

Razvoj funkcionalnih kakao praškastih proizvoda obogaćenih ekstraktima lavande (Lavandula x hybrida L.)

Buljat, Ana Maria

Master's thesis / Diplomski rad

2018

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet***

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/um:nbn:hr:159:972186>

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

*Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-27***



prehrambeno
biotehnološki
fakultet

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2018.

Ana Maria Buljat

928/PI

**RAZVOJ FUNKCIONALNIH
KAKAO PRAŠKASTIH
PROIZVODA OBOGAĆENIH
EKSTRAKTIMA LAVANDE**

(Lavandula x hybrida L.)

Rad je izrađen u Kabinetu za osnove inženjerstva na Zavodu za procesno inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Maje Benković, Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Neizmjerno se zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Maji Benković na iskazanoj pomoći, strpljenju i savjetima prilikom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se svojim roditeljima, prijateljima i dečku na potpori tijekom čitavog mog studiranja.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Zavod za procesno inženjerstvo

Kabinet za osnove inženjerstva

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

RAZVOJ FUNKCIONALNIH KAKAO PRAŠKASTIH PROIZVODA OBOGAĆENIH EKSTRAKTIMA LAVANDE (*Lavandula x hybrida* L.)

Ana Maria Buljat, 928/PI

Sažetak: Kakao praškasti proizvodi sve se više obogaćuju različitim dodacima, kao što su sladila, vlakna, vitamini, ali najmanje lijekovitim biljkama. U ovom radu dodani su vodeni i mikroinkapsulirani ekstrakti lavande u kakao prahove te se sve sušilo pomoću metode sušenje u pjenu. Cilj je bio ispitati utjecaj temperature sušenja (50, 60, 70 °C) na kinetičke parametre, fizikalna, kemijska i senzorska svojstva prahova. Ispitivane su raspodjela veličine čestica, rekonstitucijska svojstva, svojstva tečenja, nasipna gustoća prahova, udjel ukupnih polifenola Folin-Ciocalteau metodom i antioksidacijski kapacitet primjenom DPPH metode. Brzine sušenja dobivene su iz eksperimentalnih podataka pomoću nelinearne procjene modela i na temelju rezultata, proces sušenja najbolje je opisan pomoću Page modela sušenja. Prema dobivenim rezultatima pokazalo se da najbolja rekonstitucijska svojstva i svojstva tečenja imaju prahovi sušeni pri temperaturi od 50 °C. Slične zaključci proizašli su iz rezultata senzorske analize, gdje prahovi sušeni na nižim temperaturama imaju bolji izgled, boju i okus, dok ekstrakti nisu imali utjecaja na prihvaćenost proizvoda, već ona ovisi o preferencijama potrošača.

Ključne riječi: kakao praškasti proizvodi, sušenje u pjeni, lavanda, mikroinkapsulacija

Rad sadrži: 61 stranice, 18 slika, 10 tablica, 84 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: doc. dr. sc. Maja Benković

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. Prof. dr. sc. Draženka Komes
2. Doc .dr. sc. Maja Benković
3. Izv. prof. dr. sc. Mirjana Čurlin
4. Doc. dr. sc. Ana Jurinjak Tušek (zamjena)

Datum obrane: 27. rujna 2018.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Process Engineering
Section for Fundamental Engineering

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

DEVELOPMENT OF FUNCTIONAL COCOA POWDER PRODUCTS ENRICHED WITH EXTRACTS OF LAVENDER (*Lavandula x hybrida* L.)

Ana Maria Buljat, 928/PI

Abstract: Cocoa powder products are increasingly enriched with various additives, such as sweeteners, fibers, vitamins, but at least with the medicinal plants. In this study, aqueous and microencapsulated lavender extracts were added to cocoa powder and all was foam mat dried. The aim was to examine the influence of drying temperature (50, 60, 70 °C) on kinetic parameters, physical, chemical and sensory properties of powders. Particle size distribution, reconstitution properties, flow properties, bulk density of powders, total phenolic using Folic-Ciocalteau method and antioxidant capacity using DPPH method were determined. Drying rates were obtained from the experimental data using nonlinear model estimation and based on the results, the drying process was best described by Page's drying model. Samples dried at lower temperature (50 °C) exhibited the best powder flow and reconstitution properties. Sensory analysis resulted in similar findings: powders dried at lower temperatures had better appearance, colour and taste, while the extracts have had no impact on the product's acceptance, but it depends on the consumer's preferences

Keywords: cocoa powder products, foam mat drying, lavender, microencapsulation

Thesis contains: 61 pages, 18 figures, 10 tables, 84 references

Original in: Croatian

Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) version is deposited in: Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb.

Mentor: PhD. Maja Benković, Assistant professor

Reviewers:

1. PhD. Draženka Komes, Full professor
2. PhD. Maja Benković, Assistant professor
3. PhD. Mirjana Čurlin, Associate professor
4. PhD. Ana Jurinjak Tušek, Assistant professor (substitute)

Thesis defended: September 27th, 2018

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. SUŠENJE	2
2.1.1. Sušenje u pjeni	2
2.2. KAKAO PRAH	4
2.2.1. Proizvodnja kakao praha	6
2.2.2. Poboljšanje bioaktivnih svojstava instant kakao napitaka dodatkom bioaktivnih sastojaka	7
2.3. PROIZVODNJA BILJNIH EKSTRAKATA	8
2.3.1. Ekstrakcija čvrsto-tekuće	10
2.4. MIKROINKAPSULIRANJE	10
2.5. LAVANDA	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
3.1. MATERIJALI	13
3.1.1. Aparatura i pribor	13
3.1.2. Reagensi	14
3.2. METODE	15
3.2.1. Proizvodnja vodenog ekstrakta lavande	15
3.2.2. Proizvodnja mikroinkapsuliranog ekstrakta lavande	15
3.2.3. Proizvodnja obogaćenog instant kakao praha sušenjem u pjeni	15
3.2.4. Modeliranje procesa sušenja u pjeni i određivanje kinetičkih parametara pri 50, 60 i 70 °C	16
3.2.5. Analiza fizikalnih svojstava pjene i kakao mješavina obogaćenih ekstraktom lavande	18
3.2.5.1. Gustoća i stabilnost pjene	18
3.2.5.2. Suha tvar pjene	18
3.2.5.3. Analiza fizikalnih svojstava praškastih kakao mješavina obogaćenih ekstraktom lavande	19
3.2.5.3.1. Raspodjela veličine čestica	19
3.2.5.3.2. Nasipna gustoća	19
3.2.5.3.3. Sadržaj vlage prahova	19
3.2.5.3.4. Svojstva tečenja određena reometarskom metodom	19
3.2.5.3.5. Rekonstitucijska svojstva	21
3.2.6. Analiza kemijskih svojstava pjene i prahova	21
3.2.6.1. Priprema ekstrakta	21
3.2.6.2. Folin-Ciocalteau metoda određivanja ukupnih polifenola	22
3.2.6.3. Određivanje antioksidacijske aktivnosti DPPH metodom	23
3.2.7. Analiza senzorskih svojstava dobivenog praha	24
3.3. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA	25
4. REZULTATI I RASPRAVA	26
4.1. REZULTATI ODREĐIVANJA KINETIČKIH PARAMETARA PRI 50, 60 I 70 °C	27
4.2. REZULTATI ODREĐIVANJA FIZIKALNIH SVOJSTAVA PJENE I KAKAO MJEŠAVINA OBOGAĆENIH EKSTRAKTOM LAVANDE	37
4.2.1. Gustoća i stabilnost pjene	37

4.2.2. Sadržaj suhe tvari pjene i praha.....	38
4.2.3. Fizikalna svojstva praškastih kakao mješavina obogaćenih ekstraktom lavande	39
4.2.3.1. Raspodjela veličine čestica.....	39
4.2.3.2. Nasipna gustoča.....	40
4.2.3.3. Svojstva tečenja određena reometarskom metodom.....	41
4.2.3.4. Rekonstitucijska svojstva	43
4.3. REZULTATI ODREĐIVANJA KEMIJSKIH SVOJSTAVA PJENE I PRAHOVA	45
4.3.1. Rezultati određivanja udjela ukupnih polifenola Folin-Ciocalteau metodom	45
4.3.2. Rezultati određivanja antioksidacijskog kapaciteta utvrđenog DPPH metodom	46
4.4. REZULTATI ODREĐIVANJA SENZORSKOG SVOJSTVA DOBIVENOG PRAHA	48
4.5. STATISTIČKA ANALIZA.....	50
5. ZAKLJUĆCI.....	54
6. LITERATURA.....	55

1. UVOD

Posljednjih godina u sve je većem porastu potražnja za prehrambenim proizvodima s pozitivnim učincima na ljudsko zdravlje zbog toga što potrošači sve više vjeruju da hrana ima direktni utjecaj na njihov organizam (Mollet i Rowland, 2002). U skladu s time, prehrambena industrija sve više ulaže u razvoj tehnologije kako bi proizvela funkcionalne proizvode, koji bi zadovoljili zahtjeve kupaca. Jedan od načina proizvodnje funkcionalnih proizvoda je obogaćivanje postojećih proizvoda bioaktivnim spojevima, koji su prirodno prisutni u određenom proizvodu. Povećanje količine bioaktivnih spojeva se pokazalo kao ekonomičan i učinkovit način poboljšanja proizvoda (Spence, 2006). Neki od proizvoda koji sadrže bioaktivne komponente su kakao proizvodi pa tako i kakao praškasti proizvodi, koji se najčešće obogaćuju različitim sladilima, prehrambenim vlaknima, vitaminima i mineralima, dok su ljekovite biljne vrste manje zastupljene. Ljekovite biljne vrste su od davnina poznate po mnogobrojnim efektima na ljudsko zdravlje. Jedna od najpoznatijih ljekovitih biljaka je lavanda, koja pripada porodici *Lamiaceae*, te se koristi u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, u kozmetici, aromaterapiji i u proizvodnji parfema (Aprotozoiae i sur., 2017). Ima široko područje upotrebe kao lijek protiv bolova, antiseptik, sedativ (u astmi i epilepsiji), za iskašljavanje, liječenje ekcema i jačanje živaca (Zuzarte i sur., 2013). Sušenje u pjeni je alternativa drugim načinima sušenja, kao što su sušenje zamrzavanjem ili sušenje raspršivanjem, kod proizvodnje praškastih proizvoda. Njegove prednosti su brzo sušenje pri nižoj temperaturi, zadržavanje nutritivne kakvoće te je isplativ u proizvodnji prahova koji se lako rekonstituiraju. Princip metode je taj da se tekućina istuče u stabilnu pjenu te potom dehidriraju upotrebom topline (Sangamithra i sur., 2014).

Cilj ovog rada je ispitati utjecaj temperature sušenja u pjeni na kinetičke parametre te na fizikalna i kemijska svojstva praškastih kakao napitaka obogaćenih dodatkom tekućeg ekstrakta i mikroinkapsuliranog ekstrakta lavande. Sušenje u pjeni primjenjivalo se na temperaturama pri 50, 60 i 70 °C. Dobivenim proizvodima ispitivala su se fizikalna svojstva (veličina čestica, disperzibilnost, svojstva tečenja, topivost, nasipna gustoća), kemijska svojstva (DPPH, ukupni polifenoli) te senzorska svojstva (miris, slatkoća, naknadni okus, izgled, boja, biljni okus). Dobiveni eksperimentalni podaci su se obradili i modelirali modeli sušenja te optimalni kinetički parametri.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SUŠENJE

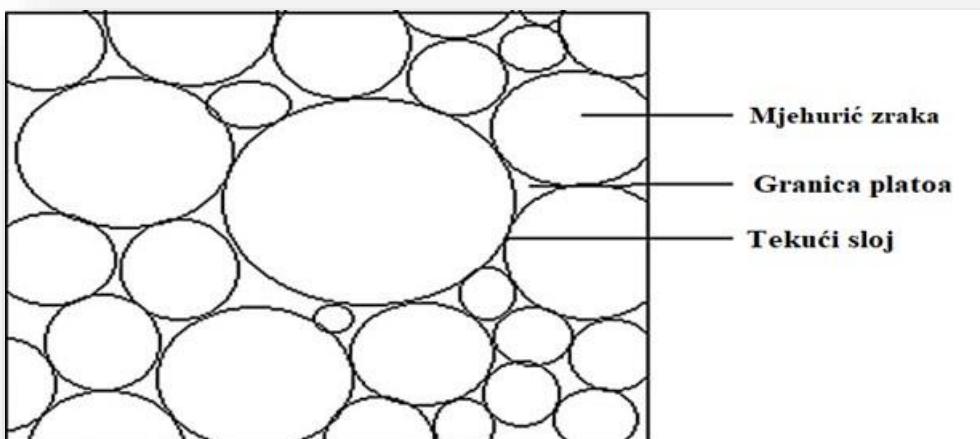
Sušenje je jedan od najstarijih i najrasprostranjenijih načina konzerviranja, a sam postupak nastaje uklanjanjem vodene pare s površine materijala, što rezultira sušenim materijalom s produljenim rokom trajanja (Sangamithra i sur., 2014). Tijekom sušenja se iz hrane uklanja i hidratna i konstitucijska voda pri čemu nastaju velike promjene u sastavu i teksturi namirnice, koje mogu biti i ireverzibilne, a očituju se primjerice smanjenjem moći rehidratacije sušenog proizvoda, neenzimskim posmedivanjem ili gubitkom nekih važnih sastojaka. Rješavanje problema sušenja danas je najviše usmjereno prema svladavanju tih nedostataka te zbog toga je glavni cilj dobivanje proizvoda porozne (otvorene) strukture, dobre moći rehidratacije sa što manje promijenjenim organoleptičkim svojstvima s obzirom na svojstva sirovine (Lovrić, 2003).

2.1.1. Sušenje u pjeni

Sušenje u pjeni jedan je od novijih postupaka dehidratacije tekućih i polutekućih namirnica (Balaswamy i sur., 2016). Osnovna karakteristika postupka sušenja u pjeni jest prevođenje tekuće ili polutekuće namirnice u stabilnu pjenu koja se u vidu tankog sloja suši zagrijanim zrakom kod atmosferskog tlaka. Za pripremanje pjene koriste se tekući koncentrati namirnica s barem 20 % suhe tvari, jer same tekućine ne daju pjenu ili ona nije dovoljno stabilna. Veća koncentracija suhe tvari poželjna je kod proizvoda lošije konzistencije i onih koji imaju pretežno topljivu suhu tvar. Za dobivanje pjene upotrebljavaju se sredstva za upjenjivanje u koncentracijama od 0,1 – 4 % (računajući na suhu tvar koncentrata namirnice). Prema sastavu to su najčešće proteini (iz bjelanjaka jajeta ili proteini sirutke), gume i razni emulgatori (npr. glicerol monostearat, propilen glicerol monostearat, karboksimetil celuloza, triklorofosfat). Stabilizacija pjene postiže se primjenom tvari koje ulaženjem u međusloj pjene povećavaju njegov viskozitet (Lovrić, 2003).

Pjena (slika 1) je koloidni disperzivni sustav gdje plin (najčešće zrak) dispergira u kontinuiranu tekuću fazu. Disperzna faza se smatra unutarnjom fazom, dok se kontinuirana faza naziva vanjska faza. Disperzna faza je veća od kontinuirane faze (German i Phillips 1994; Baniel i sur., 1997). Ovisno o omjeru disperzne faze i kontinuirane faze, pjene se mogu razvrstati u: a) polihedrijsku pjenu, i b) razrijeđenu mjehuričastu pjenu. Pjena se može proizvoditi na različite načine, a jedan

od popularnijih načina jest tučenje pjene pomoću miješalice gdje dolazi do ugradnje neograničene količine zraka u određenu količinu tekućine.



Slika 1. Shematski prikaz strukture pjene (Sangamithra i sur., 2014).

Pjena se rasprostire po limu i suši pomoću zagrijanog zraka pod atmosferskim tlakom. Sušenje se provodi na relativno niskim temperaturama da bi se formirao tanki porozni sloj, koji raspadom formira prah sa svojstvima laganog tečenja (Sangamithra i sur., 2014). Glavni uzroci ubrzanja uklanjanja vlage iz proizvoda su veća površina koja je izložena zraku za sušenje te kapilarna difuzija (Brygidyr i sur., 1977; Sankat i Castaigne, 2004). Tako osušeni prah ima bolju kvalitetu od prahova osušenih raspršivanjem ili u bubenjevima zbog svoje strukture, koja sliči na pčelinje sače (Krasaekoopt i Bhatia, 2012).

Proizvodnja i skladištenje osušenih proizvoda mogu uzrokovati promjene u njihovim fizikalno-kemijskim i mikrobiološkim svojstvima (Kadam i sur., 2005). Uzorak ananasa sušio se pomoću pjene i rezultati su pokazali da ne dolazi do rasta kolonija bakterija i pljesni za razliku od svježe pulpe ananasa u kojoj se nalazi veća količina bakterija i pljesni. Ovo upućuje na zaključak da sušenje u pjeni reducira broj kolonija mikroorganizama (Kadam i sur., 2012b). Brojne studije su pokazale da se prahovi dobiveni sušenjem u pjeni mogu čuvati 6 mjeseci bez ikakvog gubitka kvalitete. Tijekom šestomjesečnog skladištenja praha mandarine dobivenog sušenjem u pjeni, opažen je trend rasta bakterija, ali broj kolonija nije premašio dozvoljene granice, već je utvrđeno da je prah imao minimalni broj bakterijskih kolonija u usporedbi s kontrolnim uzorcima (Kadam i

sur., 2011). Slični rezultati dobiveni su kod praha od rajčice (Kadam i sur., 2012a) i manga (Kadam i sur., 2010).

Postupak sušenja pomoću pjene promatran u cjelini vrlo je fleksibilan u svojoj primjeni, pa se s uspjehom može primijeniti na brojne proizvode kao što su voćni sokovi, kaše od voća i povrća, dječja hrana, juhe, mlijeko, proizvodi od mlijeka i drugo (Lovrić, 2003). Glavne prednosti ovog načina sušenja su zadržavanje nutritivnih i organoleptičkih svojstava dobivenih prahova, koji se lako rekonstituiraju, imaju zadovoljavajući rok trajanja, primjenjuju se niže temperature, potreban je manji prostor za skladištenje te je jednostavno rukovanje i transport (Mishra, 2009; Sangamithra i sur., 2014). Usprkos tomu nije naišao na širu primjenu. Razlozi tomu su vjerojatno niski kapaciteti postrojenja i prilično visoki pogonski troškovi (Lovrić, 2003).

Kako bi se dobili proizvodi s boljim nutritivnim svojstvima i prinosom procesa potrebno je proces optimizirati, za što je potrebna upotreba pogodnog sredstva za upjenjivanje, te odabratи prikladan način sušenja, temperaturu sušenja i paziti na svojstva pjenjenja kao što su gustoća pjene i ekspanzija pjene. Daljnji razvoj uređaja za kontinuirano sušenje pomoću pjene pomoći će u postizanju stabilnije pjene, što zauzvrat rezultira osušenim prahom visoke kakvoće. Također, za daljnje poboljšanje procesa potrebno je usmjeriti pažnju na istraživanja o mikrostrukturi pjene i dobivenog praha te na računalne simulacijske tehnike za predviđanje distribucije vlage i temperature u proizvodu. Očekuje se da će dalnjim poboljšanjem procesa sušenja u pjeni, kao i korištenjem drugih metoda sušenja u kombinaciji s ovom tehnikom sušenja dovesti do sve češće primjene ove metode u prehrambenoj industriji (Sangamithra i sur., 2014).

2.2. KAKAO PRAH

Kakaovac je zreli plod drveta kakaovca (*Theobroma cacao L.*), koji sadrži u sebi sjemenke u nizovima i uzgaja se plantažno u tropskim regijama Afrike i Južne Amerike, gdje mu odgovara topla i vlažna tropска klima s temperaturama između 25 i 32 °C. Plod kakaovca dugačak je oko 20 cm i teži oko 0,5 kg (Komes, 2008), a sastoji se od kore, srži u kojoj je raspoređeno 20 do 50 kakao sjemenki. Kakao sjemenke konzumnih vrsta kakaovca manje su ovalne ili spljoštene, deblje ljuske i ljubičasto obojenih kotiledonskih listića, a plemenite vrste imaju meke sjemenke ovalnog oblika, tanku ljusku i bjeličasti kotiledonski dio (Goldoni, 2004). Zadnjih godina raste interes za kakao i njegove proizvode zbog potencijalnog utjecaja na zdravlje čovjeka jer štiti tijelo od utjecaja slobodnih radikala, smanjuje stres i depresiju, štiti od bolesti srca i krvnih žila, štiti od mnogih

vrsta raka, odličan je izvor željeza, regulira razine šećera i kolesterola u krvi, potiče bolju memoriju i koncentraciju, smanjuje rizik od srčanog udara i pomaže u reguliranju krvnog tlaka (Latif, 2013). Kakao zrna su osnovna sirovina potrebna u proizvodnji kakao-proizvoda, a to su kakao lom, kakao masa, kakao sitnež, kakao pogača, kakao prah, čokolada i ostali čokoladni proizvodi.



Slika 2. Kakao prah (Anonymous 1, 2018)

Kakao prah (slika 2) je proizvod dobiven mljevenjem kakao pogače, koja može biti proizvedena iz alkaliziranog kakao loma ili kakao mase. Zbog toga se razlikuju dvije vrste proizvoda: kakao prah (nealkalizirani proizvod) i alkalizirani kakao prah (Goldoni, 2004). Prema Pravilniku o temeljnim zahtjevima za kakao proizvode, proizvode slične čokoladi, krem-proizvode i bombonske proizvode (1996) na tržište se stavlja kakao prah s najmanje 17,5 % kakao maslaca računato na suhu tvar proizvoda te se u promet može stavljati i kakao prah koji sadrži manje od 17,5 % kakao-masti, ali ne manje od 10 %, računano na suhu tvar kakao praha.

Kakao prah dobiven iz kakao mase od kakao zrna prženih/sušenih na temperaturama ispod 100 °C blage je arome, a od kakao zrna prženih na temperaturama iznad 100 °C (125 do 140 °C) je mrkosmeđe boje i jače izražene gorčine i arome (Goldoni, 2004). Kvalitetan kakao prah ima svojstvo slobodnog tečenja, mikrobiološku stabilnost, ujednačenost u boji i okusu, dobru mikrobiološku kvalitetu i praktičnost kod rukovanja od strane potrošača. Osim toga i drugi faktori utječu na kvalitetu kakao praha kao što su pH, finoća čestica, sadržaj masnoća, lužnatost, močivost, apsorpcija vlage, topljivost i nasipna gustoća (de Muijnck, 2005).

2.2.1. Proizvodnja kakao praha

Kako bi se dobio kakao prah iz kakao mase potrebno je ekstrahirati dovoljnu količinu kakao maslaca te se u tu svrhu mogu upotrijebiti okomite ili vodoravne hidraulične preše i ekspeler (pužne) preše. Danas se najviše upotrebljavaju vodoravne hidraulične preše koje su zamijenile okomite, dok se ekspeler preše koriste u proizvodnji ekspeler kakao maslaca iz sitnih i polomljenih kakao zrna, kakao ljske, kakao sitneži i otpadnih materijala s većim udjelom kakao maslaca.

Kakao masa čuva se u tekućem stanju u spremnicima na temperaturi 40-50 °C i prethodno se mora zagrijati na temperaturu prešanja od 80 do 100 °C (temperatura veća od 100 °C rezultira proizvodom zagorjelog okusa) prolazom kroz odgovarajući izmjenjivač topline. Moderne vodoravne hidraulične preše mogu imati više od 20 posuda postavljenih na jedan vodoravni okvir, a svaka je posuda opremljena s jednim čeličnim sitom poduprtim na ploču posude. Kad je preša zatvorena automatski se puni pomoću posebne crpke pod tlakom približno od 20 bara s vrućom usitnjrenom kakao masom. Automatski nakon punjenja posuda, nastupa stezanje preše, postupno se povećava tlak u posudama i kakao maslac isprešava preko filtera do trenutka postizanja željene ostatne količine maslaca u kakao pogači. Prešani kakao maslac iz svake posude odlazi kanalom u prihvativi spremnik, a u posudama zaostaje kruti proizvod koji se naziva prešana kakao pogača. Otvaranjem preše iz svake posude isпадa kakao pogača na prihvativi podest ili pokretnu transportnu traku i zatim se odvodi u hladionik ili ručno slaže na palete i odvodi u odgovarajuće prostorije na postupno hlađenje odležavanjem. Hlađenje je potrebno zbog toga što neposredno nakon izlaza iz preše temperatura kakao pogače iznosi od 70 do 80 °C te nije pogodna za drobljenje i mljevenje u kakao prah jer bi došlo do nakupljanja i lijepljenja čestica na aktivne elemente i dodirne površine drobilice ili mlina. Pretvorba kakao pogače u kakao prah vrši se u dva stupnja usitnjavanja. Prvo se pogača drobi u drobilici u djeliće maksimalne veličine zrna graška i to prolazom između dvaju suprotno rotirajućih valjaka s naizmjence postavljenim zupcima. Grubo usitnjena kakao pogača usitnjava se u kakao-prah finim mljevenjem na mlinovima čekićarima ili dezintegratorima s klinovima ili diskovima ili turbo mlinovima koji rade u sprezi sa zračnim sitima, rotacijskim separatorom ili rotacijskim sviljenim ili žičanim sitima.

Kakao prah se može uskladištiti u bačvama i natronskim ili plastičnim vrećama iznutra obloženim papirom ili sličnim ambalažnim materijalom, ponajbolje na temperaturi od 18 do 22 °C i relativnoj

vlažnosti od 50 do 60 %. Povećanje količine vode u kakao prahu otvara mogućnost razvoja pljesni u proizvodu. Kakao prah izložen visokoj temperaturi neujednačenog je izgleda i svjetlije boje. Uobičajeno je da se kakao prah aromatizira dodatkom prirodne arome ili arume identične prirodnim, a najčešće je to vanilin, etilvanilin ili cimet. Arume u prahu s veličinom čestica ne većom od onih kakao praha mogu se izravno umiješati u taj proizvod. Upotreba tekućih aroma u obliku esencija ili eteričnih ulja daje slabiji rezultat, jer aromatske tvari nisu zatvorene u staničnoj strukturi i zato lako oksidiraju, a u pripremljenom kakao napitku pojavljuju se na površini u obliku uljnih kapljica.

U današnje vrijeme osim u tradicionalnom vrućem kakao napitku sve se više uživa u hladnim kakao napitcima. Ono što je problem s takvim napitcima je to što se ne može dobiti hladni napitak odgovarajuće kvalitete s dobrom raspršenosti i topljivosti čestica praha čak niti s prahom u kojem je dodan lecitin. Zbog toga se za pripremu hladnih napitaka izrađuju instant kakao proizvodi. Postupak instantizacije uključuje aglomeraciju fluidizacijom čestica šećera i kakao praha u atmosferi sa suhom zasićenom parom, koja će dostatno navlažiti kristale šećera i istovremeno dovesti do vlaženja i adhezije čestica kakao praha u aglomerate sa šećerom. Nastali vlažni aglomerirani instant kakao proizvod suši se u fluidiziranom sloju, prosijava, a sitne čestice se vraćaju na ponovno instatiziranje. U instant kakao prahove može se dodati mlijeko u prahu, različiti funkcionalni dodaci te vitaminski i mineralni aditivi. Svi ti instant proizvodi imaju dobra svojstva vlaženja i disperzibilnost u hladnim tekućinama (Goldoni, 2004).

2.2.2. Poboljšanje bioaktivnih svojstava instant kakao napitaka dodatkom bioaktivnih sastojaka

Kakao proizvodi najviše se konzumiraju zbog svojeg poznatog slatkog okusa, ali imaju nepovoljan nutritivni sastav zbog povećanog udjela šećera i zasićenih masti. Međutim, posljednjih desetljeća u sve većem fokusu su istraživanja koja ispituju utjecaj kakao proizvoda, pa tako i instant kakao napitaka, na ljudsko zdravlje. Do sada se utvrdilo da je utjecaj kakaa povezan sa smanjenjem oksidacije lipoproteina niske gustoće (LDL), oksidacijskog stresa, aktivacije trombocita i povećanja koncentracije lipoproteina visoke gustoće (HDL) te poboljšanje endotelne funkcije. Niži sistolički i dijastolički krvni tlak i poboljšanja osjetljivosti na inzulin su isto tako potencijalne zdravstvene dobrobiti koje proizlaze iz konzumacije kakao proizvoda (Ding i sur., 2006). Sve dobrobiti proizlaze iz bioaktivnih sastojaka kojim je kakao bogat kao što su prvenstveno polifenoli, ali i metilksantini primjerice kofein i teobromin (Greer i sur., 2001; Rios i sur., 2003). Osim toga

kakao je bogat mikronutrijentima, a mikronutrijenti poput bakra koji se nalaze u kakau mogu znatno pridonijeti njegovom unosu u ljudski organizam (Joo i sur., 1995). Unatoč visokom sadržaju bioaktivnih spojeva u kakau, znanstvenici i prehrambeni tehnolozi pronalaze različite načine kako obogatiti kakao proizvode dodatkom bioaktivnih komponenti. Na tržištu postoje brojni kakao i čokoladni proizvodi koji su obogaćeni raznim dodacima, kao što su sukroza, prehrambena vlakna ili probiotici (Belščak-Cvitanović i sur., 2012). U tablici 1 navedeni su neki primjeri obogaćenih instant kakao napitaka koji se već mogu naći na tržištu.

Tablica 1. Prikaz obogaćenih instant kakao napitaka koji se mogu pronaći na tržištu

Naziv instant kakao napitka	Dodatak instant napitku	Proizvođač
“Gold Choxa SteviQ” Kakao napitak	Stevija, inulin	CACAO group d.o.o., Hrvatska
“Noni Cocoa Drinks”	Ekstrakt nonija	Sklew Biotech Sdn. Bhd., Malezija
“Cordyceps Cocoa Drinks”	Ekstrakt kordicepsa	Sklew Biotech Sdn. Bhd., Malezija
“Guarana Cocoa Drinks”	Ekstrakt guarane	Sklew Biotech Sdn. Bhd., Malezija
“Mushroom Hot Cacao Mix”	Ekstrakt reishi	Four Sigmatic, SAD
“CocoCardio”	Ekstrakt korijena cikle i rozele	Madre Labs, SAD

2.3. PROIZVODNJA BILJNIH EKSTRAKATA

Od pamtivjeka se ljekovite biljne vrste koriste kao dodatak u liječenju različitih bolesti te je tako otac medicine, antički liječnik Hipokrat (460. pr. Kr.– 380. pr. Kr.) vjerovao u njihovu moć i u liječenju primjenjivao ljekovite biljke znane ljudima stoljećima (Žuškin i sur., 2013). Preradom biljaka primjenom ekstrakcije, destilacije, pročišćavanja, koncentriranja ili fermentacije dobivaju

se biljni preparati. Pod pojmom biljnog preparata smatraju se osušene biljke, tinkture, ekstrakti, eterična ulja, cijedeni sokovi i ekstrudati. Ovisno o konzistenciji, ekstrakti se klasificiraju kao:

- tekući ekstrakti - tekući ekstrakti i tinkture (*extracta fluida, tincturae*)
- polučvrsti ekstrakti - meki (žitki) ekstrakti (*extracta spissa*)
- čvrsti ekstrakti - suhi ekstrakti (*extracta sicca*)

Biljni ekstrakti se dobivaju tako da se usitnjeni dijelovi biljke, uglavnom suhe, dovode u kontakt s otapalom za ekstrakciju u odgovarajućem uređaju (ekstraktoru). U sljedećoj fazi procesa nastaje međuproizvod (eluat) koji se odvaja od ostatka biljaka. Ako se u procesu ekstrakcije koriste tekuća otapala, kao što su etanol ili smjesa etanola i vode ili ulja, nakon filtracije se dobiva tekući ekstrakt. Kao rezultat procesa ekstrakcije može se dobiti i suhi ekstrakt, ako se od faze eluata nastavi proces uparivanja u vakuum uparivaču. U ovoj fazi nastaje gusti ekstrakt od kojeg se daljnjim procesom sušenja na odgovarajući način dobiva suhi ekstrakt (Savić, 2014).

Ekstrakcija se definira kao proces izdvajanja neke tvari iz čvrste (krute) ili tekuće smjese prikladnim otapalom u kojem je ta tvar topljiva ili imaju bolju topljivost od preostalih sastojaka smjese. S obzirom na agregatno stanje dviju faza, razlikujemo ekstrakciju čvrsto-tekuće i tekuće-tekuće (Lovrić, 2003). Poznato je da na prinos ekstrakcije utječe brojni parametri kao što su vrsta i polarnost otapala, vrijeme ekstrakcije i temperatura, omjer uzorka i otapala, kao i kemijski sastav i fizičke karakteristike uzorka. Ekstrakcije otapalima najčešće su korišteni postupci za pripremu ekstrakata iz biljnog materijala zbog svoje jednostavnosti korištenja, učinkovitosti i široke primjene (Dai i Mumper, 2010). Otapala kao što su metanol, etanol, aceton, etil acetat i njihove kombinacije koriste se za ekstrakciju polifenola iz biljnih materijala, često s različitim omjerima vode. Odabir odgovarajućeg otapala utječe na količinu i brzinu izdvajanja polifenola iz materijala (Xu i Chang, 2007). Posljednjih godina razvijene su brojne metode kao što su mikrovalna ekstrakcija s ultrazvučnim sredstvima i tehnike koje se temelje na upotrebi komprimiranih tekućina kao sredstava za ekstrakciju, kao što je subkritična ekstrakcija vode (SWE), superkritična ekstrakcija tekućine (SFE), ekstrakcija pod pritiskom (PFE) ili ubrzana ekstrakcija otapala (ASE) (Dai i Mumper, 2010). Izdvajanje polifenola iz biljnog materijala je zahtjevno zbog dva glavna razloga. Prvo, ovi spojevi izrazito su različiti s obzirom na njihovu strukturu: mogu se pojaviti u biljnim tkivima u kombinaciji sa šećerima, proteinima ili mogu stvoriti polimerizirane derivate različitih topljivosti. Njihove kemijske strukture i interakcije s ostalim spojevima u hrani nisu u potpunosti poznati te je zbog toga vrlo važan dobar odabir otapala i uvjeta ekstrakcije. Drugo,

polifenoli su osjetljivi na oksidaciju te visoka temperatura i alkalna sredina mogu uzrokovati njihovu degradaciju te je potrebno s oprezom odrediti uvjete ekstrakcije (Tura i Robards, 2002).

2.3.1. Ekstrakcija čvrsto-tekuće

Ekstrakcija čvrsto-tekuće jest odvajanje jedne ili više otopljenih tvari iz čvrstog materijala primjenom prikladnog otapala te je jedna od najstarijih korištenih operacija u kemijskoj industriji. U prehrabenoj industriji ovaj postupak se koristi za izolaciju važnih tvari primjerice karotenoida i flavonoida ili radi uklanjanja nepogodnih spojeva kao što su toksini ili tvari koja uzrokuju onečišćenja (Takeuchi i sur., 2009). Mehanizam ekstrakcije uključuje tri osnovne faze: miješanje uzorka i otapala u jednom ili više stupnjeva, zatim zadržavanje unaprijed određeno vrijeme te na kraju odvajanje otapala. Tijekom perioda zadržavanja odvija se prijenos mase topljive tvari iz uzorka u otapalo, a ima tri stadija:

1. topljiva tvar otapa se u otapalu
2. smjesa otopljene tvari i otapala kreće se iz unutrašnjosti uzorka do površine
3. otopljena tvar dispergirana je u cijelom volumenu otapala.

Tijekom ekstrakcije vrijeme zadržavanja trebalo bi biti dovoljno kako bi otapalo efikasno otopilo topljivu tvar te kako bi se postigla ravnoteža u koncentraciji željene komponente u otopini i namirnici (Hercég, 2011).

2.4. MIKROINKAPSULIRANJE

Kako bi se zaštitile visokovrijedne bioaktivne tvari dobivene procesom ekstrakcije, razvijen je proces mikroinkapsuliranja. Mikroinkapsuliranje se može definirati kao postupak uvođenja jedne tvari (aktivnog sredstva) unutar druge tvari. Tvar koja je mikroinkapsulirana naziva se jezgra materijala, aktivna tvar, punjenje ili unutarnja faza. Tvar koja čini ovojnicu naziva se premaz, membrana, ljudska, stijenka materijala, vanjska faza ili matriks (Fang i Bhandari, 2010; Wandrey i sur., 2009). Većina kapsula su male sfere s promjerima između nekoliko mikrometara i nekoliko milimetara. U prehrabenoj industriji proces mikroinkapsulacije može se primijeniti iz različitih razloga. Mikroinkapsuliranje je koristan alat za poboljšanje prijenosa bioaktivnih molekula (npr. antioksidanasa, minerala, vitamina, fitosterola, masnih kiselina) i živih stanica (npr. probiotici) u hranu (Wandrey i sur., 2009; Vos i sur., 2010). Mikroinkapsuliranje sastojaka hrane provodi se

radi zaštite bioaktivnih sastojaka od nepogodnih uvjeta (temperatura, pH, vлага, enzimi, kisik, redoks-potencijal, UV svjetlo) tijekom skladištenja, za sprječavanje nastanka reakcije bioaktivnih komponenata s drugim sastojcima u hrani, za maskiranje lošeg okusa ili mirisa, da se spriječi isparavanje i razgradnja hlapivih aktivnih sastojaka te da bi se osiguralo kontrolirano oslobođanje bioaktivnih komponenata (Gharsallaoui i sur., 2007). Postoje mnogobrojne metode inkapsulacije stanica i aktivnih tvari, koje se mogu podijeliti u sljedeće skupine:

- Fizikalne metode → sušenje raspršivanjem, mikroinkapsulacija korištenjem superkritičnih fluida
- Fizikalno – kemijske metode → mikroinkapsulacija hlađenjem emulzija, emulzifikacija i uklanjanje otapala, metode temeljene na hidrofobnim interakcijama, metode temeljene na ionskim interakcijama
- Kemijske metode → in situ polimerizacija, granična polikondenzacija i granično unakrsno povezivanje (eng. "cross-linking") (Munin i Edwards-Lévy, 2011).

2.5. LAVANDA

Lavanda je jedna od omiljenih biljaka, koja kraljevi brojne domove, a uz to sve više se uzgaja i plantažno. Kako nema velikih zahtjeva glede kvalitete tla, njezin uzgoj je vrlo ekonomičan. U Republici Hrvatskoj najviše lavande se uzgaja na otoku Hvaru. Lavanda pripada porodici *Lamiaceae*, odnosno usnatice koje nose ime po vjenčiću koji je građen u obliku gornje i donje usne.



Slika 3. Cvijet lavande (Anonymous 2, 2016)

Raste kao nizak grm visine 40-60 cm i promjera 80 – 120 cm. Njezine stabljike su mnogobrojne, dlakave i duge 20 – 40 cm. Listovi su linearno-šiljasti, nasuprotno uski, cjelovitog ruba, dugi 3 – 5 cm, široki 0,2 do 0,5 cm, sivozelenkasti. Cvjetovi (slika 3) su zigomorfni s laticama karakteristične plave boje lavande. Plod je kalavac (vrsta tanke, čvrste ovojnica koja se kala da bi sjeme ispalio) s 4 sjemenke u kojima se potpuno razviju svega 1 do 2 sjemenke. Postoje brojni kultivari lavande, koji su nastali međusobnim opršivanjem zbog sadnje više vrsta unutar istog vrtića ili nasada. Danas je poznato oko 25-30 vrsta lavande (Mihovilović, 2005).

Ime lavanda potječe od latinske riječi lavare, što znači kupati se, a objašnjava osnovnu namjenu suhog cvijeta i lavandina, eteričnog ulja. Osušeni cvjetovi lavande su vrlo jakog mirisa i gorkog okusa i najčešće se koriste za pripremu čajeva, tinktura, kupki te za inhalaciju. Destilacijom cvijeta lavande dobiva se eterično ulje, kojeg cvijet prave lavande sadrži od 0,5 do 1,5 %, a hibridne lavande 0,9 do 5 %. Glavni spojevi eteričnog ulja su linalil acetat i linalol. Vrstu karakterizira sastav eteričnog ulja, pa tako prava lavanda sadrži linalil acetata 35 do 60 %, a hibridna lavanda samo 7 – 16 %. Eterično ulje upotrebljava se kao mirisna komponenta i aktivna tvar u farmaceutskim i kozmetičkim proizvodima, za aromatiziranje hrane i u aromaterapiji (Mihovilović, 2005).

Ljekovita svojstva lavande su mnogobrojna, a jedna od primjena je kao blago sredstvo za smirivanje kod živčanosti i uznemirenosti, upotrebljava se kod problema sa spavanjem, za povećanje lučenja žući te kao diuretik. Postiže bolja svojstva kada se miješa s ružmarinom, kamilicom i kaduljom, jer navedene biljke poboljšavaju njezino djelovanje. Eterično ulje dovodi do poboljšanja prokrvljenja, blage nadraženosti i poboljšava regenerativne procese u dubljim slojevima kože (Anonymous 3, 2015).

Lavanda, osim što je ljekovita biljka s biološkim aktivnim komponentama, također se koristi kao dodatak za aromu i miris u hrani. Okus lavande opisan je kao zemljani s podlogama citrusa, ružmarina i mente. Kod prehrambenih proizvoda upotrebljava se esencijalno ulje lavande kao sredstvo za poboljšanje okusa te se dodaje u žvakaće gume, čokoladu, bombone i ostale konditorske proizvode, u pića poput čaja, kave, vruće čokolade, limunade i koktela, u pripremi različitih kolača, torti, sladoleda i krema (Shipley, 2004; Hander Lyons, 2007).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

U ovom radu za proizvodnju vodenih ekstrakata korišteno je osušeno samoniklo bilje lavande (*Lavandula x hybrida* L.) iz Međimurske županije, Hrvatska od proizvođača biljnih čajeva Suban d.o.o. (Strmec Samoborski, Hrvatska).

3.1.1. Aparatura i pribor

Aparatura:

- Analitička vaga (Sartorius TE214S, Göttingen, Njemačka)
- Laboratorijski sušionik (Inkolab ST605, Zagreb, Hrvatska)
- Eksikator (Normax, Marinha Grande, Portugal)
- Centrifuga (Hettich, Kirchlengern, Njemačka)
- UV-VIS spektrofotometar (Biochrom Libra S11, Cambridge, Engleska)
- Uljna kupelj (IKA HBR 4 digital, IKA-Werk, Staufen, Njemačka)
- Konduktometar (Seven Compact, Mettler Toledo, Greifensee, Švicarska)
- pH-metar (Seven Compact, Mettler Toledo, Greifensee, Švicarska)
- Mlin (Tube Mill control, IKA-Werk, Staufen, Njemačka)
- Analizator vlage (PMB Moisture Analyser, Adam Equipment, Milton Keynes, Ujedinjeno Kraljevstvo)
- Vortex (Biosan V-1 plus, Riga, Latvija)
- Klipna pumpa NE-300 (New Era Pump Systems, Farmingdale, SAD)
- Multipraktik (Philips, Amsterdam, Nizozemska)

Pribor:

- Staklene epruvete
- Stalak za epruvete
- Staklene pipete volumena 10 mL
- Mikropipete volumena 100 µL i 500 µL (Eppendorf, Hamburg, Njemačka)
- Kivete za spektrofotometrijsko mjerjenje

- Odmjerna tiktika volumena 250 mL
- Staklena pipeta volumena 5 mL
- Čaše
- Špatula
- Štoperica
- Falkon kivete 15 mL i 50 mL
- Pasteur pipeta
- Aluminijske posudice za sušenje
- Filter papir
- Šprice
- Mikrokapilare

3.1.2. Reagensi

U ovom radu korišteni su sljedeći reagensi:

- Destilirana voda
- Folin-Ciocalteu reagens (Kemika, Zagreb, Hrvatska)
- 20 %-tna otopina natrijevog karbonata (Na_2CO_3) (Gram-Mol, Zagreb, Hrvatska)
- Metanol (J.T.Baker, Hampton, New Hampshire, SAD)
- 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil radikal (DPPH) (Sigma Aldrich, Steinheim, Njemačka)
- Glicerol, 85 % (Gradska ljekarna Zagreb, Zagreb, Hrvatska)
- Želatina, goveđa, mljevena (Podravka, Koprivnica, Hrvatska)
- Želin (Podravka, Koprivnica, Hrvatska)
- Suncokretovo ulje (Tvornica ulja Čepin d.d., Čepin, Hrvatska)
- Tekući bjelanjak (Elcon prehrambeni proizvodi, Zlatar Bistrica, Hrvatska)

3.2. METODE

3.2.1. Proizvodnja vodenog ekstrakta lavande

U staklenu čašu odvaže se 4 g uzorka usitnjenog osušenog bilja lavande te se prelije s 200 mL destilirane vode, koja je prethodno zagrijana na temperaturu od 80 °C. Tako pripremljena ekstrakcijska smjesa termostatira se na 80 °C u uljnoj kupelji (IKA HBR 4 digital, IKA-Werk, Staufen, Njemačka) pri 250 rpm tijekom 60 minuta. Provedeni uvjeti ekstrakcije dobiveni su prethodnim eksperimentom optimiranja uvjeta ekstrakcije, čiji rezultati nisu prikazani u ovom radu. Nakon isteka vremena ekstrakcije, uzorak se profiltrira kako bi se odvojio voden ekstrakt od krute faze te se tako dobiveni ekstrakt dalje dodaje u kakao smjesu u tekućem ili mikroinkapsuliranom obliku.

3.2.2. Proizvodnja mikroinkapsuliranog ekstrakta lavande

U Falcon kiveti volumena 50 mL odvaže se 0,8 g glicerola i doda 20 mL prethodno pripremljenog vodenog ekstrakta lavande. Otopina se stavi u hladnjak da se dobro ohladi te nakon toga se izvaze 2 g želatine u prahu i doda se ohlađenoj otopini ekstrakta lavande i glicerola. Ostavi se stajati 10 minuta da želatina nabubri. Nakon 10 minuta otopina se zagrije dok se sva želatina ne otopi. Pripremljena vruća otopina prenese se u špricu na koju se stavljaju mikrokapilare te se montira na klipnu pumpu protoka NE-300 (New Era Pump Systems, Farmingdale, SAD) s protokom 1 mL/min. Istovremeno se pripremi čaša s ohlađenim uljem koja se smjesti na izlaz kapilare. Pumpa se pokrene te se kapljice skupljaju u čašu s ohlađenim uljem. Nakon pripreme mikrokapsula smjesa se ostavi da stoji 1 h te se nakon toga ocijedi ulje. Pripremljene mikrokapsule drže se u hladnjaku do upotrebe.

3.2.3. Proizvodnja obogaćenog instant kakao praha sušenjem u pjeni

Kakao prahovi pripremljeni su u 3 seta (kontrolni uzorci – bez ekstrakta, uzorci s dodatkom tekućeg ekstrakta i uzorci s dodatkom mikroinkapsuliranog ekstrakta) prema recepturi prikazanoj u tablici 2.

Tablica 2. Receptura pripremljenih kakao praškastih mješavina

SET 1: kontrola (bez ekstrakta)	SET 2: dodatak tekućeg ekstrakta	SET 3: dodatak mikroinkapsuliranog ekstrakta
<ul style="list-style-type: none"> - Smjesa kakao/šećer (30:70): 150 g - Bjelanjak: 180 g - Želin 0,5 % na ukupnu masu smjese - Miješanje 4 min 	<ul style="list-style-type: none"> - Smjesa kakao/šećer (30:70): 150 g - Bjelanjak: 180 g - Želin 0,5 % na ukupnu masu smjese - 5 % (w/w) ekstrakta - Miješanje 4 min 	<ul style="list-style-type: none"> - Smjesa kakao/šećer (30:70): 150 g - Bjelanjak: 180 g - Želin 0,5 % na ukupnu masu smjese - 5 % (w/w) ekstrakta - Miješanje 4 min

Prvo se pripremi temeljna kakao/šećer smjesa te se potom u tu smjesu dodaje želin. Bjelanjak se izmiješa s ekstraktom 4 min pri maksimalnoj brzini te se nakon miješanja pažljivo ručno umiješaju suhi sastojci te voden ili mikroinkapsulirani ekstrakt lavande. Od tako pripremljene pjene uzima se 10 mL u prethodno izvaganu Falcon kivetu od 50 mL za određivanje gustoće i stabilnosti pjene. Stabilnost pjene se određuje tako da se uzorak ostavlja da stoji 2 sata na sobnoj temperaturi nakon čega se očita volumen. Pored gustoće i stabilnosti, pjeni se određuje i sadržaj ukupnih polifenola te antioksidacijski kapacitet DPPH metodom (postupak prikazan u nastavku). Pripremljenu pjenu ravnomjerno se rasporedi na aluminijski pladanj i suši 3 sata u konvekcijskoj sušari (InkoLab, Zagreb, Hrvatska) na temperaturama 50, 60 i 70 °C. Nakon završenog sušenja osušena pjena se ohladi i izmelje mlinom (Tube Mill control, IKA-Werk, Staufen, Njemačka) u prah.

3.2.4. Modeliranje procesa sušenja u pjeni i određivanje kinetičkih parametara pri 50, 60 i 70 °C

Paralelno sa sušenjem u konvekcijskoj sušari dio pjene stavlja se na sušenje u PMB analizatoru vlage (Adam Equipment, Milton Keynes, Ujedinjeno Kraljevstvo) kod kojeg je očitavan sadržaj vlage uzorka u vremenskim intervalima od 5 minuta tijekom 3 sata sušenja. Iz tih podataka izračunat je omjer sadržaja vlage (engl. moisture ratio) putem formule:

$$MR = \frac{w - w_e}{w_0 - w_e} \quad [1]$$

gdje je:

MR - omjer vlage,

w - udio vlage izmјeren u vremenu t (min),

w_0 - početni udio vlage

w_e - ravnotežni udio vlage (≈ 0)

Obrada eksperimentalnih podataka dobivenih primjenom analizatora vlage provodi se u programskom sustavu Statistica v.10.0 (StatSoft, Tulsa, USA). Eksperimentalno određene vrijednosti MR koriste se u aproksimaciji s odabranim empirijskim modelima sušenja u tankom sloju prikazani u tablici 3. Prikladnost odabralih modela procjenjuje se temeljem koeficijenata determinacije (R^2) te vrijednosti standardnih pogrešaka. Primjenom navedenih modela također se određuju i kinetički parametri, od kojih je najvažnija brzina sušenja (k).

Tablica 3. Upotrijebljeni empirijski modeli sušenja u tankom sloju (MR = omjer vlage (engl. moisture ratio), a i N = empirijske konstante upotrijebljene u modelima sušenja, t = vrijeme (min), k = konstanta brzine sušenja (min^{-1}))

Broj	Model sušenja	Jednadžba	Reference
1	Newton	$MR = \exp(-k \cdot t)$	Zhang i sur., 2014 Khaleta i sur., 2013
2	Page	$MR = \exp(-k \cdot t^N)$	Zhang i sur., 2014 Akpinar, 2010 Corrêa i sur., 2011 Yurtlu, 2011
3	Henderson i Pabis	$MR = a \cdot \exp(-k \cdot t)$	Roberts i sur., 2008 Akpinar, 2010

3.2.5. Analiza fizikalnih svojstava pjene i kakao mješavina obogaćenih ekstraktom lavande

3.2.5.1. Gustoća i stabilnost pjene

Od pripremljene pjene prije sušenja uzima se 10 mL u prethodno izvaganu Falcon kivetu od 50 mL za određivanje gustoće pjene. Stabilnost pjene se određuje tako da se očita početni volumen uzorka u Falcon epruveti te se očitanje volumena ponavlja nakon što je uzorak stajao na sobnoj temperaturi 2 sata. Stabilnost pjene određuje se kao omjer volumena očitanog nakon 2 sata te početnog volumena pjene.

3.2.5.2. Suha tvar pjene

Suha tvar predstavlja količinu tvari u materijalu koja je zaostala nakon uklanjanja vode. Standardnom metodom sušenja određuje se ostatak nakon sušenja pri temperaturi od 105 °C do konstantne mase (AOAC, 1995). U suhu i izvaganu aluminijsku posudicu s poklopcem odvajaže se 3 g uzorka ($\pm 0,0001$).

Sušenje uzorka pjene traje 3 sata pri 105 °C u sušioniku s automatskom regulacijom temperature, pri čemu posudice moraju biti otvorene. Kada je sušenje završeno, posudice se zatvore u sušioniku i prenesu u eksikator gdje se hlađe na sobnoj temperaturi te se važu na analitičkoj vagi (Sartorius TE214S, Göttingen, Njemačka).

Udio vode u uzorcima izračuna se iz gubitka mase prema formuli:

$$\% \text{ vode} = (a-b) \cdot 100 / m \quad [2]$$

$$\% \text{ suhe tvari} = 100 - \% \text{ vode} \quad [3]$$

gdje je:

a – masa posudice s uzorkom prije sušenja (g)

b – masa posudice s uzorkom poslije sušenja (g)

m – masa uzorka (g)

Na svakom uzorku provedena su dva paralelna mjerjenja.

3.2.5.3. Analiza fizikalnih svojstava praškastih kakao mješavina obogaćenih ekstraktom lavande

3.2.5.3.1. Raspodjela veličine čestica

Mjerenja se provedene uz pomoć laserskog analizatora veličine čestica (Mastersizer 2000) i jedinice za suhu disperziju (Scirocco 2000). Uzorak se usipa u kadicu jedinice za suhu disperziju koja je opremljena sitom za razbijanje aglomerata i ujednačavanje dotoka uzorka u mjernu ćeliju. Prije mjerenja provodi se mjerenje pozadinskog šuma koji nastaje kao rezultat struje zraka kroz mjernu ćeliju. Zasićenje laserske zrake podešava se na 2 – 6 %, za svaki su uzorak provode se 3 paralelna mjerenja, svako u trajanju od 10 sekundi.

3.2.5.3.2. Nasipna gustoća

Uzorak se slobodno nasipa u menzuru do ukupnog volumena 250 mL te se izvaže. Nakon očitanja početne mase i volumena menzura se pričvršćuje na postolje vibracionog volumetra. Volumetar radi na principu sabijanja praha vibracijama duž vertikalne osi koje uzrokuju istiskivanje zraka iz šupljina među česticama, što kao posljedicu ima smanjenje volumena praha u menzuri, a time ujedno i povećanje vrijednosti nasipne gustoće. U prvom se ciklusu provodi 10 vibracija menzure s uzorkom a u drugom 100 vibracija (20 s) i nakon svakog se ciklusa zabilježi se volumen praha.

3.2.5.3.3. Sadržaj vlage prahova

Postupak određivanja sadržaja vlage (suhe tvari) prahova istovjetan je postupku određivanja suhe tvari pjene opisan u odjeljku 3.2.5.2. Na svakom su uzorku provedena dva paralelna mjerenja.

3.2.5.3.4. Svojstva tečenja određena reometarskom metodom

Svojstva tečenja mješavina određuju su reometarskom metodom pomoću analizatora teksture TA.HD.Plus Texture Analyser-a u kombinaciji s analizatorom tečenja prahova Powder Flow Analyser-om (Stable MicroSystems, Godalming, Velika Britanija). Provode se 2 testa: brzi test za procjenu kohezivnosti praha i test stvaranja čvrstog kolača (caking test).

Kohezivnost je sklonost čestica praškastog materijala da prianjaju jedna uz drugu i nakupljaju se u veće čestice - aglomerate. Powder Flow Analyser mjeri ove karakteristike pomicanjem rotirajuće oštice koja podiže prah u cilindričnom spremniku u kojem se nalaze testirani praškasti materijali.

Test počinje s dva kruga kondicioniranja uzorka kojima se uklanja pritisak i "normalizira" prah nakon nasipavanja. Oštrica se zatim pomiče kroz kolonu metodom "sječenja" brzinom 50 mm/s pod kutem 170° i uzrokuje minimalno sabijanje. Kada se oštrica kreće prema gore, kroz kolonu praha brzinom 50 mm/s i pod kutem 178° , bilježi se sila kojom prah djeluje na bazu posude. Kohezivniji prah će se sabiti ili pribiti uz oštricu zbog čega se smanjuje sila naprezanja na bazi posude. Mjerenje se vrši kontinuirano s pomicanjem oštrice prilikom čega se dobiva krivulja s izmjerrenom silom na ordinati i prijeđenim putem oštrice na apscisi. Površina krivulje ispod negativne sile predstavlja koeficijent kohezije (g mm). Dijeljenjem koeficijenta kohezije s masom uzorka (g) dobiva se indeks kohezije (mm) (Janjatović, 2011). Indeks kohezije koristi se za kategorizaciju prahova kao što je prikazano u tablici 4.

Tablica 4. Kategorizacija prahova prema indeksu kohezije (Shah i sur., 2008; Janjatović, 2011; Benković i sur., 2012)

Indeks kohezije	Svojstva tečenja praha
> 19	Izrazito kohezivan
16 – 19	Vrlo kohezivan
14 – 16	Kohezivan
11 – 14	Lako teče
< 11	Slobodno teče

Uređaj je programiran da provodi 3 ciklusa mjerenja kojima se određuje koeficijent kohezije pri brzini od 50 mm/s.

Stvaranje čvrstog kolača je sklonost praha sabijanju i stvaranju velikih aglomerata tijekom skladištenja i transporta. Sposobnost stvaranja čvrstog kolača ovisi o kohezivnosti, efikasnom pakiranju, nasipnoj gustoći materijala, interakcijama između čestica i udjelu vlage u okolini (Barbosa-Canovas i sur., 2005; Bobinac, 2009). Izvođenju testa prethode 2 ciklusa u kojima se prah kondicionira u koloni s uzorkom. Na početku analize oštrica ravna prah na vrhu stupca i mjeri se visina kolone, zatim se kretanjem oštrice brzinom 20 mm/s pod kutem 20° prah u koloni sabija silom 7,5 N. Kad se dostigne ta sila, oštrica se podiže brzinom 10 mm/s pod kutem 45° i ciklusi se ponavljaju još četiri puta (sveukupno pet ciklusa). Peti put kad se ostvari ciljana sila, oštrica mijenja smjer, brzinu (100 mm/s) i kut kretanja (175°) i reže kolač koji se formirao u posudi. Prosječna sila potrebna za rezanje kolača predstavlja Rezultati su prikazani kao prosječna vrijednost (n=3) sile potrebne za rezanje kolača, tj. kao prosječna čvrstoća kolača.

3.2.5.3.5. Rekonstitucijska svojstva

a) Disperzibilnost

Disperzibilnost praha se određuje testom miješanja i definirana je kao vrijeme u sekundama potrebno da se određena količina praha u potpunosti rasprši u određenoj količini vode pri određenoj temperaturi. U čašu se ulije 50 mL vode, koja je temperirana na 24 °C. Potrebno je izvagati 5 g uzorka. Uzorak se usipa u čašu i istovremeno se pokrene štoperica i ručno se miješa (cca 25 okretaja u 15 sekundi). Miješa se sve dok se prah u potpunosti ne otopi i zaustavi se štoperica. Disperzibilnost predstavlja sekunde od početka miješanja do potpunog raspršivanja uzorka

b) Topivost

Topivost se izražava kao tzv. indeks topivosti koji je definiran kao sposobnost praha da se otopi u vodi. Izražava se kao volumen taloga u mL. Izvaje se 2 g uzorka, doda u 10 mL vode, koja je temperirana na 24 °C te promiješa 90 sekundi. Mješavinu se ostavlja na sobnoj temperaturi 15 min da se istaloži te se nakon toga centrifugira pri 6000 rpm u trajanju 5 minuta. Nakon centrifugiranja, uklanja se supernatant Pasteur pipetom, ponovno se napuni falkonica s 10 mL destilirane vode, koja je temperirana na 24 °C, promiješa se i još jednom centrifugira 5 min pri 600 rpm. Indeks topivosti predstavlja mL zaostalog taloga u falkonici

3.2.6. Analiza kemijskih svojstava pjene i prahova

3.2.6.1. Priprema ekstrakta

Izvaje se 2 g praha i usipa u čašu s 25 mL 75 % acetona prethodno zagrijanog na 50 °C. Ekstrakcija se provodi 40 min na 50 °C u uljnoj kupelji (IKA HBR 4 digital, IKA-Werk, Staufen, Njemačka). Nakon završene ekstrakcije profiltrira se ekstrakt putem vakuum filtracije tako da se filtrat skuplja, a talog se baci. Skupljene filtrate se stavi otklopljene u sušaru preko noći na 50 °C da ispari ostatak otapala. Prije toga potrebno je očitati masu i volumen uparenog ekstrakta. Nakon evaporacije ponovno očitati masu i volumen evaporiranog ekstrakta. Ekstrakt se razrijedi do oznake (10 mL) s destiliranom vodom. Tako dobiveni ekstrakti koristi se za daljnje analize.

3.2.6.2. Folin-Ciocalteau metoda određivanja ukupnih polifenola

Ukupni polifenoli određuje se metodom koja se temelji na kolorimetrijskoj reakciji Folin-Ciocalteau reagensa s reducirajućim reagensom polifenolima. Folin-Ciocalteau reagens je smjesa fosfovolframove i fosfomolibden kiseline, koja reagira s fenoksid ionom iz uzorka, prilikom čega se fenoksid ion oksidira, a Folin-Ciocalteau reagens reducira do plavo obojenih volframovih i molibdenovih oksida (Singleton i sur., 1965). Nakon provedene reakcije spektrofotometrijski se odredi intenzitet nastalog plavog obojenja na 765 nm, koje je proporcionalno koncentraciji polifenola (Ough i Amerine, 1988).

U epruvetu se otpipetira 7,9 mL destilirane vode, 100 μ L uzorka, 500 μ L Folin-Ciocalteau reagensa i 1,5 mL 20 %-tne otopine Na_2CO_3 . Dodatkom 20 %-tne otopine Na_2CO_3 pokreće se reakcija te uzorci stoje 2 sata u mraku na sobnoj temperaturi, nakon čega se mjeri apsorbancija razvijenog plavog obojenja pomoću spektrofotometra (Biochrom Libra S11, Cambridge, Engleska) na 765 nm. Osim uzorka priprema se i slijepa proba, na isti način kao i reakcijska smjesa za uzorke samo što umjesto uzorka dodaje 100 μ L destilirane vode. Za svaki uzorak pripremaju se dvije paralelne probe, a kao rezultat se uzima srednja vrijednost.

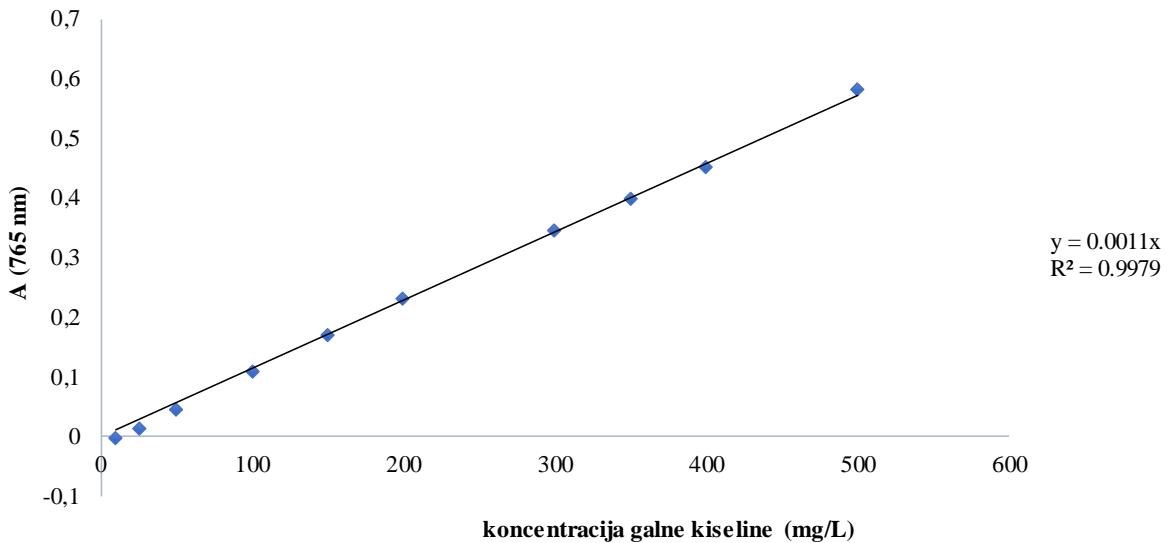
Dobiveni rezultati se izražavaju kao mg ekvivalenta galne kiseline (GAE/L), dok se udio ukupnih polifenola računa se na osnovu jednadžbe baždarnog pravca (slika 4) galne kiseline (10 – 500 mg/L), koja glasi:

$$y=0,0011x \quad [4]$$

gdje su:

x- koncentracija otopine galne kiseline (mg/L)

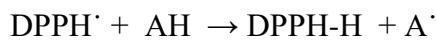
y- izmjerene vrijednosti apsorbancije pri 765 nm



Slika 4. Baždarni pravac za galnu kiselinu

3.2.6.3. Određivanje antioksidacijske aktivnosti DPPH metodom

Ova metoda određivanja antioksidativne aktivnosti temelji se na redukciji DPPH radikala (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) u metanolnoj otopini, koja je praćena kolorimetrijskom reakcijom. DPPH radikal radi nesparenog elektrona pokazuje jaku apsorpciju u vidljivom dijelu spektra (515 nm). U prisutnosti elektron donora - AH (antioksidans koji gasi slobodne radikale) dolazi do sparivanja elektronskog para DPPH radikala te do promjene ljubičaste boje otopine u žutu, što se prati mjerjenjem apsorbancije u opadanju (Blois, 1958; Brand-Williams i sur., 1995).



Pripremi se 0,094 mM otopina 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil radikala (DPPH) u metanolu. U epruvetu otpipetira se 100 μL ispitivanog uzorka i doda 3,9 mL 0,094 mM otopine DPPH te dobro homogenizira. Reakcija se odvija 30 min u mraku nakon čega se mjeri apsorbancija pri 515 nm. U drugu epruvetu stavi se 100 μL metanola i 3,9 mL 0,094 mM otopine DPPH što predstavlja slijepu probu. Dobiveni rezultati se izražavaju kao molarni ($\mu\text{mol/g}$) ili maseni udio ($\mu\text{g/g}$ uzorka) ekvivalenta Trolox-a, a preračunavaju se prema jednadžbi baždarnog pravca (slika 5) u koncentracije ($\mu\text{mol l/L}$ Trolox ekvivalenta-analog vitamina E), koja glasi:

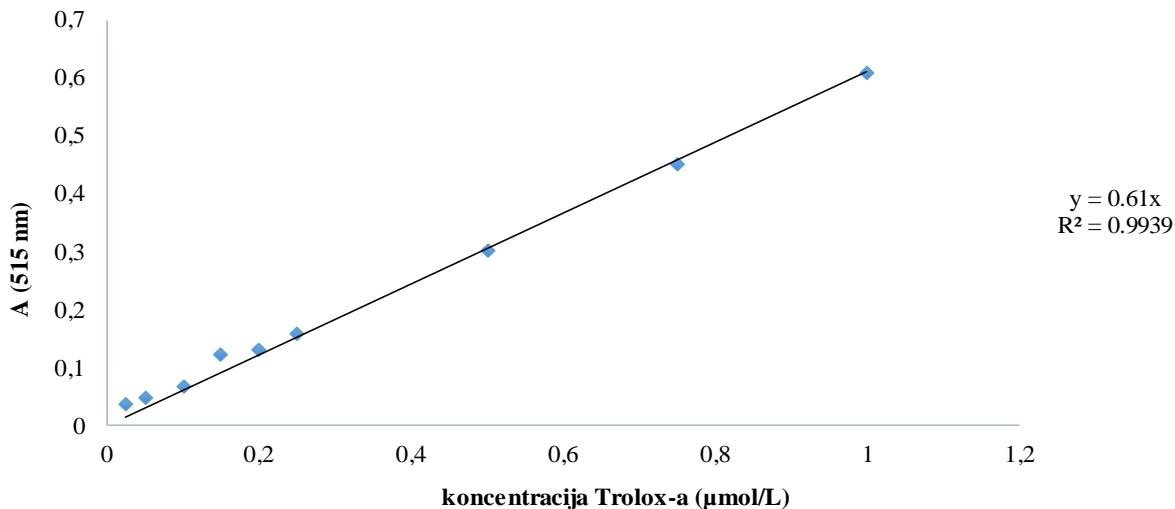
$$y=0,61x$$

[5]

gdje su:

x- koncentracija standarda otopine Troloxa ($\mu\text{mol/L}$)

y- izmjerene vrijednosti apsorbancije pri 515 nm



Slika 5. Baždarni pravac za Trolox

3.2.7. Analiza senzorskih svojstava dobivenog praha

Dobiveni prahovi nakon fizikalnih i kemijskih analiza su se senzorski ispitivali u laboratoriju prigodne temperature i dobrog osvjetljenja. Prije senzorskog ocjenjivanja pripremili su se uzorci tako da se 1 čajna žličica praha (4-5 g) rekonstruirala s 80 mL mlijeka, koje je prethodno bilo zagrijano do vrenja. Ispitivačima su uzorci bili davani slučajnim odabirom. Senzorska svojstva napitka određivala su se prema hedonističkoj skali od 1 do 9 pri čemu je 1 označavalo najmanje sviđanje, a 9 najveće sviđanje. Ocjenjivali su se izgled, boja, miris, slatkoća, naknadni okus i biljni okus dobivenih prahova.

3.3. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA

Statistička obrada mjerenih podataka provedena je s ciljem da se utvrdi postojanje međusobne zavisnosti fizikalnih, kemijskih i senzorskih svojstava mješavina. Spearmanovi korelacijski koeficijenti, kao metoda neparametarske statistike, dostupna u programskom paketu Statistica v.10.0 (StatSoft, Tulsa, USA), korištena je za utvrđivanje međusobne povezanosti svojstava mješavina pri razini značajnosti $p < 0,05$.

4. REZULTATI I RASPRAVA

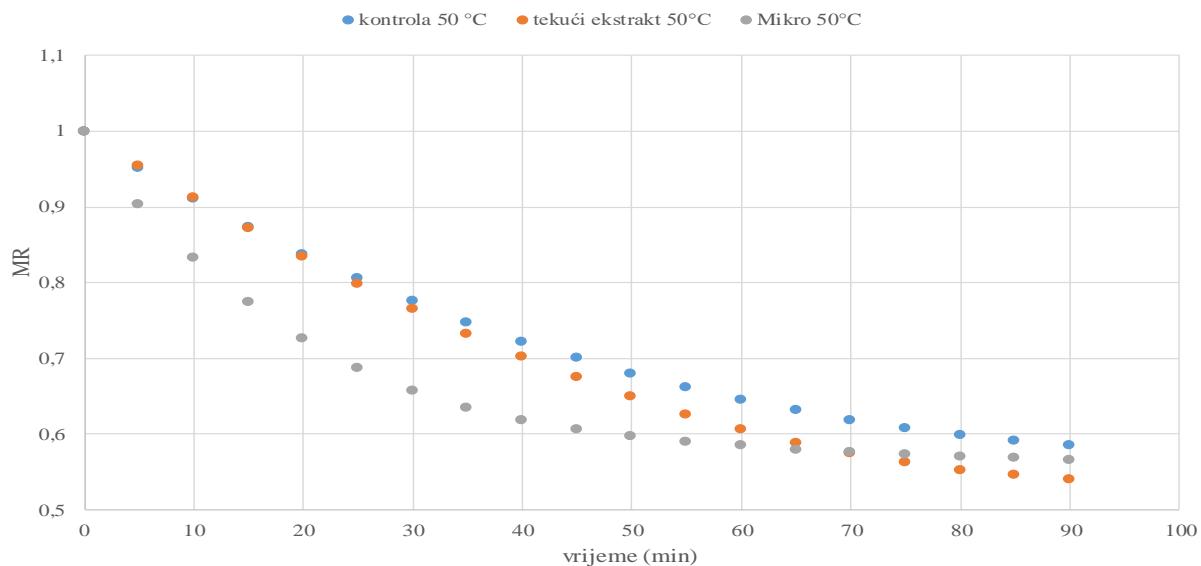
U ovom radu istraživan je utjecaj temperature sušenja u pjeni na fizikalna, kemijska i senzorska svojstva dobivenih praškastih kakao mješavina obogaćenih vodenim i mikroinkapsuliranim ekstraktima lavande. Najprije su proizvedeni vodeni i mikroinkapsulirani ekstrakti lavande te potom instant kakao prah sušenjem u pjeni pri 50, 60 i 70 °C. Dobiveni kakao prah podijeljen je na tri dijela, koji je jedan dio služio kao kontrola bez dodatka, u drugi dio dodan je vodeni ekstrakt lavande, a u treći dio dodan je mikroinkapsulirani ekstrakt lavande.

Tijekom sušenja u pjeni u laboratorijskom sušioniku istovremeno se u analizatoru vlage očitavao sadržaj vlage pri 50, 60 i 70 °C. Dobiveni rezultati prikazani su kao krivulje sušenja na slikama 6, 7 i 8 i obrađeni su u programskom sustavu Statistica v.10.0 (StatSoft, Tulsa, USA). Eksperimentalno određene vrijednosti omjera vlage koriste se za aproksimaciju s modelima sušenja u tankom sloju – Page, Henderson i Pabis i Newton. Vrijednosti dobivene modeliranjem prikazane su u tablici 5, dok su grafički prikazi upotrijebljenih modela prikazani na slikama 9 - 11. Prilikom istraživanja određena su fizikalna svojstva pjene (gustoća, suha tvar pjene), koja su prikazana u tablicama 6 i 7. Također, istraživala su se fizikalna svojstva dobivenih kakao praškastih mješavina (raspodjela veličine čestica, nasipna gustoća, udio suhe tvari prahova, svojstva tečenja određena reometarskom metodom i rekonstitucijska svojstva [disperzibilnost i topivost]). Dobiveni rezultati za udio suhe tvari prahova, veličine čestica i nasipne gustoće prikazani su u tablicama 7, 8 i 9 dok su rezultati za indeks kohezije i test stvaranja čvrstog kolača, kao i disperzibilnost i topivost prikazani grafički na slikama 12 – 15.

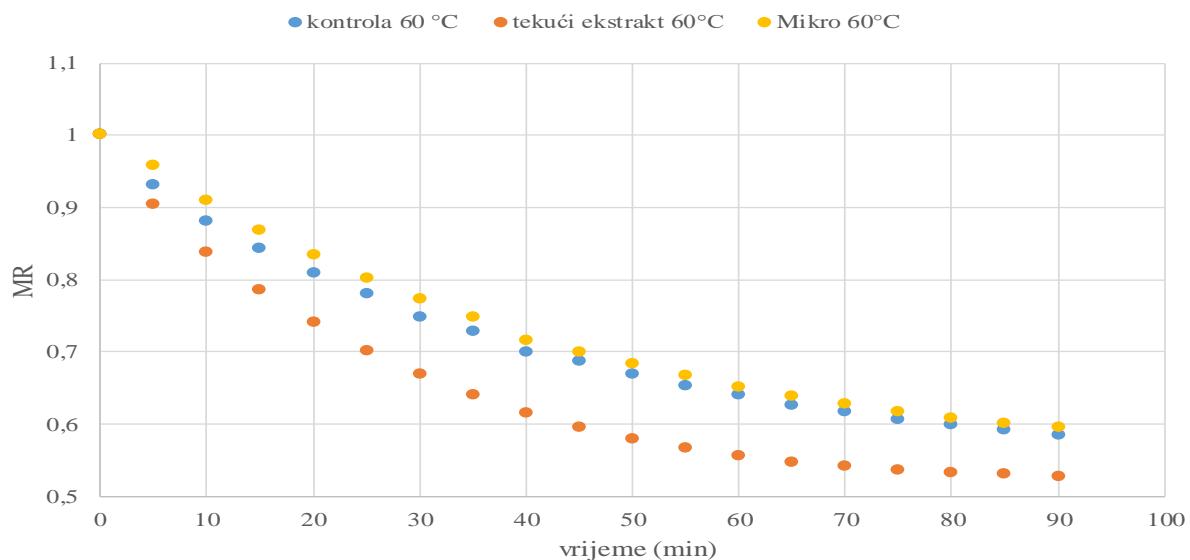
Uz fizikalna svojstva, mjerena su i kemijska svojstva pjene i instant kakao prahova. Ukupni polifenoli određivani su spektrofotometrijski Folin-Ciocalteu metodom te su dobiveni rezultati prikazani na slici 16. Antioksidacijski kapacitet određen je primjenom DPPH metode te su dobiveni rezultati prikazani na slici 17.

U istraživanju je provedena i senzorska analiza dobivenih instant kakao prahova koja je prikazana na slici 18. Za utvrđivanje međusobne zavisnosti fizikalnih, kemijskih i senzorskih svojstava pjene i prahova korišteni su Spearmanovi korelacijski koeficijenti za koji su prikazani u tablici 10.

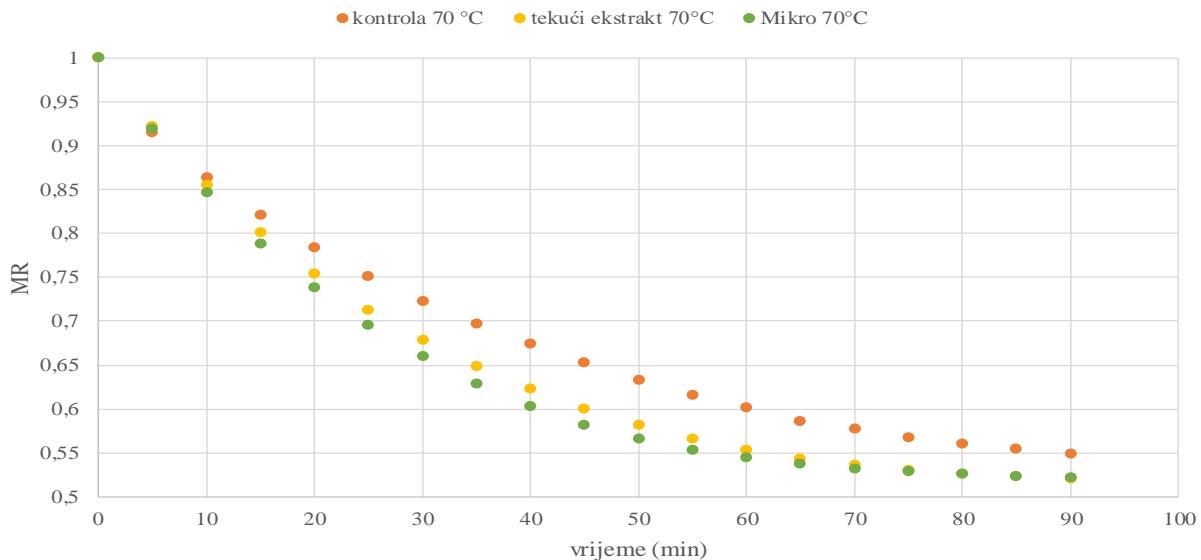
4.1. REZULTATI ODREĐIVANJA KINETIČKIH PARAMETARA PRI 50, 60 I 70 °C



Slika 6. Krivulja sušenja kontrole, tekućeg i mikrokapsuliranog ekstrakta pri 50 °C



Slika 7. Krivulja sušenja kontrole, tekućeg i mikrokapsuliranog ekstrakta pri 60 °C



Slika 8. Krivulja sušenja kontrole, tekućeg i mikrokapsuliranog ekstrakta pri 70 °C

Rezultati dobiveni mjerjenjem udjela vlage na analizatoru vlage u vremenskim intervalima od 5 minuta tijekom vremena od 90 minuta prikazani su u obliku krivulja sušenja (slike 6 - 8). Omjer udjela vlage s početnih 1,00 smanjio se na raspon od 0,52 do 0,60 nakon 90 minuta sušenja. Kao što je vidljivo sa slika 6 – 8 vrijeme sušenja ima utjecaja na omjer udjela vlage, zbog toga što omjer udjela vlage eksponencijalno pada porastom vremena sušenja. Isti takav zaključak dobili su Ambekar i suradnici (2013), koji su proizvodili prah od marakuje sušenjem u pjeni.

Krivulja sušenja kakao praškastih mješavina bez i s dodacima pri temperaturi od 50 °C prikazana je na slici 6 iz koje je vidljivo da su omjeri udjela vlage svih uzoraka prikazani kao eksponencijalne krivulje koje padaju ovisno o vremenu. Takav isti slučaj je zabilježen i kod krivulja sušenja uzoraka pri temperaturi od 60 °C (slika 7) i pri temperaturi od 70 °C (slika 8). Iz navedenih slika je vidljivo da postoje razlike među njima pa tako na slici 5 kontrolni uzorak ima najveći udjel vlage nakon 90 minuta ($MR=0,5852$), slijedi uzorak s mikrokapsulama ($MR = 0,5666$) te na kraju uzorak s tekućim ekstraktom ($MR=0,5403$). Kod slike 7 drugačiji je redoslijed pa uzorak s mikrokapsulama ($MR=0,5939$) ima najveći udjel vlage nakon sušenja, zatim slijedi kontrola ($MR=0,5840$) te opet uzorak s tekućim ekstraktom ima najmanji udjel vlage ($MR=0,5271$). Krivulja sušenja pri 70 °C (slika 8) slijedi isti trend kao i krivulja sušenja pri 50 °C, samo što je minimalna razlika u omjeru udjela vlage između uzorka s mikrokapsulama ($MR=0,5204$) i tekućim ekstraktom ($MR=0,5194$) za razliku od krivulje sušenja pri 50 °C.

Dobivene vrijednosti omjera udjela vlage korištene su za aproksimaciju s odabranim modelima sušenja u tankom sloju (Newton, Page, te Henderson i Pabis). Prikladnost odabralih modela procjenjuje se temeljem koeficijenata determinacije (R^2) te vrijednosti standardnih pogrešaka. Upotrijebljeni modeli sadrže parametre koji predstavljaju određene konstante sušenja karakteristične za taj model te su prema dobivenim eksperimentalnim rezultatima procijenjeni parametri odabralih modela. Za numeričke aproksimacije eksperimentalnih podataka u ovom radu dobivene su visoke vrijednosti koeficijenata determinacije R^2 u rasponu od 0,7769 do 0,9974 koje su prikazane u tablici 5. Prema podacima prikazanim u tablici 5 te na slici 10, empirijski model koji je najbolje aproksimirao eksperimentalne podatke sušenje uzoraka u pjeni je Page model bazirano na koeficijentu determinacije koji se kreće u rasponu od 0,9797 do 0,9974, te je najviša vrijednost koeficijenta determinacije postignuta za uzorak sušen u pjeni pri $70\text{ }^\circ\text{C}$ bez ikakvih dodataka. Primijećeno je da dodatkom tekućeg ili mikroinkapsuliranog ekstrakta eksperimentalne vrijednosti pokazuju manje slaganje s vrijednostima određenim Page-ovim modelom (tablica 5, slika 9). Ostala dva modela pokazuju manje slaganje između eksperimentalnih i predviđenih podataka (slike 9 i 11) u usporedbi s Page-ovim modelom, ali i dalje s vrijednostima koeficijenata determinacije koji predstavljaju jaku povezanost između eksperimentalnih podataka i vrijednosti utvrđenih modelom (tablica 5). Kod modela Henderson i Pabis koeficijenti determinacije se kreću od 0,9021 do 0,9915, što i dalje znači dobro slaganje eksperimentalnih podataka i podataka dobivenih modelom (slika 11). Newtonov model najlošije aproksimira dobivene podatke jer se koeficijenti determinacije kreću u rasponu od 0,7769 do 0,9882, što se vidi i prema grafičkom prikazu podataka dobivenih eksperimentom i modelom (slika 9).

Za temeljnu kakao mješavinu bez dodataka, koja je predstavljala kontrolni uzorak, sušenu na $50\text{ }^\circ\text{C}$ vrijednost k za Newton model iznosi $0,0070\text{ min}^{-1}$, dok za Page model iznosi $0,0194\text{ min}^{-1}$, a empirijska konstanta N iznosi 0,7520. Za Henderson i Pabis model konstanta brzine sušenja je $0,0063\text{ min}^{-1}$, dok je empirijska konstanta a 0,9604. Za kontrolu sušenu na $60\text{ }^\circ\text{C}$ k vrijednost za Newton model iznosi $0,0074\text{ min}^{-1}$, dok za Page model iznosi $0,0322\text{ min}^{-1}$, a empirijska konstanta N iznosi 0,6378, a za Henderson i Pabis model konstanta brzine sušenja je $0,0060\text{ min}^{-1}$ i empirijska konstanta a je 0,9323. Za kontrolni uzorak sušen na $70\text{ }^\circ\text{C}$ vrijednost k za Newtonov model iznosi $0,0084\text{ min}^{-1}$, dok za Pageov model iznosi $0,0194\text{ min}^{-1}$, a empirijska konstanta N iznosi 0,6276, a za Henderson i Pabis model konstanta brzine sušenja je $0,0068\text{ min}^{-1}$, a empirijska

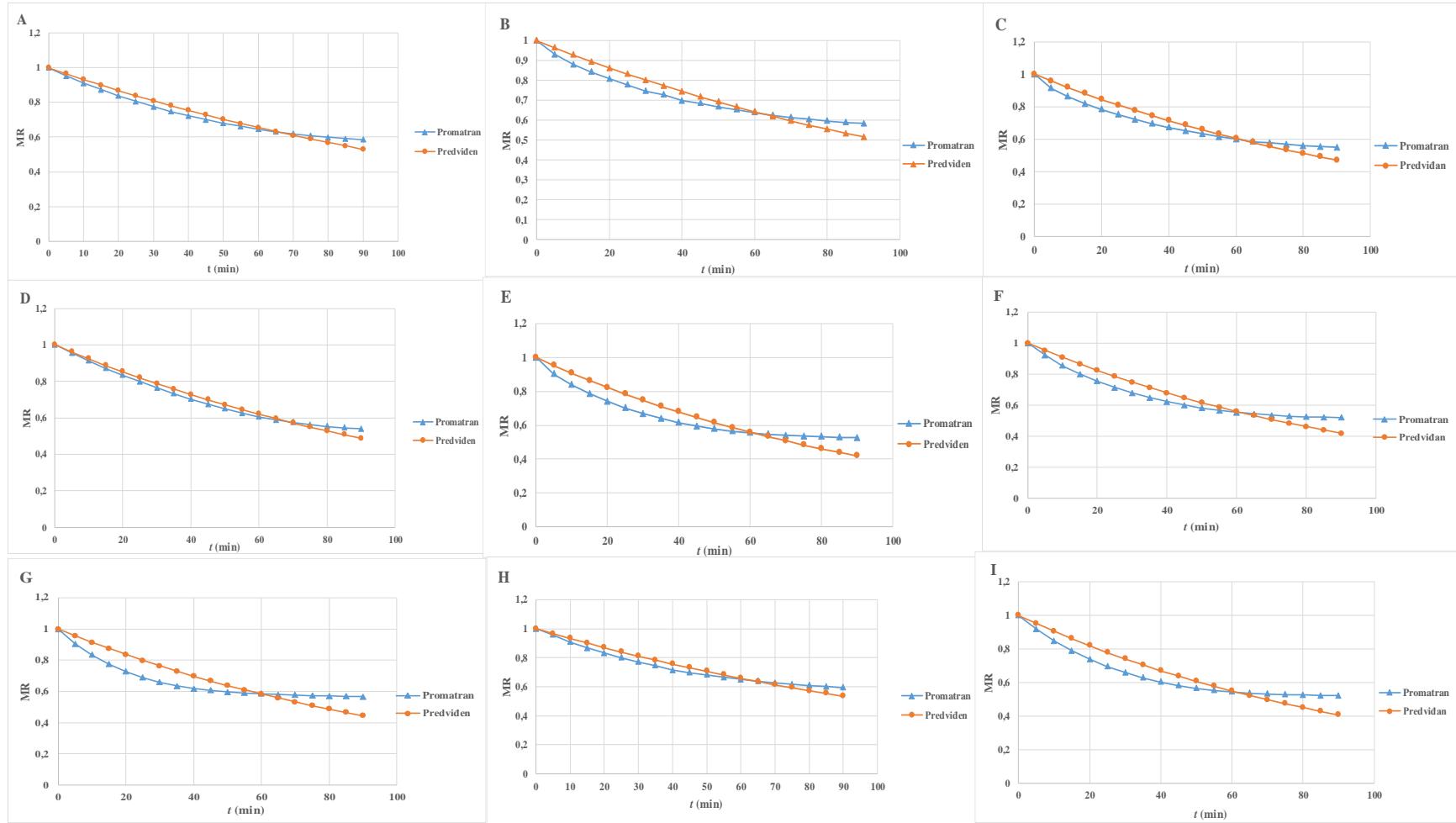
konstanta a je 0,9222. Za kakao prah, koji je sadržavao tekući ekstrakt lavande i osušen na 50 °C k vrijednost za Newton model iznosi $0,0080 \text{ min}^{-1}$, dok za Page model iznosi $0,0159 \text{ min}^{-1}$, a empirijska konstanta N iznosi 0,8304, a za Henderson i Pabis model konstanta brzine sušenja je $0,0075 \text{ min}^{-1}$, a empirijska konstanta a je 0,9737. Uzorak s tekućim ekstraktom koji sušen na 60 °C k vrijednost za Newton model iznosi $0,0097 \text{ min}^{-1}$, dok za Page model iznosi $0,0572 \text{ min}^{-1}$, a empirijska konstanta N iznosi 0,5594, a za Henderson i Pabis model konstanta brzine sušenja je $0,0075 \text{ min}^{-1}$, empirijska konstanta a je 0,8948. Kakao prah dobiven sušenjem na 70 °C i dodatkom tekućeg ekstrakta lavande za Newton model k vrijednost iznosi $0,0097 \text{ min}^{-1}$, dok za Page model konstanta brzine sušenja iznosi $0,0457 \text{ min}^{-1}$, a empirijska konstanta N iznosi 0,6152, a za model Henderson i Pabis k vrijednost je $0,0079 \text{ min}^{-1}$, empirijska konstanta a je 0,9131. Uzorak s dodanim mikroinkapsuliranim ekstraktom lavande i osušen na 50 °C ima k vrijednost za Newton model je $0,0090 \text{ min}^{-1}$, dok za Page model iznosi $0,0764 \text{ min}^{-1}$, a empirijska konstanta N iznosi 0,4697, a za Henderson i Pabis model konstanta brzine sušenja je $0,0063 \text{ min}^{-1}$, empirijska konstanta a je 0,8716. Kakao prah s dodanim mikroinkapsuliranim ekstraktom lavande i osušen na 60 °C k vrijednost za Newton model je $0,0070 \text{ min}^{-1}$, dok za Page model iznosi $0,0219 \text{ min}^{-1}$, a empirijska konstanta N iznosi 0,7197, a za Henderson i Pabis model konstanta brzine sušenja je $0,0061 \text{ min}^{-1}$, empirijska konstanta a je 0,9552. Kakao prah s dodanim mikroinkapsuliranim ekstraktom lavande i osušen na 70 °C k vrijednost za Newton model je $0,0100 \text{ min}^{-1}$, dok za Page model iznosi $0,0544 \text{ min}^{-1}$, a empirijska konstanta N iznosi 0,5790, a za Henderson i Pabis model konstanta brzine sušenja je $0,0079 \text{ min}^{-1}$, empirijska konstanta a je 0,9005. Kod sva tri modela konstante brzine sušenja su najviše pri najvišim temperaturama sušenja (70 °C) dok su najmanje pri najmanjim temperaturama sušenja (50 °C). Takvi rezultati su i logični, budući da vлага brže difundira iz središta namirnice prema površini zbog veće kinetičke energije (Lovrić, 2003) što se poklapa s rezultatima koji su dobili Madureira i sur. (2011) koji su istraživali brzinu sušenja indijske smokve. Nadalje vidljiva je razlika u konstantama brzine sušenja između kontrolnih uzoraka, uzoraka s tekućim ekstraktima lavande i mikroinkapsuliranim ekstraktima lavande. Kao što se može primijetiti dodaci su uzrokovali povećanje konstanti brzine sušenja kakao prahova kod sva tri modela, što znači da se uzorak brže posuši s dodacima nego bez njih. Isto tako primjećena je razlika između dodataka u utjecaju na konstante brzine sušenja uzoraka. Mikroinkapsulirani ekstrakt povećao je konstante brzine sušenja pri temperaturama od 50 i 70 °C više nego tekući ekstrakt, dok je pri 60 °C tekući ekstrakt više povećao konstante brzine sušenja nego mikrokapsule.

Tablica 5. Dobivene vrijednosti primijenjenih empirijskih modela u tankom sloju putem programa Statistica

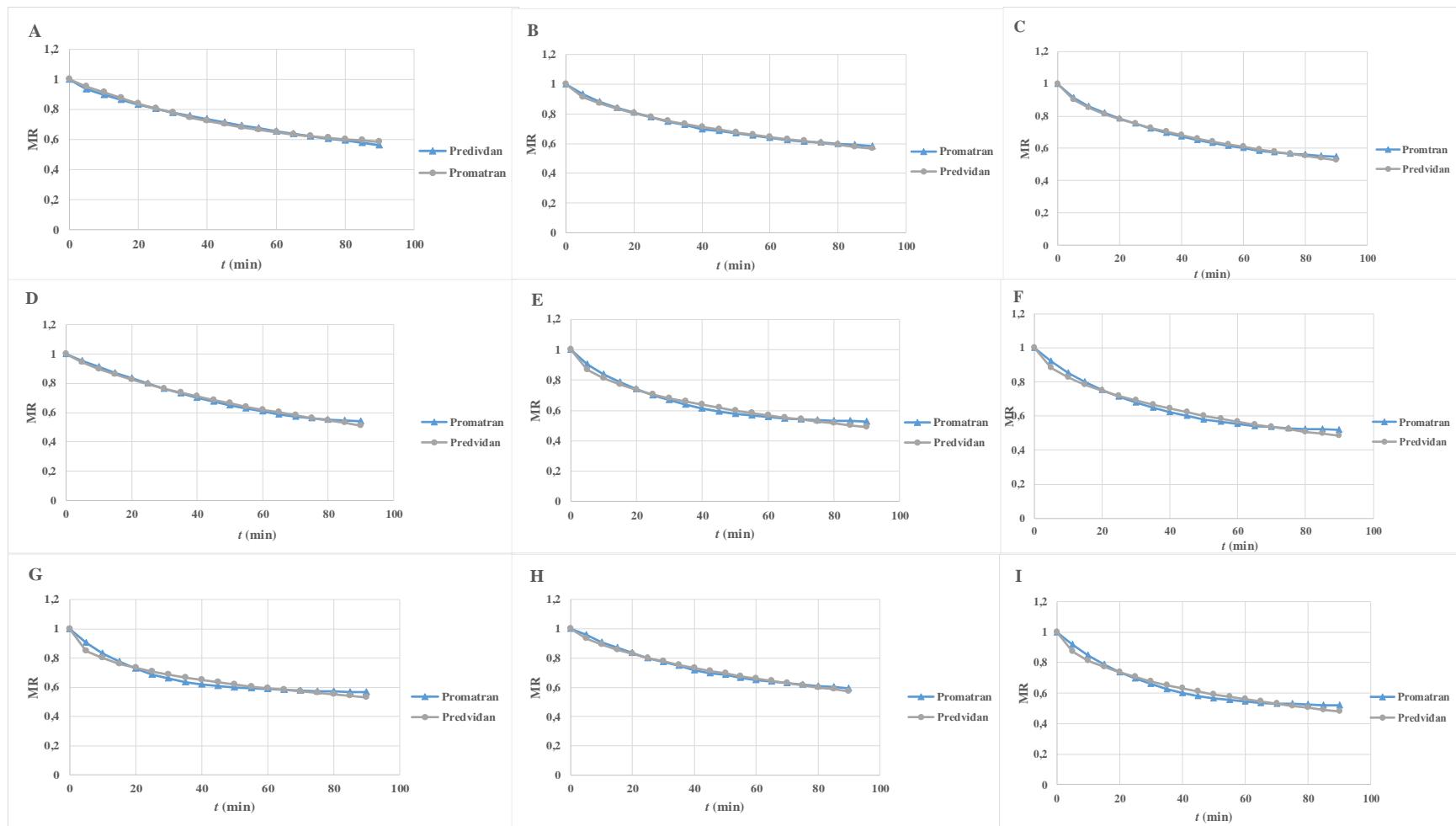
			Procijenjene vrijednosti	R ²	standardna pogreška
KONTROLA	50 °C	Newton	$k= 0.0070 \text{ min}^{-1}$	0.9760	$k=0.0002$
		Page	$k=0.0194 \text{ min}^{-1}; N=0.7520$	0.9967	$k=0.0018$ $N=0.0230$
		Henderson i Pabis	$a=0.9604; k=0.0063 \text{ min}^{-1}$	0.9864	$a=0.0109$ $k=0.0002$
	60 °C	Newton	$k=0.0074 \text{ min}^{-1}$	0.9404	$k=0.0002$
		Page	$k=0.0322 \text{ min}^{-1}; N=0.6378$	0.9972	$k=0.0023$ $N=0.0178$
		Henderson i Pabis	$a=0.9323; k=0.0060 \text{ min}^{-1}$	0.9743	$a=0.0142$ $k=0.0003$
	70 °C	Newton	$k=0.0084 \text{ min}^{-1}$	0.9360	$k=0.0004$
		Page	$k=0.0379 \text{ min}^{-1}; N=0.6276$	0.9974	$k=0.0025$ $N=0.0167$
		Henderson i Pabis	$a=0.9222; k=0.0068 \text{ min}^{-1}$	0.9732	$a=0.0158$ $k=0.0004$
TEKUĆI EKSTRAKT	50 °C	Newton	$k=0.0080 \text{ min}^{-1}$	0.9882	$k=0.0002$
		Page	$k=0.0159 \text{ min}^{-1}; N=0.8304$	0.9964	$k=0.0017$ $N=0.0264$
		Henderson i Pabis	$a=0.9737; k=0.0075 \text{ min}^{-1}$	0.9915	$a=0.010062$ $k=0.000241$

MIKROINK APSULIRAN I EKSTRAKT	60 °C	Newton	$k=0.0097 \text{ min}^{-1}$	0.8853	$k=0.00054$
		Page	$k=0.0572 \text{ min}^{-1}; N=0.5594$	0.9902	$k=0.006779$ $N=0.029866$
		Henderson i Pabis	$a=0.8948; k=0.0075 \text{ min}^{-1}$	0.9462	$a=0.023816$ $k=0.00062$
	70 °C	Newton	$k=0.0097 \text{ min}^{-1}$	0.9216	$k=0.00047$
		Page	$k=0.0457 \text{ min}^{-1}; N=0.6152$	0.9906	$k=0.005812$ $N=0.031923$
		Henderson i Pabis	$a=0.9131; k=0.0079 \text{ min}^{-1}$	0.9585	$a=0.022065$ $k=0.00057$
	50 °C	Newton	$k=0.0090 \text{ min}^{-1}$	0.7769	$k=0.000629$
		Page	$k=0.0764 \text{ min}^{-1}; N=0.4697$	0.9797	$k=0.01129$ $N=0.037493$
		Henderson i Pabis	$a=0.8716; k=0.0063 \text{ min}^{-1}$	0.9021	$a=0.027969$ $k=0.000722$
	60 °C	Newton	$k=0.0070 \text{ min}^{-1}$	0.9668	$k=0.000225$
		Page	$k=0.0219 \text{ min}^{-1}; N=0.7197$	0.9952	$k=0.002344$ $N=0.026479$
		Henderson i Pabis	$a=0.9552; k=0.0061 \text{ min}^{-1}$	0.9808	$a=0.012601$ $k=0.000295$

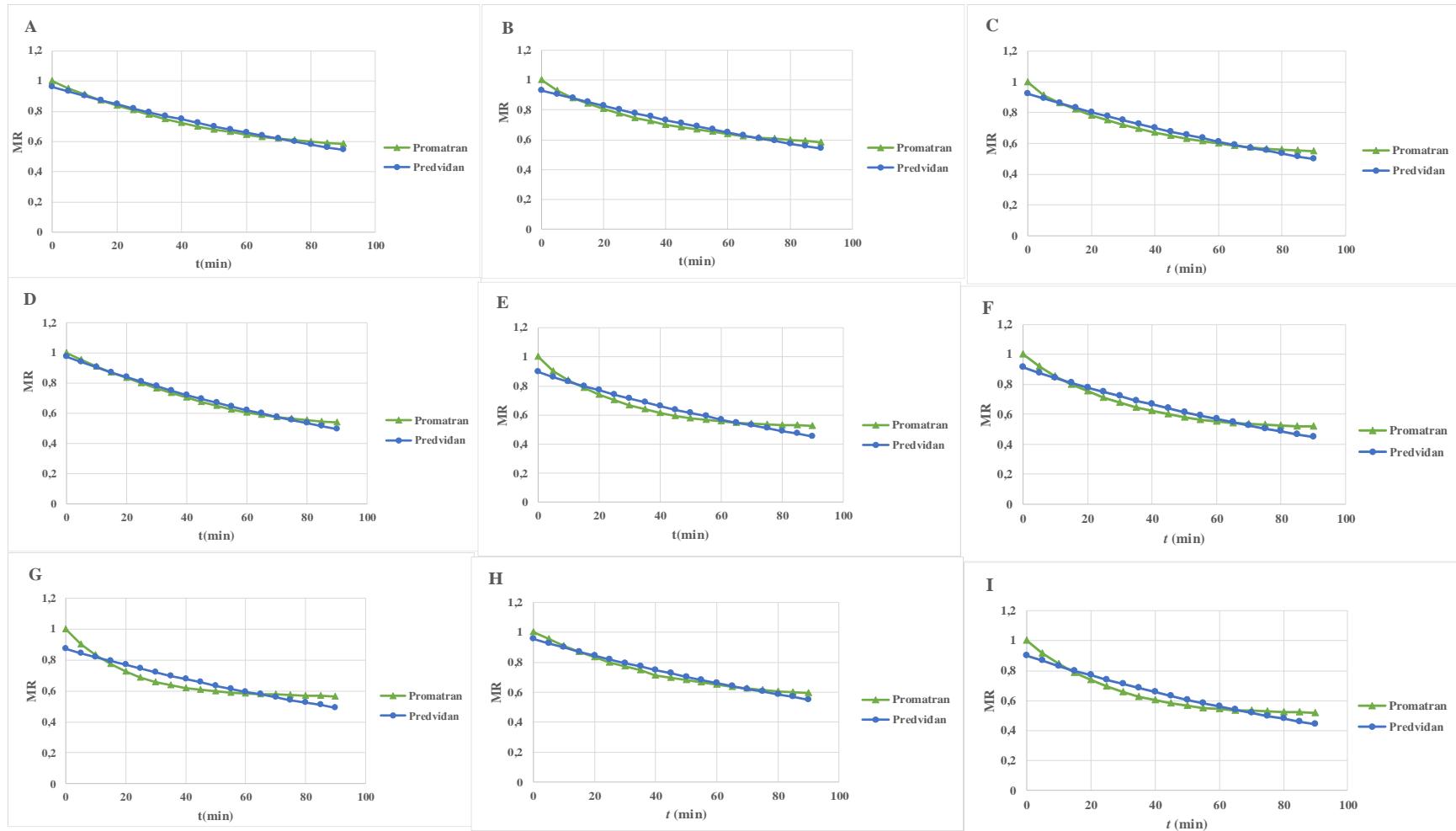
		Newton	$k=0.0100 \text{ min}^{-1}$	0.8939	$k=0.000553$
	70 °C	Page	$k=0.0544 \text{ min}^{-1}; N=0.5790$	0.9854	$k=0.008177$ $N=0.037884$
		Henderson i Pabis	$a=0.9005; k=0.0079 \text{ min}^{-1}$	0.9429	$a=0.025745$ $k=0.000674$



Slika 9. Ovisnost omjera udjela vlage prema temperaturama prikazanih kao usporedba između eksperimentalnih promatranih i predviđenih podataka modela Newton: A) kontrola 50 °C, B) kontrola 60 °C, C) kontrola 70 °C, D) tekući ekstrakt 50 °C, E) tekući ekstrakt 60 °C, F) tekući ekstrakt 70 °C, G) mikrokapsule 50 °C, H) mikrokapsule 60 °C, I) mikrokapsule 70 °C



Slika 10. Ovisnost omjera udjela vlage prema temperaturama prikazanih kao usporedba između eksperimentalnih promatranih i predviđenih podataka modela Page: A) kontrola 50 °C, B) kontrola 60 °C, C) kontrola 70 °C, D) tekući ekstrakt 50 °C, E) tekući ekstrakt 60 °C, F) tekući ekstrakt 70 °C, G) mikrokapsule 50 °C, H) mikrokapsule 60 °C, I) mikrokapsule 70 °C



Slika 11. Ovisnost omjera udjela vlage prema temperaturama prikazanih kao usporedba između eksperimentalnih promatralnih i predviđenih podataka modela Henderson i Pabis: A) kontrola 50 °C, B) kontrola 60 °C, C) kontrola 70 °C, D) tekući ekstrakt 50 °C, E) tekući ekstrakt 60 °C, F) tekući ekstrakt 70 °C, G) mikrokapsule 50 °C, H) mikrokapsule 60 °C, I) mikrokapsule 70 °C

4.2. REZULTATI ODREĐIVANJA FIZIKALNIH SVOJSTAVA PJENE I KAKAO MJEŠAVINA OBOGAĆENIH EKSTRAKTOM LAVANDE

4.2.1. Gustoća i stabilnost pjene

Tablica 6. Dobiveni rezultati određivanja gustoće pjene

oznaka uzorka	gustoća pjene (gmL^{-1})
K50	0,7493
K60	0,6190
K70	0,8195
TE50	0,5036
TE60	0,6060
TE70	0,5829
M50	0,5812
M60	0,6048
M70	0,7174

Gustoća pjene važno je svojstvo za procjenu sposobnosti pjenjenja uzorka. Manja gustoća pjene indicira na činjenicu da je više zraka obuhvaćeno u strukturi pjene. Prisutnost veće količine zraka u pjeni povećava sposobnost tučenja pjene (Thuwapanichayanan i sur., 2008). U tablici 6 prikazani su rezultati određivanja gustoće pjene (gmL^{-1}) za svih 9 ispitivanih uzoraka. Uzorci bez dodataka (kontrola- K) imaju najveću gustoću pjene koja se kreće u rasponu od 0,62 do 0,82 gmL^{-1} . Uzorci s dodanim mikrokapsulama lavande (ME) imaju gustoću pjene u rasponu od 0,58 do 0,72 g/ gmL^{-1} , dok je najmanja gustoća pjene određena kod uzoraka s dodanim tekućim ekstraktom lavande (TE) čije su gustoće kreću od rasponu od 0,50 do 0,61 gmL^{-1} . Iz tih podataka vidljivo je da dodatak tekućeg ekstrakta najviše smanjuje gustoću pjene, te da će pri uvjetima mješanja korištenim u ovom radu, pjenu s najboljim svojstvima dati kontrolni uzorci. Prema rezultatima prikazanim u tablici 6, ako se želi izbjegći smanjenje gustoće pjene dodatkom ekstrakata, preporučljivo je izbjegći dodavanje ekstrakta u tekućem obliku te taj ekstrakt dodati u mikroinkapsuliranim obliku. U istraživanju Krasaekoopt i Bhatia (2012) kod proizvodnje praha od jogurta sušenjem u pjeni određena je gustoća pjene u rasponu od $0,69 \text{ g/cm}^3$ do $0,88 \text{ g/cm}^3$, što se podudara s rezultatima dobivenim ovim istraživanjem. Gustoće pjena izmjerene u ovom radu više su od gustoća pjene za

koje se pokazalo da su prikladne za sušenje u pjeni, a kreću se u rasponu od 0,2 do 0,6 g/ cm³ (Hart i sur., 1967).

Stabilnost pjene za sve uzorke iznosila je 100 %, točnije volumen pjene ostao je nepromijenjen nakon 2 h stajanja pri sobnoj temperaturi, što ukazuje na dobar odabir sredstva za upjenjavanje (bjelanjka). Prema literaturnim podacima, bjelanjak slovi kao jedno od najčešće korištenih sredstava za upjenjavanje zbog mogućnosti brzog upjenjavanja, brze apsorpcije na granici plina i tekućine te brze denaturacije (Townsend i Nakai, 1983).

4.2.2. Sadržaj suhe tvari pjene i praha

Tablica 7. Određeni rezultati suhe tvari pjene i praha

Oznaka uzorka	suha tvar pjene (%)	suha tvar praha (%)
K50	52,69	95,73 ±0,03
K60	53,79	97,18±0,05
K70	53,14	98,49±0,21
TE50	49,94	96,14±0,02
TE60	50,42	97,21±0,11
TE70	51,44	98,61±0,05
M50	52,79	95,76±0,12
M60	51,96	97,43±0,02
M70	51,99	98,67±0,06

U tablici 7 prikazane su dobivene vrijednosti suhe tvari pjene i dobivenog praha nakon sušenja na temperaturama pri 50, 60 i 70 °C. Suha tvar pjene kreće se u rasponu od 49,94 do 53,79 %, dok suha tvar praha u rasponu od 95,73 do 98,67 %. Usporedbom dobivenih vrijednosti može se zaključiti da suha tvar pjene ima manje vrijednosti od suhe tvari praha upravo zbog toga što je pjena stavljena na sušenje prilikom čega je došlo do smanjenje udjela vode te je nastao prah. Na osnovu dobivenih rezultata vidljivo je da temperatura ima utjecaj na suhu tvar praha jer povećanjem temperature sušenja u pjeni povećava se udio suhe tvari praha što se podudara s rezultatima istraživanja Krasaekoopt i Bhatia (2012), koji su isti zaključak dobili kod proizvodnje praha od jogurta sušenjem u pjeni.

4.2.3. Fizikalna svojstva praškastih kakao mješavina obogaćenih ekstraktom lavande

4.2.3.1. Raspodjela veličine čestica

Tablica 8. Raspodjela veličina čestica dobivenih prahova

Oznaka uzorka	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)	D[3,2] (µm)	D[4,3] (µm)
K50	29,717±0,189	169,736±0,539	382,241±0,559	64,473±0,281	190,347±0,451
K60	29,427±0,773	154,183±2,550	369,207±2,726	61,811±1,274	179,326±2,069
K70	30,502±0,698	148,121±2,206	358,976±2,877	64,044±0,987	174,300±1,920
TE50	31,368±0,718	167,568±2,622	379,237±2563	65,862±1,165	189,125±2,097
TE60	31,374±0,636	164,302±2,869	375,250±2,939	65,921±1,044	186,577±2,313
TE70	33,145±0,354	160,553±1,225	371,533±1,110	68,659±0,496	184,145±0,951
M50	32,700±0,185	166,761±2,268	380,732±2,200	73,710±0,052	189,087±1,596
M60	36,549±0,320	186,039±1,003	395,638±0,877	80,876±0,508	203,528±0,664
M70	32,020±0,748	158,787±2,150	369,138±2,064	71,760±1,114	182,498±1,760

Raspodjela veličine čestica predstavlja jedan od najvažnijih faktora kod identifikacije fizikalnih svojstva prahova. Nasipna gustoća, stlačivost i svojstvo tečenja prahova mnogo ovise o veličini čestica prahova i njihovoј distribuciji (Barbosa–Canovas i sur., 2005). Raspodjela veličine čestica u ovom radu određena je uz pomoć laserskog analizatora veličine čestica i jedinice za suhu disperziju. Raspodjela veličine čestica u ovom istraživanju definirana je u vidu D[4,3], D[3,2], d(0,1), d(0,5) i d(0,9) i prikazana u tablici 8. Parametar d(0,1) predstavlja veličinu čestica ispod koje se nalazi 10 % uzorka, dok parametar d(0,5) predstavlja veličinu čestica u kojoj je 50 % čestica sadrži manji promjer od ovoga, a 50 % čestica sadrži veći promjer i još je poznat kao mass median diameter ili medijan raspodjele volumena. Parametar d(0,9) je veličina čestice od koje je manje 90 % čestica cijelog uzorka. Parametar D[3,2] predstavlja surface weighted mean, surface area mean diameter ili Sauterov promjer, dok D[4,3] predstavlja volume weighted mean ili mass moment mean diameter (Malvern Instruments Ltd., 2007). Gledajući parametre d(0,5) i D(4,3) može se zaključiti da najveću veličinu čestica ima uzorak M60, čije vrijednosti iznose 186,04 i 80,88 µm. Uzorak K70 pokazuje najmanju veličinu čestica uzorka gledajući parametre d(0,5) i D(4,3) te njegove vrijednosti iznose 148,12 i 174,30 µm. Nadalje, srednji promjer čestica (d(0,5))

za sve uzorke kreće se u rasponu od 148,121 do 186,039 μm , dok se sauterov promjer kreće između 61,81 i 80,87 μm , što predstavlja relativno uzak raspon veličina, što je bilo i očekivano budući da su svi uzorci mljeveni na istom mlinu pri istim uvjetima mljevenja (vrijeme i rpm).

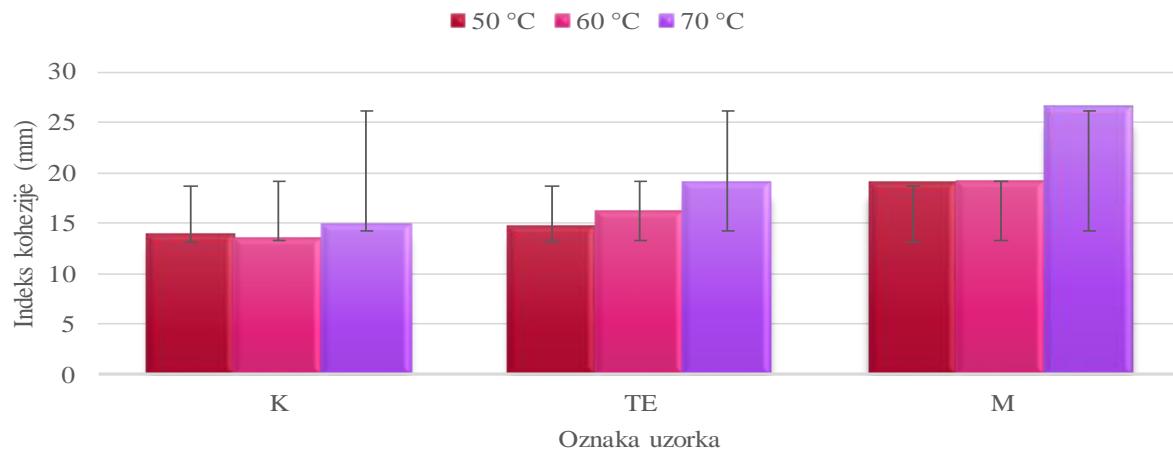
4.2.3.2. Nasipna gustoća

Tablica 9. Dobiveni rezultati nasipne gustoće prahova

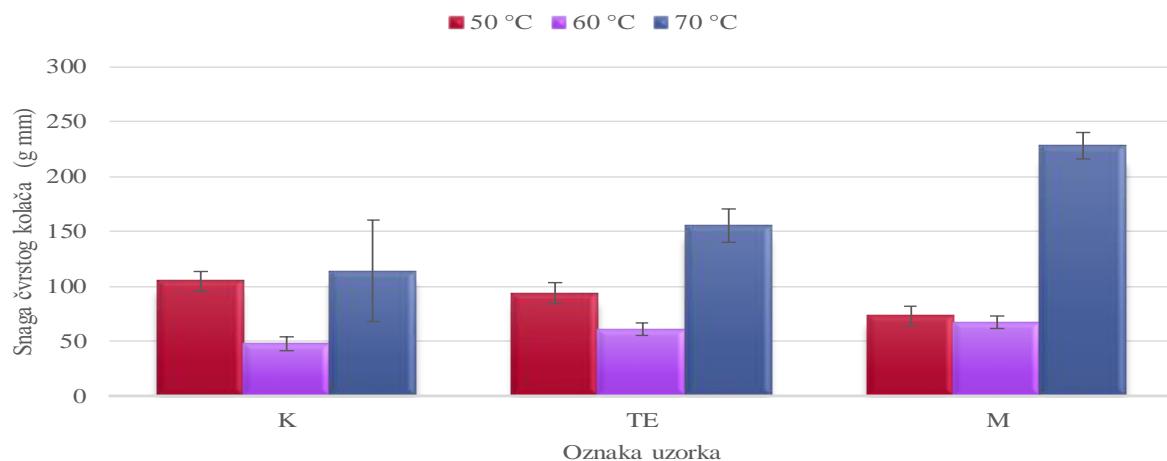
Oznaka uzorka	nasipna gustoća pri 0 udaraca (g mL^{-1})	nasipna gustoća pri 10 udaraca (g mL^{-1})	nasipna gustoća pri 100 udaraca (g mL^{-1})
K50	0,5917	0,6484	0,7396
K60	0,5835	0,6398	0,7150
K70	0,5306	0,5725	0,6906
TE50	0,5544	0,6026	0,7809
TE60	0,5125	0,6062	0,7047
TE70	0,5396	0,5942	0,7295
M50	0,4735	0,5315	0,6331
M60	0,5356	0,5787	0,6713
M70	0,5515	0,5760	0,6894

Nasipna gustoća predstavlja omjer mase granuliranog materijala i volumena kojeg taj materijal zauzima nakon stavljanja u mjerni cilindar. Ova gustoća ovisi o brojnim činjenicama, kao što su npr. oblik i veličina čestica, površina čestica, prethodni proces obrade (npr. uvjeti sušenja kod dehidratiranih namirnica), metoda određivanja (Lelas, 2006). Dobivene vrijednosti za slobodnu nasipnu gustoću i nasipne gustoće nakon 10 i 100 vibracija prikazane su u tablici 9. Slobodna nasipna gustoća kreće se u rasponu od 0,47 do 0,59 g mL^{-1} , dok se nasipna gustoća očitana nakon 10 vibracija kreće u rasponu od 0,53 do 0,65 g mL^{-1} . Očitana nasipna gustoća nakon 100 vibracija kreće se u iznosu od 0,63 do 0,78 g mL^{-1} . Kao što je vidljivo iz tablice vrijednosti nasipne gustoće rastu s porastom brojem vibracija kojima je izložena menzura s prahom. Što se tiče temperature sušenja i dodataka upotrijebljenih u ovom radu, oni nisu imali utjecaja na nasipne gustoće kakao prahova.

4.2.3.3. Svojstva tečenja određena reometarskom metodom



Slika 12. Grafički prikaz rezultata za indeks kohezije (K-kontrola, TE- tekući ekstrakt, M-mikroinkapsulirani ekstrakt)



Slika 13. Grafički prikaz rezultata za test stvaranja čvrstog kolača (K-kontrola, TE- tekući ekstrakt, M-mikroinkapsulirani ekstrakt)

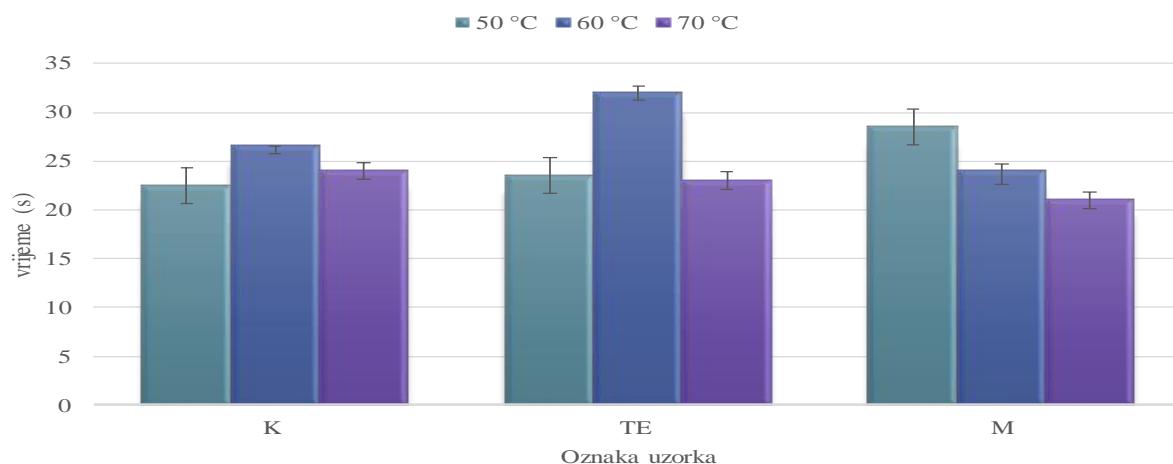
Tečenje je važno svojstvo praškastog materijala zbog utjecaja na kompresiju, pakiranje, formulaciju, miješanje i transport (Knowlton i sur., 1994). Kombinacija fizikalno-kemijskih svojstava praha, kao što su gustoća praha, veličina i oblik čestica, struktura i karakteristike površine praha, te sadržaj vlage, bjelančevina i masnoća utječu na svojstva tečenja praha (Kim i sur., 2005; Liu i sur., 2008). Dobiveni rezultati mjerjenja svojstva tečenja testom kohezivnosti

prikazani su na slici 12 i izraženi su kao indeksi kohezije na temelju kojih je provedena karakterizacija prahova pomoću tablice 4 u poglavlju Eksperimentalni dio. Iz rezultata se može zaključiti da su uzorci K50 i K70 karakterizirani kao kohezivni uzorci, jer su njihovi indeksi kohezije iznosili 14,00 i 14,92. Uzorak K60 ima indeks kohezije 13,47 što ga karakterizira kao prah sa svojstvom laganog tečenja, ali je pri gornjoj granici s kohezivnošću. Uzorak TE50, koji spada u skupinu uzoraka koji su sadržavali tekući ekstrakt lavande, prikazuje svojstvo kohezivnosti ($CI=14,74$), dok je uzorak TE60 vrlo kohezivan prah s indeksom kohezije 16,10. Uzorak TE70 je izrazito kohezivan prah, jer indeks kohezije iznosi 19,10. Uzorci koji su sadržavali mikroinkapsulirani ekstrakt lavande karakterizirani su kao izrazito kohezivni prahovi jer su se indeksi kohezije kretali u rasponu od 19,10 do 26,57. Belščak i sur. (2011) su okarakterizirali kakao prahove kao izrazito kohezivne prahove, što se djelomično podudara s rezultatima dobivenim u ovom radu. Upotrijebljene temperature sušenja nisu imale utjecaja na kohezivnost prahova, dok su korišteni dodaci imali utjecaja na kohezivnost prahova, jer njihovim dodatkom došlo je do povećanja indeksa kohezije.

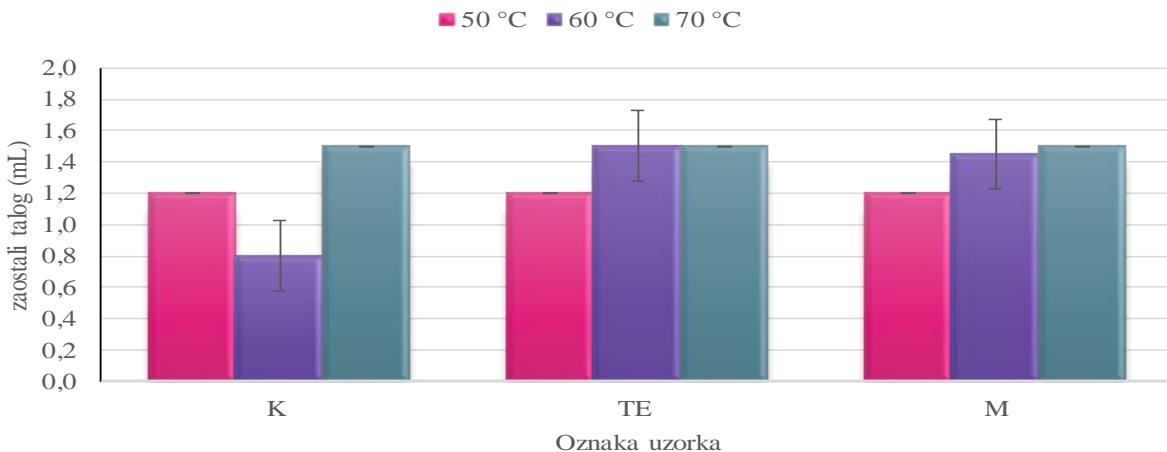
Tendencija praha za stvaranje čvrstog kolača jest nepoželjan fenomen u kojem se prahovi transformiraju u ljepljivi, nepoželjan materijal, što rezultira gubitkom funkcionalnosti i smanjenom kvalitetom praha (Aguilera i sur., 1995). Prahovi koji su stvorili čvrsti kolač mogu rezultirati različitim mješavinama koje mogu biti u rasponu od malih agregata koji se lako mogu slomiti do tvrdih agregata za čije je lomljenje potreban čekić (Barbosa-Canovas i sur., 2005). Svojstva prahova za stvaranjem kolača važno je znati jer će prahovi biti skladišteni u spremnicima ili silosima ili biti transportirani tijekom proizvodnog procesa (Benković i Bauman, 2009). Prosječna snaga stvaranja čvrstog kolača prikazana je na slici 13. Iz dobivenih rezultata odmah je vidljivo da uzorci sušeni pri 70°C pokazuju više vrijednosti prosječne čvrstoće kolača nego uzorci sušeni pri ostalim temperaturama. Dobivene vrijednosti za uzorke sušene pri 70°C iznose: kontrola - 113,72 (g mm), tekući ekstrakt - 155,36 (g mm) i mikroinkapsulirani ekstrakt - 227,94 (g mm). Sljedeći po redu su uzorci sušeni pri 50°C , čije vrijednosti iznose za kontrolu 104,49 (g mm), tekući ekstrakt 93,41 (g mm) i za mikroinkapsulirani ekstrakt 72,90 (g mm). Uzorci sušeni pri 60°C imaju najniže vrijednosti prosječne čvrstoće kolača: kontrola 47,43 (g mm), tekući ekstrakt 60,33 (g mm) i za mikroinkapsulirani ekstrakt 67,01 (g mm). Ono što se iz dobivenih rezultata može primjetiti da temperatura nije imala utjecaja na vrijednosti prosječne čvrstoće kolača, dok su korišteni dodaci imali utjecaja. Budući da se u kakao praškastu mješavinu dodao

čisti, neviskozni voden ekstrakt lavande, koji je „razrijedio“ nastalu mješavinu, tako je došlo do pada čvrstoće nastalog kolača. S druge strane dodavanjem želatine sadržane u mikrokapsulama dovelo je do povećanja vrijednosti čvrstoće kolača, upravo zbog toga što se želatina koristi kao vezivno sredstvo, koja djeluje kao adheziv zbog visoke viskoznosti, koju ima njegova vodena otopina (Sun i sur., 2008), i time osigurava kohezivnost bitnu za vezanje čvrstih čestica (Barbosa-Canovas i sur., 2005).

4.2.3.4. Rekonstitucijska svojstva



Slika 14. Grafički prikaz rezultata za disperzibilnost (K-kontrola, TE- tekući ekstrakt, M- mikroinkapsulirani ekstrakt)



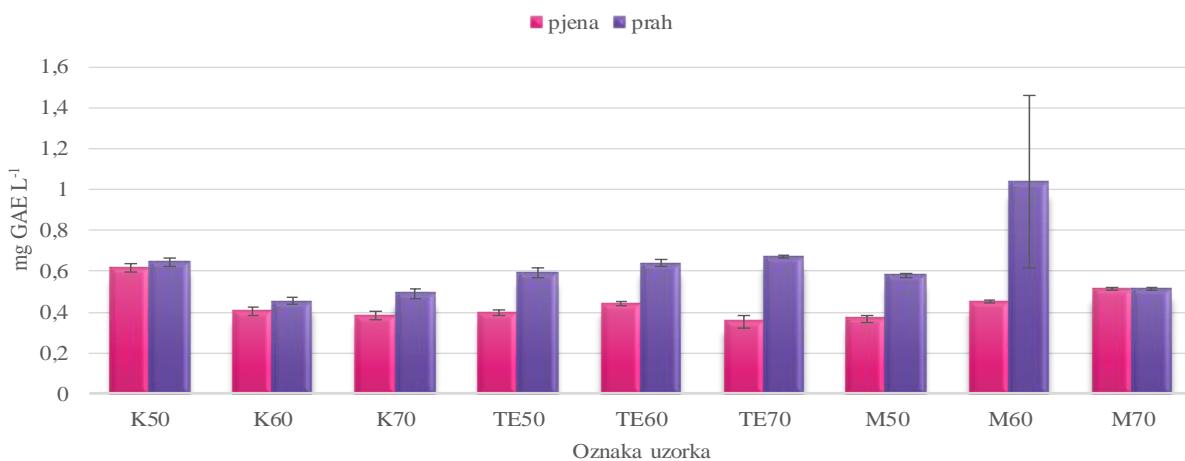
Slika 15. Grafički prikaz rezultata za topljivost (K-kontrola, TE- tekući ekstrakt, M- mikroinkapsulirani ekstrakt)

Disperzibilnost je svojstvo praha da se u potpunosti rasprši u određenoj količini vode pri određenoj temperaturi (Fang i sur., 2007). Dobiveni rezultati prikazani su na slici 14. Vremena disperzibilnosti za kakao praškaste mješavine kretale su se u rasponu od 21 s do 32 s. Ono što je vidljivo iz slike je da uzorku TE60 potrebno je najduže vrijeme (32 s) da se u potpunosti rasprši u vodi. Zatim slijedi uzorak M50 s vremenom od 28,5 s, nakon toga uzorak K60 s vremenom 26,5 s. Padajućim slijedom idu K70 i M60 s istim vremenom (24 s), TE50 (23,5 s), TE70 (23 s), K50 (22,5 s). Najmanje vrijeme potrebno je uzorku M70 za potpuno raspršivanje u vodi (21 s). Korištene temperature sušenja i dodaci nisu imali utjecaja na disperzibilnost kakao prahova.

U ovome radu topljivost prikazana je kao indeks topljivosti, odnosno kao ml zaostalog taloga u Falcon kivet. Što je manji volumen zaostalog taloga to znači da prah pokazuje bolju topljivost. Topljivost je važan pokazatelj sposobnosti prahova da ostanu homogeno pomiješani s vodom, tj. čini stabilnost smjese koju čine čestice otopljene u tekućini (Franco i sur., 2016). Dobiveni rezultati prikazani su na slici 15 te se može vidjeti da se volumen taloga zaostalog u kiveti kretao u rasponu od 0,8 do 1,5 mL. Najmanji indeks topljivosti izmjerен je kod uzorka K60 (0,8 mL). U rastućem slijedu kreću se uzorci K50 i M50 s indeksom topljivosti 1,2, mL. Zatim slijedi uzorak M60 s indeksom topljivosti 1,45 mL. Bez razlike najveće indekse topljivosti imaju uzorci TE60, TE70, K70 i M70 (1,5 mL). Temperature sušenja imale su utjecaja na topljivost kakao praškastih mješavina, jer povećanjem temperature sušenja povećala se topljivost kakao prahova. S druge strane, korišteni ekstrakti od lavande nisu imali utjecaja na topljivost proizvoda.

4.3. REZULTATI ODREĐIVANJA KEMIJSKIH SVOJSTAVA PJENE I PRAHOVA

4.3.1. Rezultati određivanja udjela ukupnih polifenola Folin-Ciocalteau metodom

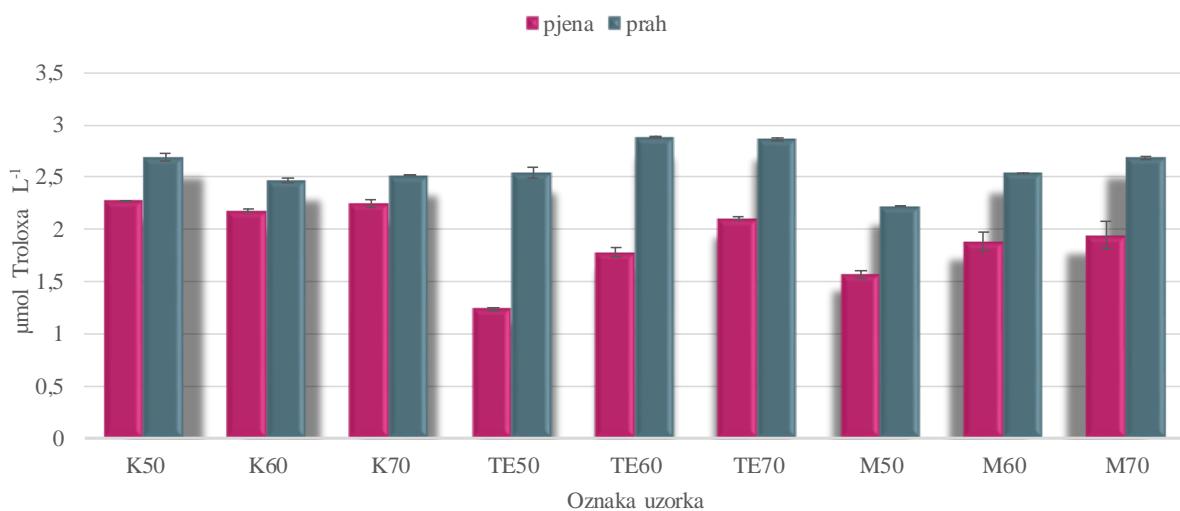


Slika 16. Udjel ukupnih polifenola (mg GAE L^{-1}) u pjeni i prahu osušenom na T pri 50, 60 i 70 °C

Udjel ukupnih polifenola u ovom radu određen je Folin-Ciocalteau metodom. Prijašnja istraživanja pokazuju da se raspon udjela ukupnih polifenola u lavandi kreće od $5,4 \pm 0,2$ do $50,6 \pm 3,16$ mg GAE/ g (Miliauskas i sur., 2004; Spiridon i sur., 2011). Dobivene rezultate udjela ukupnih polifenola (mg GAE L^{-1}) u pjeni i prahu osušenom na temperaturama pri 50, 60 i 70 °C prikazuje slika 16. Tako je najveći udjel polifenola za prahove zabilježen kod uzorka M60 ($1,40 \text{ mg GAE L}^{-1}$), a u padajućem nizu slijede uzorci TE70 ($0,67 \text{ mg GAE L}^{-1}$), K50 ($0,65 \text{ mg GAE L}^{-1}$), TE60 ($0,64 \text{ mg GAE L}^{-1}$), TE50 ($0,59 \text{ mg GAE L}^{-1}$), M50 ($0,58 \text{ mg GAE L}^{-1}$), M70 ($0,52 \text{ mg GAE L}^{-1}$), K70 ($0,49 \text{ mg GAE L}^{-1}$) i na kraju najmanji udjel polifenola ima K60 ($0,45 \text{ mg GAE L}^{-1}$). Kod pjene najveći udjel polifenola zabilježen je kod K50 ($0,62 \text{ mg GAE L}^{-1}$), zatim slijede M70 ($0,51 \text{ mg GAE L}^{-1}$), M60 ($0,45 \text{ mg GAE L}^{-1}$), TE60 ($0,44 \text{ mg GAE L}^{-1}$), K60 ($0,41 \text{ mg GAE L}^{-1}$), TE50 ($0,40 \text{ mg GAE L}^{-1}$), K70 ($0,39 \text{ mg GAE L}^{-1}$), M50 ($0,37 \text{ mg GAE L}^{-1}$), a najmanji udjel polifenola utvrđen je kod TE70 ($0,35 \text{ mg GAE L}^{-1}$). Usporedbom dobivenih vrijednosti vidljivo je da praškaste mješavine sadržavaju veći udjel polifenolnih spojeva nego pjene. Takav rezultat se poklapa s rezultatima dobivenim u istraživanju Lobo i suradnika (2017) koji su proizvodili prah od manga sušenjem u pjeni. Prema njima povećana količina ukupnog polifenolnog sadržaja u suhim uzorcima, u odnosu na pjene, vjerojatno je posljedica toplinske obrade, koja najvjerojatnije olakšava ekstrakciju polifenolnih spojeva koji su povezani s matricom hrane. Iste rezultate su

dobili autori Wojdyło i sur. (2014) koji su ispitivali utjecaj konvencionalnog i vakuumskog sušenja na višnjama. Oni smatraju da to ponašanje može biti posljedica činjenice da je veliki postotak polifenolnih spojeva vezan za stanične strukture, a tretmani sušenja oslobođaju vezane fitokemikalije iz materijala kako bi ih učinili dostupnijima u ekstrakciji. Chism i Haard (1996) navode da voće i povrće obično imaju visok sadržaj polifenolnih spojeva u svojim vanjskim dijelovima, budući da su polifenoli metabolički međuproizvodi i obično se nakupljaju u vakuolama. U kakav mogu se identificirati tri skupine polifenola: katehini, koji čine oko 37 % sadržaja polifenola, antocijanidini (oko 4 %) i proantocijanidini (oko 58 %). Od katehina, (-) - epikatehin najviše je prisutan (do 35 %), dok su (+) - katehin, (+) - galokatehin i (-) epigalokatehin prisutni u manjim količinama (Wollgast i Anklam, 2000). Niti temperature sušenja niti dodaci nisu imali utjecaja na udjel ukupnih polifenola pjena i prahova.

4.3.2. Rezultati određivanja antioksidacijskog kapaciteta utvrđenog DPPH metodom

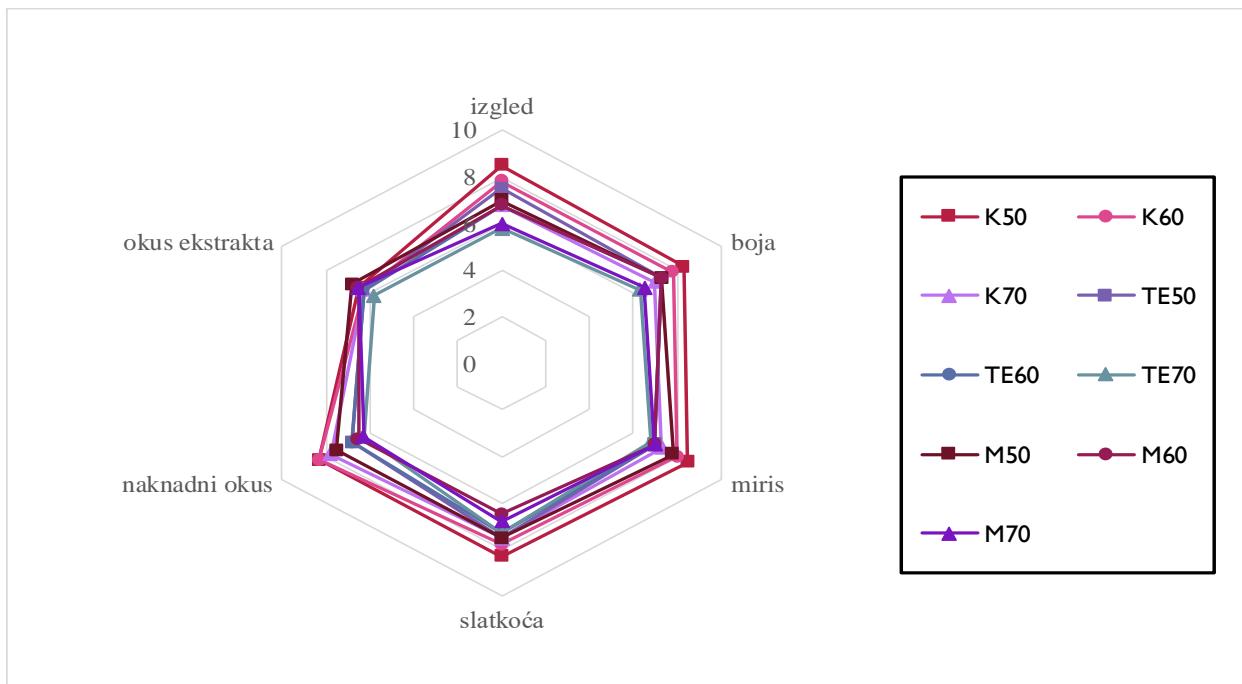


Slika 17. Antioksidacijski kapacitet određen DPPH metodom ($\mu\text{mol Troloxa L}^{-1}$) u pjeni i prahu osušenom na T pri 50, 60 i 70 °C

Antioksidacijski kapacitet pjene i praškastih mješavina u ovom radu određen je DPPH metodom ($\mu\text{mol Troloxa L}^{-1}$), određivanjem koja se temelji detekciji potencijalnog antioksidanta za prijenos jednog elektrona kako bi se smanjio slobodni radikal DPPH te su dobiveni rezultati prikazani su na slici 17. Najveći antioksidacijski kapacitet za prahove utvrđen je kod TE60 ($2,88 \mu\text{mol Troloxa L}^{-1}$), zatim slijede TE70 ($2,86 \mu\text{mol Troloxa L}^{-1}$), K50 ($2,69 \mu\text{mol Troloxa L}^{-1}$), M70 ($2,68 \mu\text{mol Troloxa L}^{-1}$).

Troloxa L⁻¹), TE50 (2,54 µmol Troloxa L⁻¹), M60 (2,54 µmol Troloxa L⁻¹), K70 (2,52 µmol Troloxa L⁻¹), K60 (2,47 µmol Troloxa L⁻¹) i na kraju najmanji antioksidacijski kapacitet ima M50 (2,22 µmol Troloxa L⁻¹). Što se tiče pjene najveći antioksidacijski kapacitet izmjerен je kod K50 (2,27 µmol Troloxa L⁻¹), zatim u padajućem nizu slijede K70 (2,25 µmol Troloxa L⁻¹), K60 (2,18 µmol Troloxa L⁻¹), TE70 (2,10 µmol Troloxa L⁻¹), M70 (1,94 µmol Troloxa L⁻¹), M60 (1,88 µmol Troloxa L⁻¹), TE60 (1,78 µmol Troloxa L⁻¹), M50 (1,57 µmol Troloxa L⁻¹) i najmanji antioksidacijski kapacitet ima TE50 (1,24 µmol Troloxa L⁻¹). Antioksidacijski kapacitet određen DPPH metodom pokazuje sličan trend kao udjel ukupnih polifenola, odnosno antioksidacijski kapacitet je nakon sušenja veći nego onaj izmjerjen u pjeni. Veći antioksidacijski kapacitet nakon sušenja dobili su i Lobo i suradnici (2017) koji tu pojavu objašnjavaju time da je postupak sušenja u pjeni metoda koja se koristi za smanjenje izloženosti visokim temperaturama i dugim vremenima toplinske obrade, što može objasniti visoki kapacitet antioksidansa u osušenim uzorcima. Temperature sušenja imale su utjecaj na antioksidacijski kapacitet pjene, jer povećanjem temperature sušenja došlo je do smanjenja antioksidacijskog kapaciteta pjene, dok na antioksidacijski kapacitet prahova nisu imale utjecaja. Također, upotrijebljeni dodaci nisu imali utjecaja na antioksidacijske kapacitete pjene i prahova.

4.4. REZULTATI ODREĐIVANJA SENZORSKOG SVOJSTVA DOBIVENOG PRAHA



Slika 18. Rezultati senzorske analize dobivenih prahova

Dobiveni prahovi, koji su bili bez dodataka i koji su sadržavali tekući i mikroinkapsulirani ekstrakt lavande, senzorsko su ocijenjeni. Sveukupno za ispitivanje bilo je 9 uzoraka, koji su se osim dodataka međusobno razlikovali i prema temperaturama pri kojima su bili sušeni: 50, 60 i 70 °C. Uzorcima su ocjenjivana sljedeća senzorska svojstva: izgled, boja, miris, slatkoća, naknadni okus i biljni okus. Navedena senzorska svojstva ocjenjivana su hedonističkom skalom, gdje se uz svaki parametar dodjeljivala ocjena od 1 do 9 (1- najmanje sviđanje, 9- najveće sviđanje) na ocjenjivačkim listićima. Ocjene senzorske procjene korištene su za prikaz ukupne srednje ocjene za svako senzorsko svojstvo kakao praškastih mješavina obogaćenog tekućim i mikroinkapsuliranim ekstraktima lavande prikazane na slici 18 u obliku „paukove mreže“ , pri čemu se procijenjeni intenzitet svakog od ocijenjenih senzorskih svojstava povećava s povećanom udaljenosti od centralne točke (Lawless i Heymann, 2010).

Gledajući ocjene za izgled uzorak K50 dobio je najveću ocjenu (8,50), dok je uzorak TE70 dobio najmanju ocjenu (5,8). Kod ocjenjivanja boje najveću ocjenu dobio je uzorak K50, dok je najmanju ocjenu dobio TE70 (6,3). Za slatkoću napravljenog kakao napitka najbolju ocjenu dobio je uzorak

K50 (8,3), dok je najmanju ocjenu dobio M60 (6,5). Najbolje prihvaćeni naknadni okus imali su uzorci K50 i K60 s ocjenom 8,3, dok su najmanje prihvaćeni uzorci TE70 i M70 s ocjenom 6,3. Što se tiče biljnog okusa u kakao napitcima najbolju ocjenu dobio je uzorak M50 (6,8), a najmanju ocjenu dobio je uzorak TE70 (5,8). Uspoređujući kakao prahove s dodacima, može se zaključiti da nema pretjerane razlike u prihvaćenosti između dodanog tekućeg ekstrakta i mikroinkapsuliranog ekstrakta lavande. Prahovi koji sadrže bilo tekuće bilo mikroinkapsulirane ekstrakte i sušeni su na najvišoj temperaturi (70°C) imali su najmanje rezultate senzorske analize, odnosno najmanje su prihvaćeni od strane panelista, dok su najbolje prihvaćeni kakao prahovi koji sadrže bilo tekuće bilo mikroinkapsulirane ekstrakte, ali su sušeni na najmanjoj temperaturi (50°C).

4.5. STATISTIČKA ANALIZA

Vrste dodataka korištene u ovom radu su voden i mikroinkapsulirani ekstrakt lavande, koji su dodavani u napravljenje pjenaste kakao mješavine te je sve skupa sušeno pri temperaturama od 50, 60 i 70 °C. Iz statističke analize temeljem Spearmanovih koeficijenata (tablica 10) vrste dodatka su imale utjecaja na određene fizikalne, kemijske parametre te na senzoriku gotovog proizvoda. Vrsta dodataka imala je značajan utjecaj na d(0,1), D[3,2] parametre veličine čestica te su obje vrste dodataka povećale veličine čestica s obzirom na kontrolu. Indeksi kohezije su povećani dodatkom obje vrste ekstrakata te su takvi prahovi okarakterizirani kao vrlo i izrazito kohezivni prahovi, za razliku od kontrole, čiji su prahovi kohezivni. Viši Spearmanov koeficijent za indeks kohezije jest takav vjerojatno zbog želatine koja je upotrijebljena prilikom izrade mikrokapsula. Što se tiče kemijskog dijela analize, vrste dodataka imale su negativan utjecaj na antioksidacijski kapacitet pjene određen DPPH metodom. To se može objasniti dodatkom želatine prilikom proizvodnje mikrokapsula, što je dovelo do „razrjeđenja“ otopine, odnosno do smanjenja antioksidacijskog kapaciteta. Kod senzorske analize dodaci su imali utjecaja na slatkoču dobivenih instant kakao prahova te na naknadni okus kakao prahova. Dodani ekstrakti nisu utjecali na prihvatljivost/odbojnost dobivenih prahova, već prihvatljivost proizvoda ovisi o preferencijama potrošača.

Sušenje u pjeni u ovom radu provodilo se pri temperaturama od 50, 60 i 70 °C. Kao što je prikazano u tablici 10, temperatura je imala pozitivan utjecaj na suhu tvar praha. Povećanje korištene temperature dovelo je do povećanja udjela suhe tvari instant kakao prahova. Osim toga temperatura je imala negativan utjecaj na d(0,5) i d(0,9) parametre veličine čestica, gdje je su povećanjem temperature dobivene čestice manjih dimenzija. Kod topljivosti prahova detektiran je značajan utjecaj temperature, gdje se povećanjem temperature sušenja povećala topljivost dobivenih proizvoda. To se objašnjava time da viša temperatura rezultira prahom veće poroznosti, što rezultira većom kontaktom površinom između praha i vode time većom topljivošću (Chun i sur., 2010). Dobiveni rezultati podudaraju se s rezultatima istraživanja Azizpoura i suradnika (2016) koji proizvodili prah od škampa primjenom sušenja pomoću pjene. Njihov zaključak je taj da je do povećanja topljivosti došlo zbog povećanja temperature što je vjerojatno uzrokovalo porast poroznosti uz ujednačenost pora uzorka sušenih na višim temperaturama, u usporedbi s onima sušenim na nižim temperaturama. Kod senzoričke temperaturu imala je negativan

signifikantni utjecaj na izgled i boju dobivenih kakao prahova, što znači da bi se kao dio budućih istraživanja trebalo provesti optimiranje parametara sušenja kako bi se dobili najbolji prahovi u smislu senzorskih svojstava.

Veličina čestica d(0,1) ima negativan signifikantni utjecaj na izgled, miris, slatkoću i naknadni okus kakao-prahova. To potvrđuje tezu Barbose-Canovas i sur. (2005) da veličina čestica ima utjecaja na izgled, prihvatljivost i teksturu proizvoda. Na udjel polifenola ekstrahiranog iz biljnog materijala bitno utječe i veličina čestica uzorka. Tako u ovom radu parametri veličine čestica d(0,5) i d(0,9) i D[4,3] imaju pozitivan signifikantni utjecaj na udjel ukupnih polifenola kakao-praha. Manje veličine čestica povećavaju prinos ekstrakcije, zbog veće površine po jedinici mase praha što rezultira većom dostupnošću analita otapalu upotrebljenom za ekstrakciju. Osim toga, brzina migracije analita kroz pore čvrste matrice također se povećava sa smanjenjem veličine čestica (Luthria, 2008). Parametri d(0,1) i D[3,2] imaju značajan utjecaj na indeks kohezije, odnosno što je veća veličina čestica to se povećava kohezivnost prahova što je suprotno literaturnim navodima. Uobičajeno je da prahovi koji sadrže manje veličine čestica pokazuju veću kohezivnost upravo zbog veće površine i jačih van der Waalsovih sila (Fitzpatrick, 2005). Rezultati dobiveni u ovom radu mogu se pojasniti kompleksnim međudjelovanjem više parametara na indeks kohezije (prisustva ekstrakta, prisustva želatine u mikroinkapsuliranom ekstraktu i sl.), a ne samo veličine čestica kao zasebnog parametra. Osim veličine čestica na kohezivnost imaju utjecaja vлага, temperatura i oblik čestica. Kako bi se bolje ispitala međudjelovanje navedenih faktora, u budućim istraživanjima potrebno je provesti analizu pod elektronskim mikroskopom, koja može otkriti strukturu samih čestica te eventualne razlike u njihovoј poroznosti. Nasipne gustoće nakon 10 i 100 vibracija imaju negativan utjecaj na indeks kohezije, dok nasipna gustoća pri 0 vibraciji nije imala signifikantni utjecaj zbog pogreške prilikom očitavanja slobodnog nasipnog volumena u menzuri u kojoj se prah vrlo često nakon nasipavanja smješta pod određenim kutevima ili se lijepi na stijenke menzure što otežava očitavanje volumena i povećava pogrešku metode. Indeks kohezije ima negativan utjecaj na izgled, slatkoću i naknadni okus prahova, što čini takve prahove manje poželjnim krajnjim potrošačima. Prosječna snaga kolača ima signifikantni utjecaj na disperzibilnost prahova, odnosno povećanjem vrijednosti prosječne snage kolača smanjuje se disperzibilnost dobivenih prahova, što predstavlja logičan zaključak s obzirom na to da je prema literaturnim podacima poznato da prahovi s višom prosječnom čvrstoćom kolača pokazuju i jače privlačne sile među česticama ili slojevima praha te ih je stoga puno teže odvojiti te samim time i

raspršiti u određenom otapalu (Barbosa-Canovas i sur., 2005) Topljivost je svojstvo koje je relevantno za potrošnju gotovih proizvoda jer utječe na percepciju potrošača na svojstvo okusa konačnog proizvoda. U ovom radu topljivost ima negativan utjecaj na izgled, boju i miris dobivenih prahova budući da je tijekom ocjenjivanja kod uzoraka s lošijom topljivosti u čaši bio vidljiv talog netopljenog, što je snizilo ocjene za navedene parametre.

Tablica 10. Spearmanovi korelacijski koeficijenti. Vrijednosti u kurzivu pokazuju signifikantnu ovisnost parametara ($p<0,05$)

Varijabla	Vrsta dodatka	Temperatura (°C)	gustota pjene (g mL ⁻¹)	suha tvar pjene (%)	suha tvar praha (%)	d(0,1) (μm)	d(0,5) (μm)	d(0,9) (μm)	D[3,2] (μm)	D[4,3] (μm)	nasipna gustoća 0 (g mL ⁻¹)	nasipna gustoća 10 (g mL ⁻¹)	nasipna gustoća 100 (g mL ⁻¹)	Cl	MCS	disperzibilnost (s)	topivost (mL)	TPC pjena	TPC prah	DPPH pjena	DPPH prah	izgled	boja	miris	slatkoća	naknadni okus	Okus ekstrakta
Vrsta dodatka	1,00	0,00	-0,53	-0,37	0,26	0,84	0,37	0,32	0,95	0,37	-0,47	-0,58	-0,63	0,90	0,11	0,00	0,22	0,00	0,32	-0,69	-0,05	-0,48	-0,39	-0,50	-0,75	-0,72	0,50
Temperatura (°C)	0,00	1,00	0,42	0,11	0,95	0,21	-0,69	-0,74	0,00	-0,69	-0,16	-0,32	-0,21	0,37	0,47	-0,24	0,76	-0,16	0,37	0,21	-0,80	-0,77	-0,50	-0,51	-0,48	-0,45	
gustota pjene (g/mL)	-0,53	0,42	1,00	0,57	0,22	-0,52	-0,45	-0,45	-0,48	-0,45	0,23	0,13	-0,05	-0,20	0,23	-0,24	0,25	0,48	-0,35	0,83	0,07	0,05	0,09	0,44	0,22	0,39	0,04
stabilnost pjene (%)																											
suha tvar pjene (%)	-0,37	0,11	0,57	1,00	-0,12	-0,45	-0,48	-0,32	-0,38	-0,48	0,07	-0,17	-0,35	-0,25	-0,10	0,13	-0,34	-0,02	-0,63	0,60	-0,68	0,32	0,26	0,75	0,49	0,64	0,28
suha tvar praha (%)	0,26	0,95	0,22	-0,12	1,00	0,42	-0,52	-0,62	0,23	-0,52	-0,20	-0,40	-0,27	0,57	0,50	-0,29	0,79	-0,12	-0,03	0,12	0,25	-0,90	-0,85	-0,69	-0,72	-0,71	-0,36
d(0,1) (μm)	0,84	0,21	-0,52	-0,45	0,42	1,00	0,37	0,33	0,93	0,37	-0,55	-0,55	-0,52	0,87	0,20	-0,02	0,44	-0,23	0,62	-0,48	0,13	-0,70	-0,57	-0,70	-0,83	-0,81	0,19
d(0,5) (μm)	0,37	-0,69	-0,45	-0,48	-0,52	0,37	1,00	0,97	0,50	1,00	0,08	0,22	0,07	0,13	-0,22	-0,07	-0,31	0,35	0,77	-0,37	0,17	0,31	0,43	-0,02	-0,11	-0,09	0,45
d(0,9) (μm)	0,32	-0,74	-0,45	-0,32	-0,62	0,33	0,97	1,00	0,47	0,97	0,02	0,22	-0,02	0,07	-0,37	0,10	-0,43	0,27	0,72	-0,32	0,03	0,39	0,53	0,12	-0,01	0,05	0,49
D[3,2] (μm)	0,95	0,00	-0,48	-0,38	0,23	0,93	0,50	0,47	1,00	0,50	-0,50	-0,53	-0,62	0,90	0,13	-0,03	0,28	0,00	0,55	-0,55	0,05	-0,51	-0,37	-0,50	-0,76	-0,71	0,50
D[4,3] (μm)	0,37	-0,69	-0,45	-0,48	-0,52	0,37	1,00	0,97	0,50	1,00	0,08	0,22	0,07	0,13	-0,22	-0,07	-0,31	0,35	0,77	-0,37	0,17	0,31	0,43	-0,02	-0,11	-0,09	0,45
nasipna gustoća 0 (g mL ⁻¹)	-0,47	-0,16	0,23	0,07	-0,20	-0,55	0,08	0,02	-0,50	0,08	1,00	0,70	0,70	-0,55	0,12	-0,63	-0,46	0,47	-0,05	0,45	0,15	0,47	0,40	0,29	0,45	0,26	-0,14
nasipna gustoća 10 (g mL ⁻¹)	-0,58	-0,32	0,13	-0,17	-0,40	-0,55	0,22	0,22	-0,53	0,22	0,70	1,00	0,75	-0,70	-0,37	-0,08	-0,38	0,45	0,18	0,30	0,47	0,53	0,63	0,24	0,44	0,37	-0,33
nasipna gustoća 100 (g mL ⁻¹)	-0,63	-0,21	-0,05	-0,35	-0,27	-0,52	0,07	-0,02	-0,62	0,07	0,70	0,75	1,00	-0,72	0,08	-0,35	-0,22	0,03	0,12	0,20	0,47	0,36	0,24	-0,01	0,49	0,20	-0,60
Cl	0,90	0,37	-0,20	-0,25	0,57	0,87	0,13	0,07	0,90	0,13	-0,55	-0,70	-0,72	1,00	0,37	-0,13	0,57	0,00	0,30	-0,38	0,07	-0,75	-0,64	-0,57	-0,86	-0,79	0,40
MCS	0,11	0,47	0,23	-0,10	0,50	0,20	-0,22	-0,37	0,13	-0,22	0,12	-0,37	0,08	0,37	1,00	-0,80	0,55	-0,07	0,05	0,27	0,28	-0,51	-0,68	-0,32	-0,19	-0,45	-0,04
disperzibilnost (s)	0,00	-0,24	-0,24	0,13	-0,29	-0,02	-0,07	0,10	-0,03	-0,07	-0,63	-0,08	-0,35	-0,13	-0,80	1,00	-0,17	-0,33	-0,18	-0,37	-0,33	0,17	0,28	0,16	0,06	0,32	-0,02
topivost(mL)	0,22	0,76	0,25	-0,34	0,79	0,44	-0,31	-0,43	0,28	-0,31	-0,46	-0,38	-0,22	0,57	0,55	-0,17	1,00	-0,09	0,20	0,05	0,55	-0,87	-0,80	-0,67	-0,66	-0,64	-0,29
TPC pjena	0,00	-0,16	0,48	-0,02	-0,12	-0,23	0,35	0,27	0,00	0,35	0,47	0,45	0,03	0,00	-0,07	-0,33	-0,09	1,00	0,13	0,25	0,28	0,29	0,46	0,29	-0,04	0,11	0,44
TPC prah	0,32	-0,16	-0,35	-0,63	-0,03	0,62	0,77	0,72	0,55	0,77	-0,05	0,18	0,12	0,30	0,05	-0,18	0,20	0,13	1,00	-0,15	0,55	-0,22	-0,03	-0,44	-0,41	-0,44	0,02
DPPH pjena	-0,69	0,37	0,83	0,60	0,12	-0,48	-0,37	-0,32	-0,55	-0,37	0,45	0,30	0,20	-0,38	0,27	-0,37	0,05	0,25	-0,15	1,00	0,07	0,12	0,12	0,44	0,40	0,43	-0,15
DPPH prah	-0,05	0,21	0,07	-0,68	0,25	0,13	0,17	0,03	0,05	0,17	0,15	0,47	0,47	0,07	0,28	-0,33	0,55	0,28	0,55	0,07	1,00	-0,36	-0,22	-0,50	-0,28	-0,43	-0,40
izgled	-0,48	-0,80	0,05	0,32	-0,90	-0,70	0,31	0,39	-0,51	0,31	0,47	0,53	0,36	-0,75	-0,51	0,17	-0,87	0,29	-0,22	0,12	-0,36	1,00	0,93	0,82	0,82	0,85	0,28
boja	-0,39	-0,77	0,09	0,26	-0,85	-0,57	0,43	0,53	-0,37	0,43	0,40	0,63	0,24	-0,64	-0,68	0,28	-0,80	0,46	-0,03	0,12	-0,22	0,93	1,00	0,77	0,64	0,78	0,33
miris	-0,50	-0,50	0,44	0,75	-0,69	-0,70	-0,02	0,12	-0,50	-0,02	0,29	0,24	-0,01	-0,57	-0,32	0,16	-0,67	0,29	-0,44	0,44	-0,50	0,82	0,77	1,00	0,80	0,92	0,45
slatkoća	-0,75	-0,51	0,22	0,49	-0,72	-0,83	-0,11	-0,01	-0,76	-0,11	0,45	0,44	0,49	-0,86	-0,19	0,06	-0,66	-0,04	-0,41	0,40	-0,28	0,82	0,64	0,80	1,00	0,89	-0,02
naknadni okus	-0,72	-0,48	0,39	0,64	-0,71	-0,81	-0,09	0,05	-0,71	-0,09	0,26	0,37	0,20	-0,79	-0,45	0,32	-0,64	0,11	-0,44	0,43	-0,43	0,85	0,78	0,92	0,89	1,00	0,13
Okus ekstrakta	0,50	-0,45	0,04	0,28	-0,36	0,19	0,45	0,49	0,50	0,45	-0,14	-0,33	-0,60	0,40	-0,04	-0,02	-0,29	0,44	0,02	-0,15	0,28	0,33	0,45	-0,02	0,13	1,00	

5. ZAKLJUČCI

Provedbom eksperimenata i analize rezultata doneseni su sljedeći zaključci:

1. Dobiveni rezultati omjera udjela vlage aproksimirani su s odabranim modelima sušenja u tankom sloju te dobivene vrijednosti najbolje aproksimira Page model sušenja s koeficijentima determinacije u rasponu od 0,9797 do 0,9974.
2. Povećanjem temperature povećala se i brzina sušenja. Korišteni dodaci također su imali utjecaja, te njihovim dodatkom u kakao mješavinu došlo je do povećanja brzine sušenja za razliku od kontrole.
3. Primjenom više temperature sušenja došlo je do povećanja udjela suhe tvari praha. Dodani ekstrakti od lavande nisu imali signifikantnih utjecaja na vlagu kakao prahova dobivenih sušenjem u pjeni.
4. Dodatak ekstrakata lavande u kakao prahove dovelo je do povećanja vrijednosti indeksa kohezije, odnosno takvi prahovi su opisani kao vrlo i izrazito kohezivni prahovi, za razliku od kakao praha bez dodataka koji je okarakteriziran kao kohezivan prah. S druge strane, temperatura nije imala signifikantni utjecaj na indekse kohezije.
5. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da uzorci sušeni na 70 °C pokazuju više vrijednosti prosječne čvrstoće kolača nego uzorci sušeni na ostalim temperaturama.
6. Prema dobivenim rezultatima pokazalo se da najbolja rekonstitucijska svojstva imaju prahovi sušeni pri temperaturi od 50 °C.
7. Dobiveni kakao prahovi nakon sušenja imali su veći udjel ukupnih polifenola i veći antioksidacijski kapacitet nego pripravljene pjene prije sušenja.
8. Najbolje prihvaćeni kakao prahovi od strane panelista su uzorci sušeni pri temperaturi od 50 °C, dok su uzorci sušeni pri 70 °C najmanje prihvaćeni. Dodani tekući ekstrakt i mikroinkapsulirani ekstrakt u kakao prahove ne utječu na prihvaćenosti/odbojnosti proizvoda, već prihvaćenost ovisi o preferencijama potrošača.

6. LITERATURA

- Aguilera, J. M., Valle, J. M., Karel, M. (1995) Review: caking phenomena in food powders. *Trends Food Sci. Tech.* **6**, 149-154.
- Akpınar, EK. (2010) Drying of mint leaves in a solar dryer and under open sun: modelling, performance analyses. *Energ Convers Manage.* **51**, 2407–2418.
- Ambekar, S. A., Gokhale, S.V., Lele, S.S. (2013) Process Optimization for Foam Mat-Tray Drying of *Passiflora edulis* Flavicarpa Pulp and Characterization of the Dried Powder. *Int. J. Food. Eng.* **9**, 433–443.
- Anonymous 1 (2018) < <https://store.sanesolution.com/products/natural-cacao-powder-wff>>. Pristupljeno 27. kolovoza 2018.
- Anonymous 2 (2016) < <http://mojkontakt.com/blog/2016/03/21/kako-da-gajite-lavandu/>> Pristupljeno 27. kolovoza 2018.
- Anonymous 3 (2015) Enciklopedija lekovitih bilja i recepti [online] <<http://www.onlineknjige.com/wp-content/uploads/2015/06/Enciklopedija-ljekovitih-bilja-i-recepata.pdf>>. Pristupljeno 25. srpnja 2018.
- AOAC (1995) Official methods of analysis, Association of Official Analytical Chemists, 16. izd., Arlington VA, USA.
- Aprotosoaie, A.C., Gille, E., Trifan, A., Luca, V., Miron, A. (2017). Essential oils of *Lavandula* genus: a systematic review of their chemistry. *Phytochem. Rev.* **16**, 1-39.
- Azizpour, M., Mohebbi, M., Khodaparast, M.H.H. (2016) Effects of foam-mat drying temperature on physico-chemical and microstructural properties of shrimp powder. *Innov. Food Sci. Emerg.* **34**, 122–126.
- Baniel, A., Fain, S.A., Popineau, Y. (1997) Foaming properties of egg albumen with a bubbling apparatus compared with whipping. *J. Food Sci.* **62**, 377–381.
- Barbosa-Canovas, G., Ortega-Rivas, E., Juliano, P., Yan, H. (2005) Food powders - physical properties, processing and functionality, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Belščak, A., Benković, M., Komes, D., Bauman, I., Horžić, D., Dujmić, F., Matijašec, M. (2011). Physical properties and bioactive constituents of powdered mixtures and drinks prepared with cocoa and various sweeteners. *J. Agr. Food. Chem.* **58**, 7187–7195.
- Belščak-Cvitanović, A., Komes, D., Benković, M., Karlović, S., Hećimović, I., Ježek, D., Bauman, I. (2012) Innovative formulations of chocolates enriched with plant polyphenols from *Rubus idaeus* L. leaves and characterization of their physical, bioactive and sensory properties. *Food Res. Int.* **48**(2), 820–830.
- Benković, M., Bauman, I. (2009) Flow characteristics of powdered infant formula. *J. Process Energ. Agr.* **13**(1), 67-70.
- Benković, M., Srećec, S., Špoljarić, I., Mršić, G., Bauman, I. (2012) Flow properties of commonly used powders and their mixtures. *Food Bioprocess Technol.* **6**(9), 2525-2537.

Blois, M.S. (1958) Antioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical. *Nature*, **181**, 1199-1200.

Bobinac, I. (2009) Određivanje karakteristika protoka mlijeka u prahu. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet.

Brand-Williams,W., Cuvelier, M.E.,Berset,C. (1995) Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food Sci. Technol.* **28**, 25-30.

Brygidyr, A., Rzepecka, M. and McConnell, M. (1977) Characterization and drying of tomato paste foam by hot air and microwave energy. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* **10**, 313–319.

Chism, G. W., Haard, N. F. (1996) Characteristics of edible plant tissues. U: Food chemistry (Fennema, O. R., ured.), Marcel Dekker, New York, str. 943–1011.

Chun, K.P., Nazimah, S.A.H., Chin, P.T., Mirhosseini, H., Russly, A.R., Gulam, R. (2010) Optimization of drum drying processing parameters for production of jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) powder using response surface methodology. *LWT-Food Sci. Technol.* **43**, 343–349.

Corrêa, P.C., Botelho, F.M., Oliveira, G.H.H., Goneli, A.L.D., Resende, O., Campos, S.C. (2011) Mathematical modeling of the drying process of corn ears. *Acta Sci Agron.* **33**, 575–581.

De Muijnck, L. (2005) Cocoa. U: Encapsulated and Powdered Foods (Onwulata, C., ured.), CRC Press, Boca Raton, USA.

Ding, E. L., Hutfless, S. M., Ding, X., Girotta, S. (2006) Chocolate and prevention of cardiovascular disease: A systematic review. *Nutr. Metab.* **3**, 1–12.

Fang, Y. Selomulya, C., Chen, X. D. (2007) On Measurement of Food Powder Reconstitution Properties. *Dry Technol.* **26(1)**, 3-14.

Fang, Z., Bhandari, B. (2010) Encapsulation of polyphenols – a review. *Trends Food Sci. Technol.* **21**, 510-523.

Fitzpatrick, J.J. (2005) Food powder flowability. U: Encapsulated and powdered foods (Onwulata C., ured.), CRC, Florida, str. 247–258.

Franco, T.S., Perussello, C.A., Ellendersen, L.N., Masson, M.L. (2016) Effects of foam mat drying on physicochemical and microstructural properties of yacon juice powder. *LWT-Food Sci. Technol.* **66**, 503-513.

German, J.B., Phillips, L. (1994) Protein interactions in foams: Protein–gas phase interactions. U: Protein Functionality in Food Systems (Hettiarachchy, N.S., Ziegler, G.R., ured.), Marcel Dekker. Inc, New York,USA, str. 181–208.

Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., Saure, R. (2007) Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Res. Int.* **40**, 1107–1121.

Greer, F., Hudson, R., Ross, R., Graham, T. (2001) Caffeine ingestion decrease glucose disposal during a hyperinsulinemic-euglycemic clamp in sedentary humans. *Diabetes* **50**, 2349-2354.

Hander Lyons, G. (2007) A Taste of Lavender: Delectable Treats with an Exotic Floral Flavour. Blue Sage Press, USA.

Hart, M.R., Graham, R.P., Ginnette, L.F., Morgan, A.I. (1967) Foams for foam-mat drying. *Food Tech.*, **17(1)**, 302-304.

Herceg, Z. (2011) Procesi u prehrambenoj industriji - Prehrambeno-procesno inženjerstvo 1, Plejada, Zagreb, str. 98.

Janjatović, D. (2011) Ispitivanje značajki tečenja sipkih koncentrata juha. Disertacija. Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno – biotehnološki fakultet.

Joo, S., Kies, C., Schnepf, M. (1995) Chocolate and chocolate-like products: impact on copper status of humans. *J. Appl. Nutr.* **47**, 67-77.

Kadam, D.M., Samuel, D.V.K., Pandey, A.K. (2005) Influence of different treatments on dehydrated cauliflower quality. *Int. J. Food Sci. Technol.* **40**, 849–856.

Kadam, D.M., Wilson, R.A., Kaur, S. (2010) Determination of biochemical properties of foam-mat dried mango powder. *Int. J. Food Sci. Technol.* **45**, 1626–1632.

Kadam, D.M., Rai, D.R., Patil, R., Wilson, R.A., Kaur, S., Kumar, R. (2011) Quality of fresh and stored foam mat dried Mandarin powder. *Int. J. Food Sci. Technol.* **46**, 793–799.

Kadam, D.M., Wilson, R.A., Kaur R, Manisha, S. (2012a) Influence of foam mat drying on quality of tomato powder. *Int. J. Food Prop.* **15**, 211–220.

Kadam, D.M., Wilson, R.A., Kaur, V., Chadha, S., Kaushik, P., Kaur, S., Patil, R.T., Rai, D.R. (2012b) Physicochemical and microbial quality evaluation of foam-mat-dried pineapple powder. *Int. J. Food Sci. Technol.* **47**, 1654–1659.

Kim, E.H., Chen, X.D., Pearce, D. (2005) Effect of surface composition on the flowability of industrial spray-dried dairy powders. *Colloids Surf B Biointerfaces.* **46(3)**, 182–187.

Knowlton, T.M., Klinzing, G., Yang, W., Carson, J. (1994) The importance of storage, transfer, and collection. *Chem. Eng. Prog.* **90(4)**, 44–54.

Komes, D. (2008) Tehnologija konditorskih proizvoda. Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo, Zagreb.

Krasaeko, W., Bhatia, S. (2012) Production of Yogurt Powder Using Foam-Mat Drying. *Au. J. T.* **15(3)**, 166-171.

Latif, R. (2013) Health benefits of cocoa. *Curr. Opin. Clin. Nutr.* **16**, 669-674.

Lawless, H. T., Heymann, H. (2010) Sensory evaluation of food: principles and practices, 4.izd., Springer Science & Business Media, London.

Lelas, V. (2006) Prehrambeno – tehnološko inženjerstvo 1; Fizička svojstva hrane, Golden marketing-Tehnička knjiga, Zagreb, str. 114.

Liu, L., Marziano, I., Bentham, A., Litster, J., White, E., Howes, T. (2008) Effect of particle properties on the flowability of ibuprofen powders. *Int. J. Pharm.* **362(1)**, 109–117.

Lobo, F.A., Nascimento, M.A., Domingues, J.R., Falcão, D.Q., Hernández, D., Heredia, F.J., Araújo, K.G. (2017) Foam mat drying of Tommy Atkins mango: Effects of air temperature and concentrations of soy lecithin and carboxymethylcellulose on phenolic composition, mangiferin, and antioxidant capacity. *Food chem.* **221**, 258–266.

Lovrić, T. (2003) Procesi u prehrambenoj industriji- s osnovama prehrambenog inženjerstva, Hinus, Zagreb.

Luthria, D. L. (2008) Influence of experimental conditions on the extraction of phenolic compounds from parsley (*Petroselinum crispum*) flakes using a pressurized liquid extractor. *Food Chem.* **107**, 745–752.

Madureir, I.A., Figueirêdo, R.M.F., Queiroz, A., Silva Filho, E.D. (2011) Drying kinetics of cactus pear pulp. *Rev. Bras. Prod. Agroind.* **13**, 345-354.

Malvern Instruments Ltd. (2007). Mastersizer 2000 user manual. United Kingdom: Malvern Instruments Ltd.

Mihovilović, I. (2005) Proizvodnja i prerada ljekovitog i aromatičnog bilja. Grad Senj, Razvojna agencija Senj d.o.o., Hrvatski zavod za zapošljavanje, Senj. <http://www.ras.hr/Media/Ljekovito_bilje.pdf> Pristupljeno 30. kolovoza 2018.

Miliauskas, G., Venskutonis, P. R., van Beek, T. A. (2004) Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts. *Food Chem.* **85(2)**, 231–237.

Mishra, H.N. (2009) Tomato powder: Technologies developed and ready for commercialization. <http://www.iitkgp.ac.in/tech/>. Pristupljeno 22. srpnja 2018.

Mollet, B., Rowland, I. (2002) Functional foods: At the frontier between food and pharma. *Curr. Opin. Biotech.* **13(5)**, 483–485.

Munin, A., Edwards-Lévy (2011) Encapsulation of Natural Polyphenolic Compounds; a Review. *Pharmaceutics* **3**, 793-829.

Ough, C.S., Amerine, M.A. (1988) Methods Analysis of Musts and Wines. John Wiley and Sons, New York.

Pravilnik o temeljnim zahtjevima za kakao-poizvode, proizvode slične čokoladi, krem-proizvode i bombonske proizvode (1996) *Narodne novine* **90**, Zagreb.

Rios, L.Y., Gonthier, M.P., Remesy, C., Mila, I., Lapierre, C., Lazarus, S.A., Williamson, G., Scalbert, A. (2003) Chocolate intake increases urinary excretion of polyphenol-derived phenolic acids in healthy human subjects. *Am. J. Clin. Nutr.* **77**, 912-918.

Roberts, J.S., Kidd, D.R., Padilla-Zakour, O. (2008) Drying kinetics of grape seeds. *J. Food Eng.* **89**, 460–465.

Sangamithra, A., Sivakumar, V., Swamy, G.J., Kannan, K. (2014) Foam mat drying of food materials: A review. *J. Food Process Pres.* **39**, 3165-3174.

Sankat, C.K., Castaigne, F. (2004) Foaming and drying behaviour of ripe bananas. *LWT – Food Sci. Technol.* **37**, 517–525.

Savić, Lj. (2014) Metode ekstrakcije biljnih materijala: usporedna analiza cirkulatorne ekstrakcije i ekstrakcije primenom superkritičnog ugljen-dioksida, *Lek. Sirov.* **34**, 93 – 103.

Shah, R. B., Tawakkul, M. A., Khan, M. A. (2008). Comparative evaluation of flow for pharmaceutical powders and granules. *AAPS Pharm Sci Tech* **9**(1), 250–258.

Singleton, V.L., Rossi, J.A. (1965) Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdicphosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.* **16**, 144–158.

Shipley, S. (2004) The Lavender Cookbook. Running Press, Philadelphia, USA.

Spence, J. T. (2006) Challenges related to the composition of functional foods. *J. Food Compos. Anal.* **19**, 4–6.

Spiridon, I., Colceru, S., Anghel, N., Teaca, C.A., Bodirlau, R., Armatu, A. (2011) Antioxidant capacity and total phenolic contents of oregano (*Origanum vulgare*), lavender (*Lavandula angustifolia*) and lemon balm (*Melissa officinalis*) from Romania. *Nat. Prod. Res.* **25**(17), 1657–1661.

Sun, J., Huang, Y., Wang, W., Yu, Z., Wang, A., Yuan, K. (2008) Application of gelatin as a binder for the sulfur cathode in lithium–sulfur batteries. *Electrochimic. Acta* **53**(24), 7084–7088.

Takeuchi, T.M., Pereira, C.G., Braga, M.E.M., Maróstica, M.R. Jr., Leal, P.F., Meireles, M. A.A. (2009) Low-pressure solvent extraction (solid–liquid extraction, microwave assisted, and ultrasound assisted) from condimentary plants. U: Extracting bioactive compounds from food products (Meireles, M. A.A., ured.), Crc press, Taylor& Francis group, New York, str. 137–218.

Thuwapanichayanan, R., Prachayawarakorn, S., Soponronnarit, S (2008) Drying characteristics and quality of banana foam mat. *J. Food Eng.* **86**, 573–583.

Townsend, A.A., Nakai, S. (1983) Relationships between hydrophobicity and foaming characteristics of food proteins. *J. Food Sci.* **48**, 588 – 594.

Tura D., Robards K., (2002) Sample handling strategies for the determination of biophenols in food and plants. *J. Chromat. A.* **975**, 71-93.

Vos P., Faas, M.M., Spasojevic, M., Sikkema, J. (2010) Review: Encapsulation for preservation of functionality and targeted delivery of bioactive food components. *Int. Dairy J.* **20**, 292-302.

Wandrey ,C., Bartkowiak, A., Harding, S.E. (2009) Materials for Encapsulation. U: Encapsulation technologies for food active ingredients and food processing (Zuidam N.J., Nedovic, V.A., ured.), Springer, Dordrecht, Nizozemska, str. 31-100.

Wojdylo, A., Figiel, A., Lech, K., Nowicka, P., Oszmiański, J. (2014) Effect of Convective and Vacuum–Microwave Drying on the Bioactive Compounds, Color, and Antioxidant Capacity of Sour Cherries. *Food Bioprocess Technol.* **7**, 829–841.

Wollgast, J., Anklam, E. (2000) Polyphenols in chocolate: is there a contribution to human health? *Food Res. Int.* **33**(6), 449–459.

Xu, B.J., Chang, S.K. (2007) A comparative study on phenolic profiles and antioxidant activities of legumes as affected by extraction solvents. *J. Food Sci.* **72**, 159-166.

Yurtlu, Y.B. (2011) Drying characteristics of bay laurel (*Laurus nobilis* L.) fruits in a convective hot-air dryer. *Afr. J. Biotechnol.* **10**, 9593–9599.

Zhang, Y., Chen, H., Chen, T. (2014) Drying kinetics of RDX under atmospheric pressure and vacuum conditions. *Energ. Convers. Manage.* **80**, 266–275.

Zuzarte, M., Goncalves, M. J., Cavaleiro, C., Cruz, M. T., Benzarti, A., Marongiu, B., Maxia, A., Piras, A., Salgueiroa, L. (2013) Antifungal and anti-inflammatory potential of *Lavandula stoechas* and *Thymus herba-barona* essential oils. *Ind. Crop. Prod.* **44**, 97-103.

Žuškin, E., Pucarin Cvetković, J., Kanceljak Macan, B., Vitale, K., Janev Holcer N., Čivljak M. (2013) Umijeće liječenja: povijesni prikaz. *Soc. Psi.* **41(3)**, 156-163.

IZJAVA O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Ana Maria Buljat