice **Vedrana Zrinjan**, JMBAG 0178094953, naslova

UTJECAJ KONDUKCIJSKOG SUŠENJA NA FUNKCIONALNA SVOJSTVA ZRNA KAKAA

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

- | | | | |
|----|---|-----------|-------|
| 1. | doc. dr. sc. Ana Matin | mentorica | _____ |
| 2. | prof. dr. sc. Tajana Krička | članica | _____ |
| 3. | izv. prof. dr. sc. Martina Skendrović Babojelić | članica | _____ |

Zahvala

Želim se zahvaliti svojoj mentorici doc. dr. sc. Ani Matin na stručnim savjetima i pruženoj pomoći pri izradi ovog rada. Velika hvala na razumijevanju i strpljenju kroz cijelo moje studiranje.

Zahvaljujem se povjerenstvu kojeg čini prof. dr. sc. Tajana Krička i izv. prof. dr. sc. Martina Skendrović Babojelić na izdvojenom vremenu i trudu.

Također se želim zahvaliti asistentima Mateji Grubor, mag. ing. agr., Anamariji Peter, mag. ing. agr. i Mislavu Kontek, mag. ing. agr. na susretljivosti, velikoj pomoći i ugodnom druženju pri izvedbi laboratorijskih istraživanja.

Veliko hvala mojoj obitelji i mom zaručniku na strpljenju i što su vjerovali u mene tokom cijelog studiranja. Hvala svim mojim prijateljima koji su bili uz mene, a najviše zahvaljujem dragoj prijateljici Mateji Bedeniković koja mi je svojom pozitivnošću i smijehom zajedničko studiranje učinila ljepšim i lakšim.

Hvala svima!

SADRŽAJ

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | UVOD | 1 |
| 2. | CILJ DIPLOMSKOG RADA | 3 |
| 3. | KAKAOVAC (<i>Theobroma cacao</i> L) | 4 |
| 3.1. | Morfološka i biološka svojstva kakaovca | 4 |
| 3.2. | Kakao zrno | 5 |
| 3.2.1. | 'Criollo' ("Kraljica kaka") | 5 |
| 3.2.2. | 'Forastero' | 6 |
| 3.2.3. | 'Trinitario' | 7 |
| 3.3. | Kemijski sastav kakao zrna | 8 |
| 3.4. | Fizikalna svojstva kakao zrna | 9 |
| 4. | TERMIČKI POSTUPCI DORADE | 10 |
| 4.1. | Sušenje | 10 |
| 4.2. | Dorada i sušenje kakao zrna | 11 |
| 4.3. | Prženje/sušenje (roasting) kakao zrna | 13 |
| 4.4. | Kondukcijsko ili kontaktno sušenje | 14 |
| 5. | MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA | 15 |
| 5.1. | Uzorci za istraživanje | 15 |
| 5.2. | Rehidracija uzorka | 16 |
| 5.3. | Određivanje sadržaja vlage/vode | 17 |
| 5.4. | Kondukcijsko sušenje/tostiranje | 18 |
| 5.5. | Određivanje sadržaja pepela | 19 |
| 5.6. | Određivanje udjela masti | 20 |
| 5.7. | Određivanje sadržaja škroba | 21 |
| 5.8. | Određivanje sadržaja proteina (ugljika, vodika, dušika, sumpora i kisika)..... | 23 |
| 5.9. | Određivanje fizikalnih svojstva/ dimenzije | 25 |
| 6. | REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA | 26 |
| 6.1. | Određivanje vlage | 26 |

| | | |
|------|--|----|
| 6.2. | Sušenje uzorka | 27 |
| 6.3. | Konstanta otpuštanja vode | 29 |
| 6.4. | Sadržaj pepela..... | 30 |
| 6.5. | Sadržaj masti..... | 31 |
| 6.6. | Sadržaj škroba | 32 |
| 6.7. | Sadržaj udjela proteina (ugljika, vodika, dušika, sumpora) | 33 |
| 6.8. | Fizikalna svojstva | 34 |
| 7. | ZAKLJUČAK..... | 35 |
| 8. | LITERATURA | 36 |
| 8.1. | Knjige i časopisi | 36 |
| 8.2. | Internetski izvori..... | 38 |
| 8.3. | Popis slika, tablica i dijagrama | 39 |
| 9. | ŽIVOTOPIS..... | 41 |

Sažetak

Diplomskog rada studenta/ice Vedrana Zrinjan, naslova

UTJECAJ KONDUKCIJSKOG SUŠENJA NA FUNKCIONALNA SVOJSTVA ZRNA KAKAA

Kakaovac drvo (*Theobroma cacao L.*) raste uglavnom u tropskim regijama koje su 20° sjeverno i južno od ekvatora.

Plod kakaovca je relativno velik, cijeli jestiv i pun dragocjenih sjemenki. Sirovo zrno kakaa je najbolji izvor antioksidansa u svijetu, sadrži više od 300 kemijskih tvari s pozitivnim učinkom na zdravlje. Kakao zrna se suše, fermentiraju i griju. Toplina razdvaja masnoću od suhog dijela i to je ključni dio prerade. Termičkom obradom gube se određena nutritivna svojstva kakao zrna.

Ovaj rad prikazuje rezultate promjene u funkcionalnim tj. nutritivnim svojstvima zrna kakaa dviju sorti, (BIO kakao zrna - Jamaica) i (konvencionalno kakao zrna - Peru). Prikupljenim uzorcima kakao zrna određen je kemijski sastav i fizikalna svojstva prije i nakon postupka obrade. Postupak obrade obuhvaća kondukcijsko sušenje na tri temperature (110°C, 135°C i 150°C) u vremenskom intervalu od 5 minuta. Nakon termičke dorade svakom uzorku je određen udio vlage, pepela, škroba, masti, proteina i fizikalna svojstva dimenzije zrna koje iznose, kod prirodnih uzoraka, BIO kakao zrna – Jamaica: (dužina 11,598 mm, širina 20,130 mm i debljina 7,836 mm), i kod konvencionalnog kakao zrna – Peru: (dužina 12,727 mm, širina 20,774 mm i debljina 7,590 mm).

Ključne riječi: kakaovac, kakao zrno, kondukcijsko sušenje, funkcionalna svojstva

Summary

Of the master's thesis - student Vedrana Zrinjan, entitled

INFLUENCE OF CONDUCTIVE DRYING ON THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF COCOA BEANS

Cocoa Tree (*Theobroma cacao* L). grows mainly in the tropical regions 20° north and south of the equator.

The cacao fruit is relatively large, whole edible and full of precious seeds. Raw cocoa beans are the best source of antioxidants in the world, containing more than 300 chemicals with a positive health effect. Cocoa beans are dried, fermented and heated. Heat separates fat from the dry part and is a key part of the processing. Thermal processing loses certain nutritional properties of cocoa beans

This paper presents the results of changes in the functional, nutritional properties of cocoa beans of two varieties, (BIO cocoa beans - Jamaica) and (conventionally cocoa beans - Peru). The collected cocoa bean samples determined the chemical composition and physical properties before and after the treatment process. The treatment process involves conductive drying at three temperatures (110 ° C, 135 ° C and 150 ° C) over a 5 minute interval. After heat treatment, each sample was assigned a moisture content, ash, starch, fat, protein and grain size physical properties, which for natural samples were BIO cocoa beans - Jamaica: (length 11.598 mm, width 20.130 mm, and thickness 7.836 for cocoa beans - Peru: (length 12.727 mm, width 20.774 mm and thickness 7.590 mm).

Keywords: cocoa, cocoa bean, conduction drying, functional properties

1. UVOD

U 18. stoljeću švedski botaničar, Carl Linnaeus, preimenovao je kakaovac u *Theobroma Cacao* L, sada njegov službeni botanički naziv, što na latinskom theobroma doslovno znači 'hrana bogova', a *cacao* izveden iz Nahuati (Azteci) riječi "xocolatl". Glavne vrste *Theobroma cacao* koje su zasađene su Forastero, Criollo i Trinitario (Hancock i Fowler, 1994).

Godišnje količine oborina od najmanje 1000 mm, ali ne više od 3000 mm, pogodne su za sadnju kakaa s temperaturom između 18° i 32° C. *Theobroma cacao* je najraširenija kultivirana vrsta u usporedbi s drugim manje poznatim vrstama poput *Theobroma bicolor* i *Theobroma grandiforum* (Toxopeus, 1985. cit. Hii i Borem, 2019.).

Puno prije nego što je Američki kontinent otkriven, kakao su koristile mezoameričke civilizacije, u početku Olmeci koji su živjeli u Središnjem Meksiku, a kasnije, Azteci i Maje. Arheološki nalazi u Srednjoj Americi pokazuju da su zrna kakaa dio prehrane i kulture tih civilizacija od 600 g. pr. Kr., kao i čokoladni napitak i valuta (Lopes i Pires, 2014.).

Čokoladni napitak koristili su plemići tih civilizacija, a pripremali su se mljevenjem zrna u kamenim napravama i stavljali u vodu s lokalnim začinima. Zrna kakaa također su koristili kako bi platili porez carstvu, kao i valutu za kupnju robe i robova (Lopes i Pires, 2014.).

Kristofer Kolumbo je od četvrtog posjeta 'Novom svijetu' između 1502. i 1504. godine donio prvi kakao u Europu. Međutim, na njegovim brodovima se nalazilo mnoštvo uzbudljivog blaga te su skromna zrna kakaa bila ignorirana.

<https://www.cadbury.com.au/About-Chocolate/Discovering-Chocolate.aspx>

Kakao biljka je višegodišnje stablo, podrijetlom iz prašuma Južne i Središnje Amerike. Većina kakaovih zrna u svijetu se proizvode u malim farmama (često 1-5 ha) iz zemalja kao što su Obala Bjelokosti (37,0%), Gana (19,5%) i Indonezija (13,0%). Afrički kontinent odgovoran je za oko 72% svih kakaovih zrna proizvedenih u svijetu. (Hurst et al. 2002. cit. Lopes i Pires 2014.).

Prikazano je razdoblje proizvodnje kakaovih zrna u svijetu iz 2017. godine i njegov svjetski poredak (Tablica 1). Također je prikazana površina zasađenog kakaovih zrna u svijetu (Tablica 2) i prinos po hektaru u svijetu iz 2017. godine, te njegov poredak na svjetskoj listi (Tablica 3).

Tablica 1.: Proizvodnja kakao zrna i poredak u svjetskoj proizvodnji (Izvor: www.factfish.com)

| Zemlja | Rang | Proizvodnja (t) | Godina |
|------------------|------|-----------------|--------|
| SVIJET | | 5,201,108 | 2017 |
| Obala Bjelokosti | 1 | 2,034,000 | 2017 |
| Gana | 2 | 883,652 | 2017 |
| Indonezija | 3 | 659,776 | 2017 |
| Nigerija | 4 | 328,263 | 2017 |

Tablica 2.: Zasađena površina kakao zrna i poredak u svijetu (Izvor: www.factfish.com)

| Zemlja | Rang | Zasađena Površina (ha) | Godina |
|------------------|------|------------------------|--------|
| SVIJET | | 11,748,127 | 2017 |
| Obala Bjelokosti | 1 | 4,147,459 | 2017 |
| Indonezija | 2 | 1,730,002 | 2017 |
| Gana | 3 | 1,690,237 | 2017 |
| Nigerija | 4 | 1,191,812 | 2017 |

Tablica 3.: Prinos po hektaru kakao zrna i poredak u svijetu (Izvor: www.factfish.com)

| Zemlja | Rang | Prinos po hektaru (kg/ha) | Godina |
|--------------|------|---------------------------|--------|
| SVIJET | | 442,7 | 2017 |
| Tajland | 1 | 2777,8 | 2017 |
| Guatemala | 2 | 2710,8 | 2017 |
| Sveta Lucija | 3 | 1647,2 | 2017 |

Prema FAOSTAT podacima iz 2017. godine u Jamaici se kakao zrno uzgajalo na 977 hektara, što ju stavlja na 49. mjesto liste od ukupno 60. zemalja u kojima se proizvodi kakao zrno. Jamaika se po proizvodnji nalazila na 46. mjestu sa 305 tona, a prema prinosu po hektaru podiže se na 38. mjesto sa 312,2 kg/ha.

Peru prema istim podacima iz 2017. godine uzgajao je kakao zrno na 145,169 tisuće hektara i to ga stavlja na 10. mjesto. Po proizvodnji se nalazi na 8. mjestu sa 121,825 tisuća tona, a prinos po hektaru ga dignuo na 6. mjesto rang liste sa 839,2 kg/ha (FAOSTAT 2017.).

2. CILJ DIPLOMSKOG RADA

- Utvrditi promjene kemijskih i fizikalnih svojstava na dvjema vrstama kakao zrna (BIO kakao zrno – Jamaica) i (konvencionalno kakao zrno – Peru) prije i nakon procesa kondukcijskog sušenja na tri različite temperature: 110 °C, 135 °C, 150 °C.
- Na temelju dobivenih rezultata izraditi krivulje sušenja i izračunati energiju aktivacije.

3. KAKAOVAC (*Theobroma cacao* L)

3.1. Morfološka i biološka svojstva kakaovca

Kakaovac je tropsko stablo. Prema biološkoj sistematizaciji iz porodice Malvaceae, nekada u pripisivana zastarjeloj porodici Sterculiaceae (Lajničevke) i roda *Theobroma*. Botanički naziv kakaovca je *Theobroma cacao* L., a porijeklom je iz Južne i Središnje Amerike. Uzgaja se u klimi tropskog pojasa sa srednjom godišnjom temperaturom oko 25°C (De Zaan, 2013.).

Područje na kojem se kakaovac uzgaja je između 20° sjeverne i 20° južne širine od Ekvatora (Fowler i sur., 1998), a najznačajnije tri regije uzgoja su: Zapadna Afrika, Jugoistočna Azija i Južna Amerika.

Kakaovac preferira hlad i poprilično voli vlagu. U prirodi se nalazi u vlažnim zonama, najčešće uz same rijeke. Stablo živi do 100 godina, ali njegova je ekonomska produktivnost samo 60 godina. Kakaovac koji nikne iz sjemena u prirodi može imati 2 metra dubok glavni korijen, dok u većini plantaža koristi se vegetativni način uzgoja (iz reznica) što rezultira stablo bez glavnog korijena.

U prirodi kakaovac naraste do 15 m i 20 cm debljine, dok se kultivirana stabla skraćuju kako bi se olakšala sama berba ploda/zrna (<http://www.xocoatl.org/tree.htm#top>)

Broj cvjetova je jako veliki (6000 – 12000 tisuća i više), ali godišnje sazrije svega 20 – 50 kakao plodova/zrna. Period od cvatnje do dozrijevanja kakao ploda traje 4 – 8 mjeseci i dozrijeva dva puta godišnje (Gavrilović, 2011.).

Kakaovac ima glatke i duguljaste listove, svijetlo zelene boje, dok su mladi listovi blago crvenkasti. Zanimljivo kod samog lišća kakaovca je to što se mogu pomicati za 90 stupnjeva, kako bi imali bolji pristup suncu i kako bi mogli bolje zaštititi mlade listove.

(<http://www.xocoatl.org/tree.htm#top>)

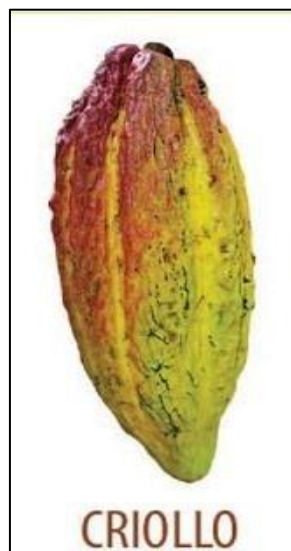
3.2. Kakao zrno

Kakao zrno je osušena i fermentirana sjemenka ploda kakaovca koja čini polaznu sirovinu za sve kakao proizvode. Postoji 20 različitih vrsta kakao zrna, no praktičnu primjenu imaju tri najvažnija varijeteta: 'Criollo' (plemeniti kakaovac), 'Forastero' (konzumni kakaovac) i 'Trinitario' (hibrid između 'Criollo' i 'Forastero' tipova) (Goldoni, 2004.).

3.2.1. 'Criollo' ("Kraljica kaka")

- Povijest: 'Criollo' je prva poznata sorta, koju su prije dvije tisuće godina uzgajale Maje.
- Fiziologija: komplicirana je za uzgoj, vrlo je osjetljiva na bolesti, proizvode manje sjemenki od ostalih sorti (smatra se delikatesom).
- Izgled: mahune su žute ili crvene boje, vanjski dio kore ima udubljena nalik na žljebove s laganim izbočinama (Slika 1); (teško je odrediti vrstu kakao ploda na temelju vanjskog izgleda stoga će stručnjaci uvijek otvoriti plod kako bi utvrdili vrstu.)
- Zrno: kakao zrna su velika i bijela.
- Okus: ima slatku aromu, gotovo da i nema gorčine; vrlo nježan, uravnotežen okus.
- Geografski položaj: uglavnom se uzgaja u Meksiku, Srednjoj Americi, Venezueli, Madagaskaru i Indoneziji.
- Proizvodnja: samo oko 5 do 10% svjetske proizvodnje.

(<https://www.worldstandards.eu/chocolate%20-%20cacao.html>).



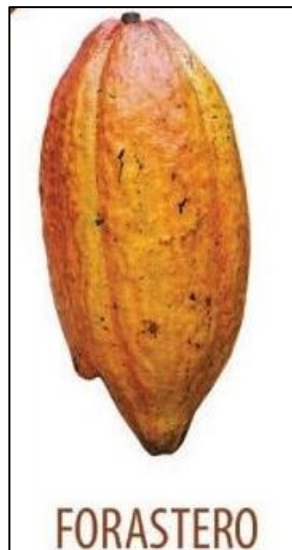
Slika 1 'Criollo' kakao

(Izvor: <https://medium.com/@abhijitpradhan/starting-a-new-journey-of-flavour-b5a0204e556b>)

3.2.2. 'Forastero'

- Povijest: podrijetlom iz gornjeg dijela Amazone (Ekvador i Venecuela.)
- Fiziologija: ima visok prinos i vrlo je otporna na bolesti.
- Izgled: mahune su obično žute sa žljebastim udubinama (Slika 2).
- Zrno: kakao zrna imaju ravan, pljosnat oblik.
- Okus: ima mirisnu aromu voća sa gorkim okusom.
- Geografski položaj: najčešće uzgajana sorta kaka, osobito u Africi (Gana, Obala Bjelokosti).
- Proizvodnja: više od 85% svjetske proizvodnje.

(<https://www.worldstandards.eu/chocolate%20-%20cacao.html>).



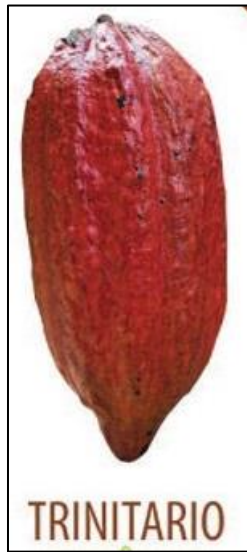
Slika 2. 'Forastero' kakao

(Izvor: <https://medium.com/@abhijitpradhan/starting-a-new-journey-of-flavour-b5a0204e556b>)

3.2.3. 'Trinitario'

- Povijest: hibrid između 'Forastero' i 'Criollo'.
- Fiziologija: kombinira neke od najboljih osobina oba tipa. Ima veću otpornost na bolesti i oštećenja.
- Izgled: mahune mogu biti crvene ili žute boje (Slika 3).
- Zrno: kakao zrna mogu biti okrugla ili ravna, pljosnata.
- Okus: ima voćnu i blago kiselkastu aromu; vrlo je pikantna i oštra.
- Geografski položaj: uglavnom se uzgaja na Haitiju, Jamajci, Trinidadu i Tobagu, Grenadi, Venezueli, Kamerunu i Papui Novoj Gvineji
- Proizvodnja: 10 do 15% svjetske proizvodnje

(<https://www.worldstandards.eu/chocolate%20-%20cacao.html>).



Slika 3. 'Trinitario' kakao

(Izvor: <https://medium.com/@abhijitpradhan/starting-a-new-journey-of-flavour-b5a0204e556b>)

3.3. Kemijski sastav kakao zrna

Kakao zrna u sebi sadrže veliku količinu masti (kakao maslaca u endospermu do 61%), taninskih tvari približno 6% i alkaloida (teobromina i kofeina) do 2% (Goldoni, 2004). Udio vode u kakao zrnu je u rasponu 5-7,5% (u prosjeku 6-7%). U kakao zrnu nalaze se sljedeći ugljikohidrati: škrob, celulozu, pentozan, pektin, glukoza i fruktoza (Goldoni, 2004.).

Kakao zrna sadrže 11,5% bjelančevina, 9% celuloze, 7,5% škroba, 2,6% kiselina i 1% šećera. (<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=29825>)

Mineralne tvari nalaze se u obliku soli karbonske, fosfatne i sulfatne kiseline ili u obliku oksida. Od elemenata je najviše prisutno kalija i fosfora. Bjelančevine kakao zrna sadržane su u albuminu, globulinu, prolaminu i gluteninu. Količina vitamina u kakao zrnu je bez osobitog značaja za ljudsku prehranu, u tragovima nalazimo vitamine A, D, E i B kompleksa. Kakao zrno sadrži hlapljive (octena kiselina) i nehlapljive (limunska, mliječna, vinska, vanilinska, oksalna) organske kiseline (Goldoni, 2004.).

Boju, miris i okus zrna određuje udio pojedinih taninskih tvari (katehin, proantocijanidin, antocijanidin, cijanidin i antocijan. Proaromatske i tvari arome koje sadrže kakao zrno su lako hlapljive tvari (octena kiselina), srednje i teško hlapljive tvari (polihidroksifenoli, peptidopolihidroksifenoli, alkaloidi) (Goldoni, 2004.).

3.4. Fizikalna svojstva kakao zrna

Kakao zrno je obavijeno sjemenom ljuskom, unutar koje se su dva kotiledonska listića između kojih se nalazi klica. Masa zrna može biti 0,75 – 1,6 g, a najčešće iznosi 1,0 – 1,4 g. Prosječna dužina zrna je 2,0 – 2,5 cm, širina 1,1 – 1,5 cm, a debljina 0,8 – 1,0 cm (Goldoni, 1998.). Ovalnog je oblika. Plemenite vrste kakaovca imaju velika, više okrugla zrna, tanku ljusku i svjetlo do tamno smeđe kotiledonske listiće dok su kakao zrna konzumnih vrsta kakaovca više spljoštena, različite krupnoće, imaju deblju ljusku i ljubičaste kotiledonske listiće. Miris je specifične kakao-arome i blago kiselkast te ne smije biti neprijatan i imati miris po plijesni, amonijaku ili maslačnoj kiselini. Okus kakao zrna je gorak, kiseo i trpak (Goldoni, 1998.).

4. TERMIČKI POSTUPCI DORADE

4.1. Sušenje

Sušenje je jedna od najstarijih metoda koja se koristi za čuvanje i konzerviranje hrane. Prirodno sušenje je proces uklanjanja vode sunčevim zračenjem i prirodnim strujanjem zraka i obično je ograničeno na odgovarajuća klimatska područja i neku hranu. Prisilno sušenje je sušenje pod kontroliranim mikroklimatskim uvjetima, a ponekad se naziva dehidracija. Također sušenje je moguće procesima kondukcije, konvekcije, isijavanjem i smrzavanjem. Mogućnosti primjene umjetnog sušenja su mnogo šire od prirodnog (Katić, 1997., cit. Krička i sur., 2017.).

Za uspješno skladištenje potrebno je osušiti sirovinu do ravnotežne vlažnosti. To je ona vrijednost do koje se može sirovina osušiti pri uvjetima okruženja. Postignuta vlažnost je ostvarena dinamička ravnoteža parcijalnog tlaka vodene pare u zraku. Sušenje kao tehnološki postupak povećava razinu sadržanih sastojaka koji povećava osmotski tlak, kako bi se otežala i onemogućila ishrana mikroorganizmima. Ovim postupkom se ne uništavaju mikroorganizmi već, im je samo onemogućena prehrana i razmnožavanje, a krajnji rezultat dovodi do njihovog izumiranja (Niketić-Aleksić, 1988.; Krička, 1993).

Prema načinu dovođenja topline materijalu koji se suši razlikuju se slijedeće metode sušenja:

- Kondukcijsko ili kontaktno sušenje, kod kojeg se materijal suši u doticaju sa zagrijanom površinom,
- Konveksijsko sušenje, kod kojeg se materijal suši u doticaju sa strujom plina (najčešće zrakom),
- Sušenje smrzavanjem, kod kojeg se materijal suši u zamrznutom stanju pod visokim vakuumom. Prema načinu prijenosa topline ovo sušenje je analogno kontaktnom sušenju,
- Radijacijsko sušenje, kod kojeg se suši posredstvom polja visoke učestalosti (Tomas,2000).

Ritz (1997.) postupak sušenja zrakom dijeli na sušenje nezagrijanim zrakom i zagrijanim zrakom. Sušenje nezagrijanim zrakom obavlja se za manje količine materijala koji nije suviše vlažan. Propuhuje se u skladištima u kojima se proizvod već nalazi i to pomoću puhala kojim se zrak propuhuje kroz sloj materijala. Sušenje zagrijanim zrakom obavlja se u sušarama. One se koriste za sušenje većih količina materijala. Zagrijavanje zraka za sušenje u sušarama se proizvodi na dva načina: neposredno i posredno.

Pri neposrednim načinu zagrijavanja zraka, okolni se zrak miješa s dimnim plinovima koji nastaju pri izgaranju goriva. Količinski odnos dimnih plinova u odnosu na ukupnu količinu zraka je malen, tako da se pri dobrom izgaranju goriva kakvoća mješavine bitno ne razlikuje od svježeg zraka.

Pri posrednom načinu zagrijavanja zrak se zagrijava u izmjenjivačima topline koji su grijani ili pomoću vodene pare ili plinovima iz goriva. Taj način zagrijavanja je skuplji, ali je kakvoća zagrijanog zraka ista kao i svježeg (Ritz, 1997.).

4.2. Dorada i sušenje kakao zrna

Metode prerade i dorade kakao zrna jako se razlikuju u zemljama proizvođača, pa čak i među lokalnim regijama, posebno u pogledu fermentacije i sušenja.

Pri odlučivanju o načinu dorade, uzimaju se u obzir svi čimbenici kao što su količina sirovine, radna snaga, površina zemlje, vremenski uvjeti i drugi lokalni čimbenici (prijevoz, mjesto trgovanja, cijena goriva itd.). Ipak, svježe kakao zrno treba sušiti slijedeći strogi protokol dorade koji udovoljava zahtjevima proizvođača čokolade i drugih proizvoda ne samo u pogledu fizičkih, već i kemijskih svojstava (McDonald i sur., 1981.).

Pomoću sunca/solarno i sušenje vrućim zrakom je metoda koju koriste mali vlasnici imanja za sušenje kakao zrna. Kakao zrno se obično suši na 7.5% vlage ili manje, kako bi se moglo sigurno skladištiti (Malaysian Cocoa Bord, 2017. i Hii i Borem, 2019.). U toj se fazi kakao zrno koristi u daljnjoj preradi za proizvodnju različitih poluproizvoda poput kakao liker, kakao maslac i kakao prah. To su ključni sastojci u proizvodnji čokolade i drugih proizvoda na bazi kakao zrna (Slika 4).

U daljnjoj preradi prženje je ključni korak obrade koji razvija okus i aromu kakao zrna. Tipična praksa u industriji je prženje usitnjenog kakao zrna tzv. kakao nibs (Slika 5), umjesto cijelog zrna (Kleinert, 1994.).



Slika 4. Kakao zrno

(Izvor: <https://www.harissa.hr/ponuda/zacini/zacini/kakao-sjemenka-tostirana>)



Slika 5. Kakao nibs

(Izvor: <https://www.lemberona.com/products/ingredients/cacao-nibs-organic/>)

4.3. Prženje/sušenje (roasting) kakao zrna

Prženje/sušenje je jedna od najvažnijih operacija u preradi kakaa, a važno je za razvoj okusa koji će odrediti kvalitetu i poboljšati okus gotovih čokoladnih proizvoda. Grijanje kakao zrna na visokoj temperaturi mijenja svojstva i proširuje spektar okusa, mirisa i teksture. Prženje/sušenje također smanjuje kvarenje zrna uništavanjem mikroorganizama, razgradnjom enzima i smanjenjem aktivnosti vode (Misnawi i sur., 2019).

Zbog svog prirodno gorkog okusa, kakao nije poželjan za konzumaciju bez prethodnog prženja/sušenja. Strukturne promjene koje se javljaju tijekom prženja kakaa istražio je (de Brito i sur., 2001) koji su primjetili da prženje stvara pukotine u stanicama kakao zrna. Uz nizak udio vlage tijekom pečenja, ispucane stanice na taj način olakšavaju naknadne procese poput uklanjanje ljuske, mljevenja i prešanja kakao zrna za dobivanje maslaca. Prženje pomaže smanjiti broj mikroorganizama u procesu intenzivnog zagrijavanja (Afoakwa, 2016), posebno kada se kakao zrna prikupljaju iz različitih izvora koji mogu na sebi nositi veliki broj raznih mikroorganizama. Uz veliku zabrinutost od kontaminacije zrna mikotoksinima, osobito ohratoksinom (OTA), prženje smanjenju njihov sadržaj. (Copetti i sur., 2013.) objavili su da prženje na 140°C tijekom 15 minuta može smanjiti čak 85,7% OTA. Danas se znanost pečenja kakao zrna jako brzo razvila, kao i sva tehnologija vezana uz to. Razvoj različitih i specifičnih nota okusa sada je moguć uz pomoć procesa pečenja, a to je postalo jako zanimljivo u industriji čokolade. Nova tehnologija otvara mogućnost pečenja pomoću infracrvenih mikrovalova i pregrijane pare.

Pečenje/sušenje cjelovitog zrna ekonomski je isplativije za malu i srednju industriju jer zahtijeva jednostavnu opremu i ima samo nekoliko radnih koraka što znači manja ulaganja i manji trošak. Za industriju sa velikom proizvodnjom i proizvodnjom čokolade visoke kvalitete, pečenje cjelovitog zrna očuva sadržaj nježne arome. Netaknuta ljuska kakao zrna zaštitit će jezgru od gubitka aromatičnih spojeva (Kamphus, 2009., cit. Misnawi i sur., 2019). Međutim, prženje cjelovitog zrna ima i svoje nedostatke, a to je nejednako prženje kakao zrna zbog različite veličine pojedinih zrna što dovodi do neefikasnog prijenosa topline (Kleinert, 1994; Urbanski, 1989).

4.4. Kondukcijsko ili kontaktno sušenje

Zbog želje za što boljom kvalitetom konstantno se istražuju novi načini dorade i pripreme proizvoda. Kondukcijsko sušenje jedan je od novijih načina koji doprinosi boljoj i jedinstvenoj kvaliteti okusa, teksture i izgleda ploda kao i njegove boje. Ovakav način sušenja odlikuje se fizikalno-kemijskim promjenama, prije svega izmjenom topline, kao i kemijskim reakcijama (Matin, 2012.). Glavni cilj kondukcijskog sušenja je dobivanje proizvoda bolje kvalitete i probavljivosti. Kod kondukcijskog sušenja određena se količina topline s radnog medija kondukcijom predaje biljnom materijalu koji se suši (Matin, 2012).

Radni medij je radna površina povišene temperature, a temperatura je u rasponu od 80 do 250°C u vremenu od 5 do 60 minuta ovisno o sirovini koja se suši (Özdemir i sur.,2001).

5. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

U svrhu istraživanja i izrade diplomskog rada korištene su dvije vrste kakao zrna. Istraživanje je provedeno u laboratoriju Zavoda za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport, Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta.

5.1. Uzorci za istraživanje

Istraživanje se provelo na dvjema vrstama kako zrna:

- BIO kakao zrno - Jamaica (Slika 6)
- konvencionalno kakao zrno - Peru (Slika 7)



Slika 6. BIO kakao zrno (Izvor: Vlastiti)



Slika 7. Konvencionalno kakao zrno (Izvor: Vlastiti)

5.2. Rehidracija uzorka

Rehidriranje se provodilo na temelju dobivenih vrijednosti vlažnosti uzorka (slika 8). Uzorak se vlaži sa točno određenom količinom destilirane vode koja se dobiva izračunom, kako bi se postigla približno ista vlažnost kod svih istraživanih sorata.

Formula za rehidraciju:

$$W = [(w_1 - w_2) / (100 - w_2)] * M_1$$

W= količina potrebne destilirane vode (ml)=(g)

w₁= početna vlažnost mase (%)

w₂= željena vlažnost mase (%)

M₁= masa zrna uzorka koji rehidriramo (g)



Slika 8. Rehidrirani uzorci kakao zrna (Izvor: Vlastiti)

5.3. Određivanje sadržaja vlage/vode

Određivanje sadržaja vlage provodi se prema protokolu (HRN ISO 6540:2002) u laboratorijskoj sušilici (Slika 9) (INKO ST - 40, Hrvatska) koja ima mogućnost regulacije temperature od 40 do 240 °C.

Prije određivanja sadržaja vlage uzorci se moraju usitniti. U prazne staklene posudice (nakon odvage) stavi se oko 2,5 grama uzorka te ih ponovno vagati (Slika 10). Napola poklopljene posudice suše se na temperaturi od 105 °C u vremenu od tri sata. Nakon sušenja posudice se zatvore poklopcem i stave u eksikator na hlađenje. Količina vlage računa se na osnovi razlike mase prije i nakon sušenja uzorka poznate mase prema formuli:

$$\% \text{ H}_2\text{O} = [(a-b)/m] * 100$$

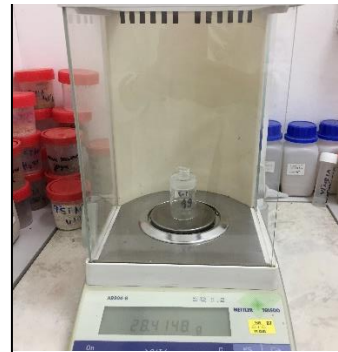
m = masa prazne posudice (g)

a = masa posudice s uzorkom prije sušenja (g)

b = masa posudice s uzorkom nakon sušenja (g)



Slika 9. Laboratorijska sušnica (Izvor: Vlastiti)



Slika 10. Analitička vaga (Izvor: Vlastiti)

5.4. Kondukcijsko sušenje/tostiranje

Toster (Slika 11) se sastoji od kućišta i perforiranih vrata. Aksijalni ventilator izvlači topli zrak iz sušionika dok 3 PT 1000 sonde mjere ulaznu i izlaznu temperaturu te temperaturu zrna kakaa. Brzinu prolaska zraka mjeri digitalni instrument koji se zove anemometar, naziva robne marke „Testo 400“, proizveden u Velikoj Britaniji koji očitava vrijednosti od 0.3 do 30 m/s, uz točnost od $\pm 0,2$ m/s. Mjerenje temperature zraka se prvobitno obavlja ručno te se kasnije prebacuje na automatski rad (Slika 12.).



Slika 11. Toster (Izvor: Vlastiti)



Slika 12. Radni termostat (Izvor: Vlastiti)

5.5. Određivanje sadržaja pepela

Pepeo je anorganski ostatak koji ostaje nakon što se uklone voda i organska tvar zagrijavanjem uz prisutnost kisika.. Udio pepela ukupna je količina minerala sadržanih u hrani, a moguće je odrediti i udio svakog minerala. Udio pepela u svježoj hrani rijetko prelazi 5%, a neka prerađena hrana može imati i do 12% pepela (Krička i sur., 2012).

Određivanje udjela pepela provelo se prema protokolu (CEN TS 14775:2004). U prethodno prazne porculanske posudice stavilo se oko 1 gram uzorka i ponovno važno (Slika 10). Nakon vaganja posudice se poslože u mufolnu peć (Slika 13) Naberthem B170 (Lilienthal, Njemačka) na temperaturi od 550 °C i vremensko razdoblje od 5 i pol sati.

Tijekom postupka u peći sagorijevaju sve organske tvari iz uzorka (Slika 14), a u posudici ostaje samo pepeo.



Slika 13. Mufolna peć (Izvor: Vlastiti)



Slika 14. Pepeo iz uzorka (Izvor: Vlastiti)

5.6. Određivanje udjela masti

Određivanje udjela masti provodilo se pomoću Soxhlet ekstraktora R 304 (Behr Labortechnik GmbH, Njemačka) (Slika 15) prema protokolu (HRN ISO 6492:2001).

U celulozne tuljce za ekstrakciju odvaži se oko 5 do 10 grama uzorka, pokriju se sa slojem vate i stave u srednji dio Soxhlet aparata (ekstraktor), zatim se spoji s hladilom i tikvicama, u koje smo prethodno stavili staklene kuglice, te se ulije oko 250 ml organskog otapala petroletera za sakupljanje ekstrakta. Sama ekstrakcija traje oko 6 sati.

Nakon ekstrakcije tikvice se suše u sušnici na temperaturi od 105 °C u vremenskom periodu od jedan sat, a zatim se hlade u eksikatoru 30 minuta i važu na analitičkoj vagi.

Postotak sirovih masti dobiva se prema formuli:

$$\% \text{ masti} = [(m_1 - m_0) / m_{\text{uzorka}}] * 100$$

m_1 = masa posudice nakon ekstrakcije (g)

m_0 = masa posudice prije ekstrakcije (g)

masa _{uzorka} = masa uzorka u tuljcu (g)



Slika 15. Aparat za ekstrakciju masti po Soxhletu (Izvor: Vlastiti)

5.7. Određivanje sadržaja škroba

Škrob pokazuje visoku optičku aktivnost, pa je na osnovu toga najčešće određivan polimetrijskom metodom (HRN ISO 6493:2001) po Eversu, gdje se prethodno provede u topljivo stanje hidrolizom s kiselinom (Krička i suradnici, 2012.).



Slika 16. Polimetar za određivanje škroba (Izvor: Vlastiti)

Oko 5 g uzorka odvaži se ($\pm 0,01$) u čašu od 100 ml i zatim se uzorak prenese preko staklenog lijevka u odmjernu tikvicu od 100 ml. Čaša i lijevak se ispiru s 50 ml 1,124% HCl. Tikvica se dobro promućka i zagrijava se u vodenoj kupelji (Slika 17) na temperaturi od 95 °C u vremenskom razdoblju od 15 minuta, pri čemu se prvih 3 minute uzorak neprestano mućka. Nakon 15 minuta tikvica se izvadi iz vodene kupelji i odmah se doda 20 ml hladne vode. Sadržaj tikvice se potom hladi na temperaturu od 20 °C uz pomoć mlaza vode.

U ohlađenu tikvicu dodaje se 10 ml 4%-tne fosfor-volframatne kiseline da bi se istaložile otopljene bjelančevine, nadopuni se destiliranom vodom do oznake (Slika 18) i ostavi nekoliko minuta da se sadržaj slegne i filtrira kroz filter papir (Slika 19). S bistrim filterom napuni se polarizacijska cijev i očita se ugao skretanja polarizirane svjetlosti u polarimetru (Slika 16) (KRÜSS, P3001, Njemačka).

Sadržaj ukupnog škroba dobiva se prema formuli:

$$\% \text{ škroba} = 100 * \alpha * 100 / [\alpha]_D^{20} * L * m$$

α – očitani kut skretanja

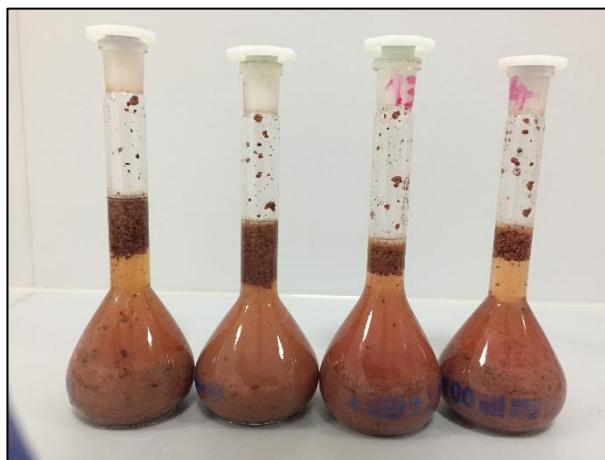
$[\alpha]_D^{20}$ – specifični kut skretanja škroba

L – dužina polarizacijske cijevi

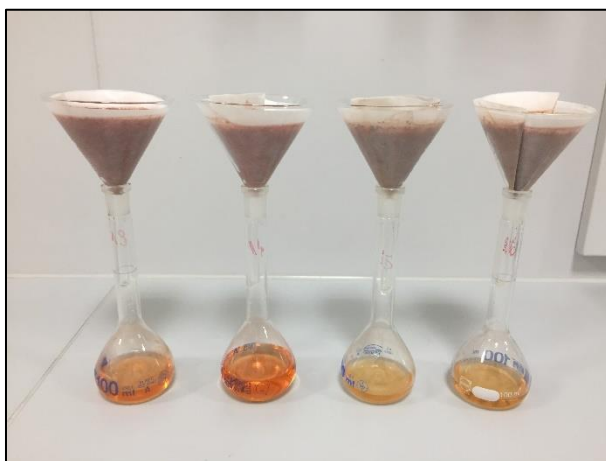
m – masa uzorka (g)



Slika 17. Vodena kupelj (Izvor: Vlastiti)



Slika 18. Pripremljen uzorak (Izvor: Vlastiti)



Slika 19. Filtriranje uzorka (Izvor: Vlastiti)

5.8. Određivanje sadržaja proteina (ugljika, vodika, dušika, sumpora i kisika)

Ukupni ugljik, vodik, dušik, sumpor i kisik određuju se na uređaju vario MACRO CHNS analizatoru. Uzorci se spaljuju u struji kisika na 1150°C, a kao katalizator koristi se volfram (VI) oksid. Prilikom spaljivanja oslobađaju se: NO_x, CO₂, SO₃ i H₂O plinovi. U redukcijskoj koloni, koja je zagrijana na 850°C, uz pomoć bakra kao redukcijskog sredstva, NO_x plinovi reduciraju do N₂, a plinovi SO₃ do SO₂. Nastale N₂ plinove helij nosi direktno na detektor TCD (termovodljivi detektor). Dok ostali plinovi CO₂, H₂O, SO₂ prije dolaska na detektor prolaze kroz adsorpcijske kolone za CO₂, H₂O i SO₂.

Nakon dobivenih rezultata ukupnog udjela ugljika, vodika, dušika i sumpora iz Macro CHNS analizatora (Analysensysteme GmbH, Njemačka) (Slika 20), udio kisika se zračunava metodom suhog spaljivanja.

Količina kisika se dobiva matematički iz izračuna:

$$O = 100 - C - H - N - S (\%)$$



Slika 20. Macro CHNS analizatora (Analysensysteme GmbH, Njemačka) (Izvor: Vlastiti)

Određivanje sadržaja sirovih proteina provodi se metodom po Kjeldahl-u (HRN ISO 1871:1999) pri čemu se organska tvar razori grijanjem sa sumpornom kiselinom uz prisustvo katalizatora Sadržaj sirovih proteina određen je na Kjeldahl digestionoj jedinici K 12 (Behr Labortechnik GmbH, Njemačka) te izračunat prema formuli.

gdje je:

% Sirovih proteina = %N x 6,25,

b= ml NaOH (c=0,01 mol/L) utrošenih za retitraciju probe,

bs= ml NaOH (c=0,01 mol/L) utrošenih za retitraciju slijepe probe,

c= masa uzorka (g) u alikvotnom dijelu uzetom u konačni postupak

5.9. Određivanje fizikalnih svojstva/ dimenzije

Mjerenje dimenzije zrna provodilo se pomičnim mjerilom (Slika 21). Zrnu mjerimo visinu, širinu i dužinu, te sferičnost matematički.



Slika 21. Pomično mjerilo (Izvor: Vlastiti)

6. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA

6.1. Određivanje vlage

Određivanje udjela vode vrlo je važno jer je voda uvijek prisutna u svakom uzorku, u rasponu od 0,05% i 97%. Važno je određivanje udjela vode u nekome materijalu zbog utjecaja vode na njegova fizikalna i kemijska svojstva, pa i na trajnost skladištenja te utvrđivanje njegove energetske vrijednosti (Krička i sur., 2012.). U Tablici 4 nalaze se rezultati sadržaja vlage u kakao zrnu u sušnici prije i nakon rehidracije.

Tablica 4. Udio vode u uzorcima

| | Prirodni uzorci (%) | Nakon rehidracije (%) |
|----------------------------|------------------------|--------------------------|
| BIO jamaica | 5,045 | 18,017 |
| Konvencionalni peru | 6,014 | 21,282 |

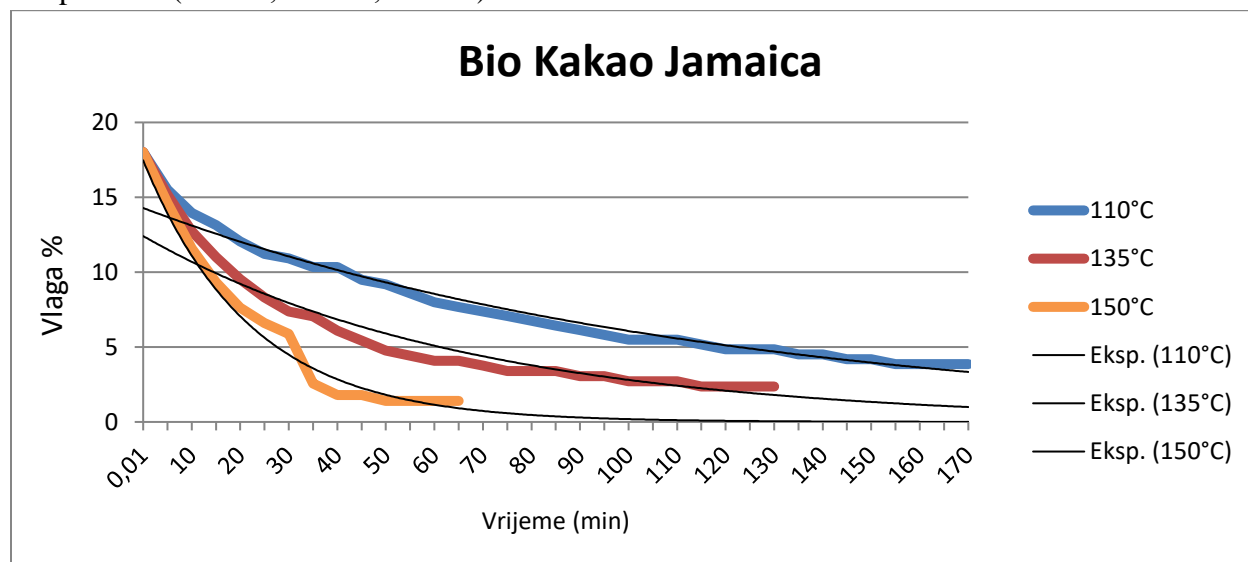
Hii i Borem (2019.) navode kako se kakao zrno skladišti na vlazi od 7,5% ili manje, dok udio vode (Tablici 4) u ne tretiranom uzorku prikazuje BIO kakao zrno - Jamaica oko 5% i Konvencionalno kakao zrno - Peru oko 6% vlage, što pokazuje da su uzorci povoljni za skladištenje. Nakon rehidracije sadržaj vlage u uzorcima bio je, BIO kakao zrno - Jamaica 18,017% i Konvencionalno kakao zrno - Peru na 21,282% vlage (Tablica 4).

6.2. Sušenje uzorka

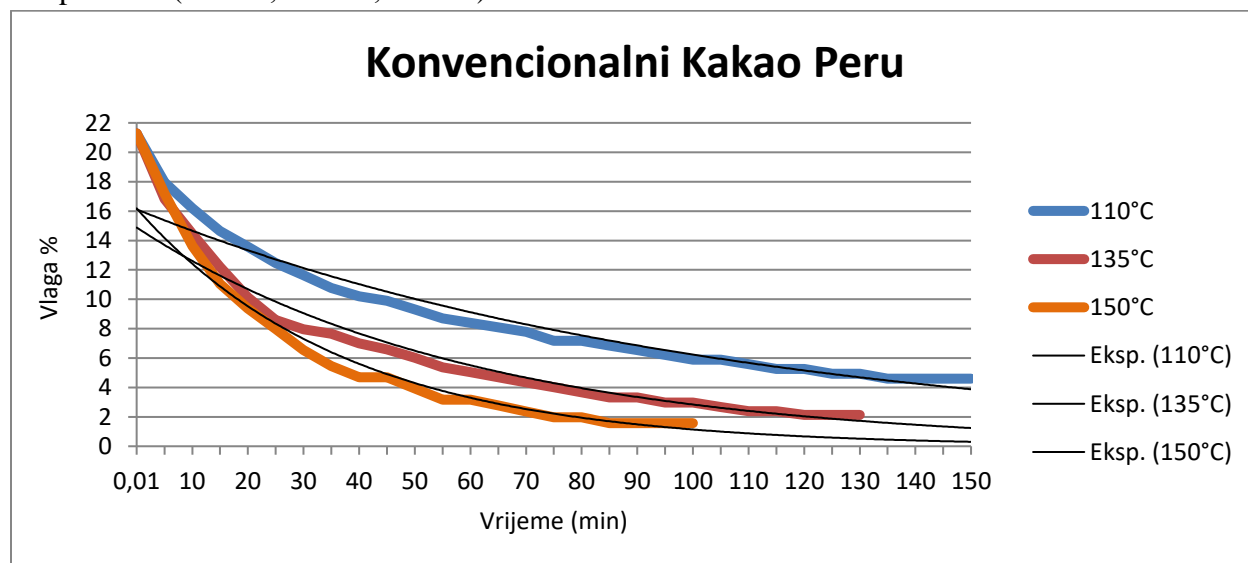
Rehidrirani uzorci s vlažnosti od 18,017% BIO kakao zrno – Jamaica i 21,282% Konvencionalno kakao zrno – Peru termički su doručeni kondukcijskom sušenjem.

Rezultati brzine otpuštanja vode iz kakaa prikazani su u dijagramima 1 i 2, a izračunati su na osnovu izmjerenih podataka o gubitku mase svakih 5 minuta. Modeliranjem je dobivena vrijednost brzine otpuštanja vode do ravnotežne vlažnosti kako bi se mogle usporediti razlike u otpuštanju vode istraživanih vrsta kakaa.

Dijagram 1: Krivulja sušenja rehidriranog uzorka BIO kakao - Jamaica na tri različite temperature (110 °C, 135 °C, 150 °C)



Dijagram 2: Krivulja sušenja rehidriranog uzorka Konvencionalni kaka - Peru na tri različite temperature (110 °C, 135 °C, 150 °C)



Krivulje sušenja kakaa imaju uobičajeni tijek. Kad se kinetičke krivulje sušenja određuju u sličnim uvjetima sušenja, dobivaju se slične krivulje sušenja, karakteristične za istraživani materijal. Da bi se moglo usporediti krivulje sušenja istraživanih sorata korišteno je matematičko modeliranje jednadžbi brzine otpuštanja vode iz zrna koje su koristili Martins i Stroshine (1987), Krička (1993), Pliestić (1995) na kukuruzu, te Matin (2012) na lješnjaku.

Stoga, pri povećanju temperature sušenja smanjivalo se vrijeme potrebno da se postigne ravnoteža vlažnosti. BIO kakao zrno – Jamaica na temperaturi od 110 °C sušio se 170 minuta, na temperaturi od 135 °C, 130 minuta i na temperaturi od 150 °C, 65 minuta.

Tako se Konvencionalno kakao zrno – Peru na temperaturi od 110 °C sušilo 150 minuta, na temperaturi od 135 °C, 100 minuta i na temperaturi od 150 °C sušilo 95 minuta (Dijagram 1 i 2).

Sušenjem kakao zrna u tosteru vidimo, iz krivulje sušenja, da se povećanjem temperature sušenja smanjuje vrijeme potrebno za postizanje željenog udjela vlage kod svih uzoraka. Uzorci se najduže suše na temperaturi od 110 °C, a najkraće na temperaturi od 150 °C. Također vidimo da je BIO kakao zrno – Jamaica potrebno više vremena za postizanje željenog postotka vlage na temperaturama od 110 °C i 135 °C od konvencijalnog kakao zrna - Peru, dok je na temperaturi od 150 °C Konvencionalnom kakao zrno – Peru bilo potrebno 95 minuta, a Bio kakao zrno – Jamaica 65 minuta.

6.3. Konstanta otpuštanja vode

Matematičkim modeliranjem dobivena je vrijednost brzine otpuštanja vode do ravnoteže vlažnosti. Pomoću nje se uspoređuju razlike u otpuštanju vode iz uzoraka.

Jednako tako, krivulje brzine otpuštanja vode neposredno ovise o vremenu sušenja, kao i o temperaturi istog. Međutim, unutar vremena sušenja, otpuštanje vode je prikazano pomoću krivulja sušenja koje pokazuju tendenciju jednoličnog otpuštanja vode kroz cijelo razdoblje sušenja. Analizirajući općenito jednadžbe sušenja, uočava se da koeficijent varijabli ima negativan predznak, što znači da krivulja pada, odnosno pokazuje tendenciju brzine sušenja. Ako koeficijent ima veću apsolutnu vrijednost, sušenje je brže.

Izračunom koeficijenta otpuštanja vode može se precizno utvrditi, koja vrsta najbrže, a koja vrsta najsporije otpušta vodu. Prema dobivenim rezultatima brže otpušta vodu Konvencionalno zrno-Peru.

Kod svih istraživanih eksponencijalnih jednadžbi utvrđen je koeficijent determinacije između 0,9294 i 0,9733 koji potvrđuje da su istraživanja otpuštanja vode iz zrna vođena precizno te da su dobiveni rezultati međusobno usporedivi (Tablica 5).

Tablica 5.: Eksponencijalne jednadžbe

| Vrsta zrna | Temperatura sušenja (°C) | Eksponencijalna jednadžba | R ² |
|---------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------|
| Bio zrno-Jamaica | 110 | $y = 14,91e^{-0,043x}$ | 0,9733 |
| | 135 | $y = 13,367e^{-0,074x}$ | 0,9294 |
| | 150 | $y = 14,914e^{-0,227x}$ | 0,9375 |
| Konvencionalno zrno-Peru | 110 | $y = 16,905e^{-0,047x}$ | 0,9593 |
| | 135 | $y = 16,163e^{-0,083x}$ | 0,9675 |
| | 150 | $y = 18,482e^{-0,233x}$ | 0,9713 |

Legenda: y- vlaga sjemenki, x- vrijeme otpuštanja vode iz sjemenki, R²- koeficijent determinacije

6.4. Sadržaj pepela

Određivanje udjela pepela vršila se na temelju spaljivanja uzorka poznate mase, te vaganjem sagorelih ostataka. Tijekom pokusa sagorijeva organski dio, a ostaje mineralna tvar (pepeo), koja predstavlja anorganski dio uzorka.

Tablica 6. Udio pepela u uzorcima

| Udio pepela u suhoj tvari | Prirodni uzorak (%) | Temperatura sušenja (°C) | Nakon sušenja (%) |
|---------------------------------|---------------------|--------------------------|-------------------|
| BIO zrno-Jamaica | 3,661 | 110 | 3,618 |
| | | 135 | 3,575 |
| | | 150 | 3,654 |
| Konvencionalno zrno-Peru | 4,071 | 110 | 3,990 |
| | | 135 | 4,305 |
| | | 150 | 4,252 |

USDA (2019) navodi da, uzorkak od 100 grama kakao zrna, sadrži 5,8% pepela, dok količina pepela iz Tablice 5 je dobivena iz uzorka od 2 grama i iznosi 3,661% za BIO kakao zrno - Jamaicai 4,071% za Konvencionalno kakao zrno - Peru.

Prije rehidracije Konvencionalno kakao zrno – Peru ima nešto veći postotak pepela u suhoj tvari od BIO kakao zrna – Jamaica za 0,41%. Uzorak BIO kakao zrna – Jamaica ima manji postotak pepela u suhoj tvari nakon sušenja u odnosu na prirodni uzorak. Udio pepela u suhoj tvari kod Konvencionalnog kakao zrna – Peru manji je kod sušenja na temperaturi od 110°C u odnosu na prirodni uzorak, dok je najveći postotak pepela u suhoj tvari kod sušenja na temperaturi od 135°C (Tablica 6).

6.5. Sadržaj masti

Sirove masti su određene nakon sušenja uzoraka na tri različite temperature u tosteru. Prije rehidracije obje vrste imale su gotovo istu količinu sirovih masti, BIO kakao zrno – Jamaica 46,823%, a Konvencionalno kakao zrno – Peru 46,798%.

Vidljivo je iz dobivenih rezultata da je smanjen udio sirovih masti nakon termičke dorade u odnosu na početnu vrijednost. Kod uzorka BIO kako zrna - Jamaica, udio masti postepeno pada kako temperatura sušenja raste. Kod Konvencionalnog kakao zrna – Peru prilikom rasta temperature, udio masti postepeno raste. Najveću količinu sirovih masti ima uzorak Konvencionalnog kakao zrna - Peru, na temperaturi od 150 °C (Tablica 7).

Tablica 7. Udio sirovih masti u uzorcima

| Udio sirovih masti | Prirodni uzorci (%) | Temperatura sušenja(°C) | Nakon sušenja (%) |
|---------------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| BIO zrno-Jamaica | 46,823 | 110 | 33,886 |
| | | 135 | 33,816 |
| | | 150 | 29,385 |
| Konvekcionalno zrno-Peru | 46,798 | 110 | 35,233 |
| | | 135 | 36,289 |
| | | 150 | 36,759 |

6.6. Sadržaj škroba

Ako je veći postotak ljuske zrna uvjetuje se manji postotak škroba. Što je zrno veće i voluminoznije, to je veći postotak škroba (kod žitarica) (Ritz, 1988).

Dobiveni rezultati prikazuju kako je količina škroba kod oba prirodna uzorka gotovo ista, BIO kakao zrno - Jamaica 7,954% i Konvencionalno kakao zrno - Peru 7,365 %. Termičkom doradom udio škroba je drastično pao u odnosu na prirodni uzorak. BIO kakao zrno - Jamaica, nakon termičke dorade na temperaturi od 135 °C udio škroba iznosi 5,214%, dok je najmanji udio škroba vidljiv na temperaturi od 110 °C koji iznosi 2,719%. Kod Konvencionalnog kakao zrna – Peru najmanji udio škroba je vidljiv na temperaturi sušenja od 135 °C, u iznosu od 2,328%, dok se na temperaturi od 150 °C lagano podiže na 4,784 % (Tablica 8).

Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti kako količina škroba kakao zrnu pada pri visokim temperaturama te se mijenjaju njegova kvaliteta i nutritivna svojstva.

Tablica 8.: Udio škroba u uzorcima

| Udio škroba | Prirodni uzorci (%) | Temperatura sušenja (°C) | Nakon sušenja (%) |
|---------------------------------|----------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| BIO zrno-Jamaica | 7,954 | 110 | 2,719 |
| | | 135 | 5,214 |
| | | 150 | 2,810 |
| Konvencionalno zrno-Peru | 7,365 | 110 | 2,328 |
| | | 135 | 4,619 |
| | | 150 | 4,784 |

6.7. Sadržaj udjela proteina (ugljika, vodika, dušika, sumpora)

Dobiveni rezultati pokazuju da se uzorci Bio kakao zrna – Jamaica i Konvencionalnog kakao zrna – Peru bitno ne razlikuju. Količina proteina se kretala od 15,525 % do 17,181% ovisno o temperaturi i sorti kakao zrna. Također možemo zaključiti da se udio proteina lagano povećao s povećanjem temperature sušenja.

Bio kakao zrno – Jamaica najveći udio proteina ima na temperaturi do 150 °C, a najmanji na temperaturi od 135 °C, dok Konvencionalno kakao zrno – Peru najveći udio proteina sadrži na temperaturi od 135 °C, a najmanji udio na temperaturi od 110 °C.

Tablica 9.: Udio proteina u uzorcima

| Uzorci | Temperatura °C | N (%) | C (%) | S (%) | H (%) | Proteini* (%) |
|---|-------------------|-------|-------|-------|-------|------------------|
| Bio kakao zrno- Jamaica | 110 | 2,542 | 58,62 | 0,503 | 8,162 | 15,887 |
| | 135 | 2,534 | 59,42 | 0,477 | 8,178 | 15,837 |
| | 150 | 2,566 | 62,42 | 0,477 | 8,629 | 16,037 |
| Konvencionalno kakao zrno-Peru | 110 | 2,484 | 59,52 | 0,500 | 8,351 | 15,525 |
| | 135 | 2,749 | 58,67 | 0,524 | 8,096 | 17,181 |
| | 150 | 2,666 | 59,30 | 0,515 | 8,152 | 16,662 |

*proteini su izračunati prema metodi po Kjeldahu

6.8. Fizikalna svojstva

Pomičnim mjerilom izmjerena je dužinu, širinu i debljinu na svakom od uzorka, mjereći 30 komada prirodnih zrna i 30 komada zrna nakon termičke dorade, od svake temperature, te izračunali prosjek.

Nakon mjerenja prirodnog uzorka BIO kakao zrna – Jamaica i Konvencionalnog kakao zrna - Peru, dimenzije se bitno ne razlikuju osim u dužini gdje je Konvencionalno kakao zrno – Peru duže od BIO kakao zrna – Jamaica za 1,129 mm.

Nakon termičke dorade sušenja dužina, širina i debljina zrna se uglavnom povećala u odnosu na prirodni uzorak. BIO kakao zrno – Peru ima najveću promjenu kod dužine i širine na temperaturi od 150 °C, a najveća promjena debljine dogodila se na temperaturi od 135 °C.

Kod Konvencionalnog kakao zrna – Peru dogodile su se veće promjene tokom termičke dorade nego kod BIO kakao zrna - Jamaica. Porastom temperature sušenja, rasle su i fizikalne promjene. Na temperaturi od 150 °C Konvencionalnom kakao zrnu – Peru dogodile se najveće promjene kod sva tri mjerenja dimenzija zrna (Tablica 10 i 11).

Tablica 10.: Fizikalne promjene Bio zrna-Jamaica

| Fizikalna svojstva Bio zrno-Jamaica | Dužina (mm) | Širina (mm) | Debljina (mm) |
|--|--------------------|--------------------|----------------------|
| Prirodni uzorci | 11,598 | 20,130 | 7,836 |
| 110 °C | 11,696 | 20,784 | 8,302 |
| 135 °C | 11,847 | 21,284 | 8,440 |
| 150 °C | 11,982 | 21,867 | 8,108 |

Tablica 11.: Fizikalne promjene Konvencionalnog zrna-Peru

| Fizikalna svojstva Konvencionalno zrno- Peru | Dužina (mm) | Širina (mm) | Debljina (mm) |
|---|--------------------|--------------------|----------------------|
| Prirodni uzorci | 12,727 | 20,774 | 7,590 |
| 110 °C | 12,809 | 21,555 | 7,681 |
| 135 °C | 12,361 | 21,889 | 8,673 |
| 150 °C | 13,845 | 22,055 | 9,299 |

7. ZAKLJUČAK

Na temelju vlastitog istraživanja, iz rezultata dobivenih analizom Bio kakao zrna iz Jamaice i konvencionalnog kakao zrna iz Perua može se zaključiti sljedeće:

- Povećanjem temperature sušenja smanjuje se vrijeme sušenja. Otpuštanje vode kod oba uzorka najbrže je kod sušenja na najvećoj temperaturi od 150 °C. kod BIO kakao zrna – Jamaica vrijednosti otpuštanja vode iznose 0,227, a kod Konvencionalnog kakao zrna – Peru 0,133.
- Udio pepela u prirodnim uzorcima BIO kakao zrna – Jamaica i Konvencionalnog kakao zrna - Peru kretao se između 3,661% i 4,071%. Uzorak BIO kakao zrna – Jamaica ima manji postotak pepela u suhoj tvari nakon sušenja. Udio pepela u suhoj tvari kod Konvencionalnog kakao zrna - Peru manji je kod sušenja na temperaturi od 110°C u odnosu na prirodni uzorak, dok je naveći postotak pepela u suhoj tvari kod sušenja na temperaturi od 135°C.
- Nakon termičke dorade sušenjem vidljivo je smanjenje postotka masti u oba uzorka. Kod BIO kakao zrna - Jamaica, povećanjem temperature sušenja smanjivao se udio masti, dok se kod Konvencionalnog kakao zrna – Peru udio masti postupno povećao na temperaturama od 135 °C i 150 °C.
- Udio škroba u prirodnim uzorcima BIO kakao zrna – Jamaica (7,954%) i Konvencionalnog kakao zrna – Peru (7,365) gotovo je jednak. Nakon termičke dorade sušenjem, postotak škroba je drastično pao. Najniži postotak imaju oba uzorka na temperaturi sušenja od 110 °C u iznosu od 2,3% - 2,7%.
- Količina proteina se kretala od 15,525 % do 17,181%. Udio proteina u BIO kakao zrnu – Jamaica se bitno ne razlikuje od Konvencionalnog kakao zrna - Peru. Povećanjem temperature sušenja, lagano se podizao i udio proteina u kakao zrnu.
- Dimenzije BIO kakao zrna - Jamaica, dužina (11,598 mm), širina (20,130 mm) i debljina (7,836 mm), ne razlikuje se previše od dimenzija Konvencionalnog kakao zrna – Peru dužine (12,727 mm), širine (20,774) i debljine (7,590 mm). Nakon sušenja, vrijednosti fizikalnih karakteristika se povećavaju s povećanjem temperature.

Ovim istraživanjem utvrdilo se da se BIO kakao zrno – Jamaica i Konvencionalno kakao zrno – Peru u većini dobivenih rezultata ne razlikuju značajno. Također je utvrđeno da kakao zrno ima visoke nutritivne vrijednosti kao što su proteini, te da sadrži veliku količinu masti (oko 50%), veću nego kod drugih sjemenki.

8. LITERATURA

8.1. Knjige i časopisi

1. Afoakwa, E., O., (2016). Nutritional and Health Benefits of Cocoa and Chocolate Consumption.. *Chocolate Science and Technology*. Chichester UK; John Wiley and Sons, Ltd. 91-100.
2. Copetti, M., V., Iamanaka, B., T., Nester, M., A., Efraim. P., Taniwaki, M.,H., (2013). Occurrence of Ochratoxin A in Cocoa by Products and Determination of its Reduction During Chocolate Manufacture. *Food Chemistry*, 136(1), 100-104.
3. De Brito, E., S., Garcia, N., H., P., Gallao, M., Cortelazzo, A., L., Fevereiro, P., S., and Braga, M., R., (2001). Structural and Chemical Changes in Cocoa (*Theobroma cacao L*) During Fermentation, Drying and Roasting. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 81(2):281-288.
4. De Zaan., (2013). *ADM Cocoa: Cocoa & Chocolate Manual*. Switzerland.
5. Fowler, M.,S., Leheup, P., Cordier, J., L. (1998). *Cocoa, Coffee and Tea, Microbiology of Fermented Foods*, Edited by Wood B.J.B, Boston, MA. 128-147.
6. Gavrilović, M. (2011). *Tehnologija konditorskih proizvoda*. Mlinpek zavod d.o.o, Novi Sad.
7. Goldoni, L. (1998). *Tehnologija konditorskih proizvoda, I dio Kakao proizvodi i proizvodi slični čokoladi*, 1.izd., Nakladnik, Zagreb.
8. Goldoni, L. (2004). *Tehnologija konditorskih proizvoda*. Kugler, Zagreb.
9. Hancock, B. L., and Fowler, M. S. (1994). *Cocoa bean production and transport*. In *Industrial chocolate manufacture and use* Springer, Boston, MA.
10. Hii, C.,L., Borem, F.,M. (2019). *Drying and Roasting of Cocoa and Coffee, An Overview of Cocoa and the Coffee Industry*, CRC Press. 1-20.
11. Hii, C.,L., Borem, F.,M. (2019). *Drying and Roasting of Cocoa and Coffee, Drying Principles and Practices of Cocoa Beans*, Edited by Hii, C.,L., Menon A.,S., and Chiang C.,L., CRC Press. 21-42.
12. Hii, C.,L., Borem, F.,M. (2019). *Drying and Roasting of Cocoa and Coffee, Roasting Equipment for Cocoa Processing*, Edited by Misnawi, Febrianto N., A., and Sari A., B., T., CRC Press.
13. Katić, Z. (1997). *Sušenje i sušare u poljoprivredi*, Multigraf, Zagreb.
14. Kleinert, J. (1994). *Cleaning, Roasting and Winnowing*, In: *Industrial Chocolate Manufacture and Use*, Edited by Beckett, S.,T., Blackie Academic and Professional. 55-69.
15. Krička, T., (1993). *Utjecaj performiranja pšena kukuruza na brzinu sušenja konvekcijom*, Doktorska disertacija, Agronomski fakultet, Zagreb
16. Krička, T., Matin, A., Horvatić, T., Kiš, G., Voća, N., Jurišić, V., Grubor, M. (2017). *Nutritivni sastav oljuštenog zrna ječma nakon termičke dorade sušenjem i uparavanjem*. *Krmiva* 59, Zagreb. 2:51-60

17. Krička, T., Kiš, D., Matin, A., Brlek, T., Bilandžija, N. (2012). Tehnologija mlinarstva. Poljoprivredni fakultet u Osijeku i Agronomski fakultet u Zagrebu, Osijek.
18. Lopes, U., V., Pires, J., L. (2014). Cocoa and Coffee Fermentations, Fermented Foods and Beverages Series, Edited by Schwan, R.F. and Fleet, G.H., CRC Press. 43-71.
19. Matin, A. (2012): Kvalitativne promjene lješnjaka u procesu kondukcijskog sušenja, Doktorski rad. Agronomski fakultet, Zagreb.
20. McDonald, C.,R., Lass, R.,A., and Lopez, A.S.F. (1981). Cocoa Drying – A review; Cocoa Grower’s Bulletin. 31:5-41.
21. Minsawi, Febrianto N., A., and Sari A., B., T. (2019). Roasting Equipment for Cocoa Processing. Drying and Roasting of Cocoa and Coffee., ed, Hii, C., L., Borem, F., M., CRC Press. 47-60.
22. Niketić-Aleksić, G. (1988). Tehnologija voća i povrća, Naučna knjiga, Poljoprivredni fakultet, Beograd.
23. Özdemir, M., Açıktur, F., Yıldız, M., Biringen, G., Gürcan, T., Löker, M. (2001): Effect of roasting on some nutrients of hazelnuts (*Corylus avellana* L.). Food Chemistry, 73 (2), 185-190
24. Pliestić, S. (1989): Komparativna analiza oštećivanja različitih hibrida kukuruza dinamičkim opterećivanjem, Magistarski rad, Fakultet poljoprivrednih znanosti, Zagreb
25. Ritz, J. (1988): Osnovi uskladištenja ratarskih proizvoda, Fakultet poljoprivrednih znanosti, Sveučilište u Zagrebu
26. Ritz, J. (1997). Uskladištavanje ratarskih proizvoda, Zagreb
27. Tomas, S. (2000). Sušenje, apsorpcija, Prehrambeno – tehnološki fakultet Osijek, Osijek
28. Urbanski, J., J., (1989). Cocoa Roasting. The Manufacture Confectioner.11 58-62.

8.2. Internetski izvori

1. All about Chocolate – The cacao tree
<http://www.xocoatl.org/tree.htm#top>
(pristupila 16.srpnja.2019.)
2. Cadbury – Harvesting and procesing cocoa beans
[https://www.cadbury.com.au/About Chocolate/Discovering-Chocolate.aspx](https://www.cadbury.com.au/About%20Chocolate/Discovering-Chocolate.aspx)
(pristupila 23.srpnja.2019.)
3. Hrvatska enciklopedija
<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=29825>
(pristupila 16.srpnja.2019.)
4. Official Website Malaysian Cocoa Bord, Ministry of Primari Industries
<http://www.koko.gov.my/lkm/index.cfm>
(pristupila 12.kolovoza.2019)
5. Statistički podaci o proizvodnji kakaozrna, Internet stranica prikuplja podatke od FAOSTAT-a.
<http://www.factfish.com/statistic/cocoa%20beans%2C%20production%20quantity>
<http://www.factfish.com/statistic/cocoa%20beans%2C%20area%20harvested>
<http://www.factfish.com/statistic/cocoa%20beans%2C%20yield>
(pristupila 25.srpnja.2019.)
6. U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA)- U.S. Odjel za poljoprivredu.
<https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/169593/nutrients>
(pristupila 13.kolovoza.2019)
7. World standards – The world of chocolate
<http://www.worldstandards.eu/chocolate%20-%20cacao.html>
(pristupila 17.srpnja.2019.)

8.3. Popis slika, tablica i dijagrama

Popis slika:

- Slika 1. Criollo kakao
- Slika 2. Forastero kakao
- Slika 3. Trinitario kakao
- Slika 4. Kakao zrno
- Slika 5. Kakao nibs
- Slika 6. BIO kakao zrno
- Slika 7. Konvencionalno kakao zrno
- Slika 8. Rehidrirani uzorci kakao zrna
- Slika 9. Laboratorijska sušnica
- Slika 10. Analitička vaga
- Slika 11. Toster
- Slika 12. Radni termostat
- Slika 13. Muflon peć
- Slika 14. Pepeo iz uzorka
- Slika 15. Aparat za ekstrakciju masti po Soxhletu
- Slika 15. Polimetar za određivanje škroba
- Slika 16. Vodena kupelj
- Slika 17. Dodano uzorku 10 ml 4%-tne fosfor-volframatna kiselina i destilirana voda
- Slika 18. Filtriranje uzorka
- Slika 19. MACRO CHNS analizator
- Slika 20. Pomično mjerilo

Popis tablica:

- Tablica 1. Proizvodnja kakao zrna i poredak u svjetskoj proizvodnji
- Tablica 2. Zasađena površina kakao zrna i poredak u svijetu
- Tablica 3. Prinos po hektaru kakao zrna i poredak u svijetu
- Tablica 4. Udio vode u uzorcima
- Tablica 5.: Eksponencijalne jednadžbe
- Tablica 6. Udio pepela u uzorcima
- Tablica 7. Udio sirovih masti u uzorcima
- Tablica 8.: Udio škroba u uzorcima
- Tablica 9.: Udio proteina u uzorcima
- Tablica 10.: Fizikalne promjene Bio zrna-Jamaica
- Tablica 11.: Fizikalne promjene konvekcionalnog zrna-Peru

Popis dijagrama:

- Dijagram 1 Krivulja sušenja rehidriranog uzorka Bio kakao Jamaica na tri različite temperature (110 °C, 135 °C, 150 °C)

Dijagram 2 Krivulja sušenja rehidriranog uzorka konvencionalni kaka Peru na tri različite temperature (110 °C, 135 °C, 150 °C)

9. ŽIVOTOPIS

Vedrana Zrinjan je rođena 16. svibnja 1993. godine u Zagrebu. Nakon završene osnovne škole 2008. godine u Zaprešiću, upisuje srednju Veterinarsku školu u Zagrebu. Po završetku srednje škole 2012. godine, upisuje preddiplomski studij Poljoprivredne tehnike na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Godine 2016. upisuje diplomski studij Poljoprivredne tehnike – Mehanizacije na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.