

Ljuske kakaovog ploda i kakaovog zrna - sastav i primjena

Šturlan, Maja

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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/urn:nbn:hr:159:222797>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-31**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Nutricionizam

Maja Šturlan

7820/N

LJUSKE KAKAOVOG PLODA I KAKAOVOG ZRNA –
SASTAV I PRIMJENA

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Kemija i tehnologija uživala

Mentor: Prof. dr. sc. Draženka Komes

Zagreb, 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski studij Nutricionizam

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo

Laboratorij za tehnologiju ugljikohidrata i konditorskih proizvoda

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Nutricionizam

Ljuske kakaovog ploda i kakaovog zrna – sastav i primjena

Maja Šturlan, 7820/N

Sažetak: Generiranje velikih količina nusproizvoda predstavlja značajan problem na globalnoj razini te se valorizaciji istih počela pridavati sve veća pozornost. U industriji prerade ploda kakaovca (*Theobroma cacao* L.), samo 20 % mase ploda se iskorištava, dok ostalih 80 % predstavljaju nusprodukti: ljuska kakaovog ploda, ljuska kakaovog zrna i pulpa. Zahvaljujući bogatom sastavu bioaktivnih komponenta, u kojima dominiraju polifenoli, prehrambena vlakna, metilksantini i mineralne tvari, ali i pektini, nusprodukti kakaovca pokazuju visoki potencijal za daljnje iskorištavanje, osobito u prehrambenoj industriji. Cilj ovog rada je dati kratki pregled istraživanja sastava ljuske kakaovog ploda i kakaovog zrna te potencijalnu primjenu u prehrambenoj, ali i drugim granama industrija.

Ključne riječi: bioaktivne komponente, ljuska kakaovog ploda, ljuska kakaovog zrna, nusproizvodi, valorizacija

Rad sadrži: 26 stranica, 7 slika, 3 tablice, 79 literaturnih navoda, 0 priloga

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Prof. dr. sc. Draženka Komes

Pomoć pri izradi:

Datum obrane: 16. rujna 2021.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

University undergraduate study Nutrition

Department of Food Engineering

Laboratory for Chemistry and Technology of Carbohydrates and Confectionary Products

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Nutrition

Cocoa pod husk and cocoa bean shell – composition and application

Maja Šturlan, 7820/N

Abstract: Generating a massive amount of by-products is a significant issue on a global level and the valorization of the same started to get more and more attention. In the cocoa fruit processing industry (*Theobroma cacao* L.), only 20 % of the fruit mass is used, while the other 80 % are by-products: cocoa pod husk, cocoa bean shell and pulp. Thanks to the rich composition of bioactive components dominated by polyphenols, dietary fiber, methylxanthines and minerals, but also pectins, cocoa by-products have a high potential in further use, especially in the food industry. The aim of this paper is to give a brief overview of researches which study composition of the cocoa pod husk and cocoa bean shell, as well as their potential use in food, and many other industries.

Keywords: bioactive components, by-products, cocoa bean shell, cocoa pod husk, valorization

Thesis contains: 26 pages, 7 figures, 3 tables, 79 references, 0 supplements

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: PhD. Draženka Komes, Full professor

Technical support and assistance:

Defence date: September 16th 2021

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1.1. LJUSKA KAKAOVOG PLODA	3
2.1.2. KAKAOVO ZRNO	4
2.2.1. LJUSKA KAKAOVOG PLODA	4
PEKTINI	5
MINERALNE TVARI	6
ANTIOKSIDANSI.....	6
PREHRAMBENA VLAKNA.....	7
2.2.2. LJUSKA KAKAOVOG ZRNA	7
POLIFENOLNI SASTOJCI	8
METILKSANTINI	8
PREHRAMBENA VLAKNA.....	9
2.3.1. Ljuska kakaovog ploda	10
2.3.2. Ljuska kakaovog zrna.....	12
3. ZAKLJUČAK	19
4. LITERATURA	20

1. UVOD

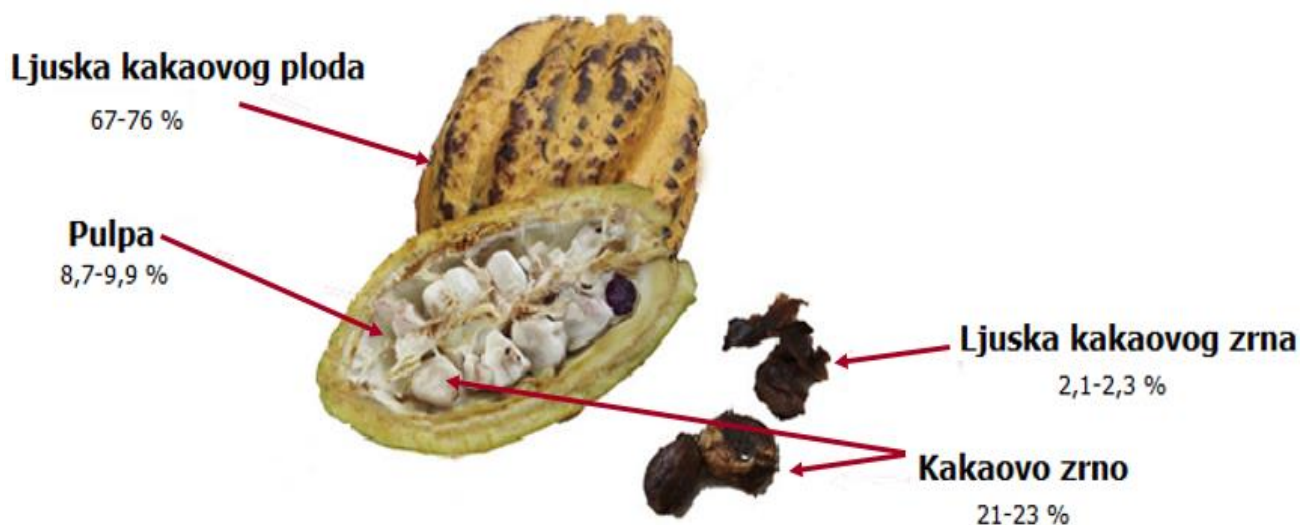
Tijekom procesa proizvodnje čokolade i srodnih kakaovih proizvoda, u kojima je primarna sirovina kakaovo zrno, zaostaju velike količine nusproizvoda. Kakaova zrna se tijekom obrade prvo odvajaju od ljuske i pulpe kakaovog ploda, fermentiraju i suše, a zatim se prije ili nakon prženja uklanja i ljuska samoga zrna za koju je, prema Codex Alimentariusu (Joint FAO/WHO Codex Alimentarius Commission, 2016), maksimalni dopušteni udio u kakaovim proizvodima 5 %. Ljuska kakaovog ploda predstavlja 67 – 76 % mase kakaovog ploda te stoga čini najveći udio otpadnih dijelova (Campos-Vega i sur., 2018). Uz ljusku kakaovog ploda, zaostaje pulpa koja čini oko 10 % ploda te ljuska kakaovog zrna na koju otpada gotovo 20 % mase zrna. Globalna proizvodnja kakaovog zrna u stalnom je porastu; 2015./16. godine iznosila je 3,9 milijuna tona, a 2018./19. godine 4,7 milijuna tona (ICCO, 2021). Pri tome se za svaku tonu suhих kakaovih zrna generira oko 10 tona ljuske kakaovog ploda (Figueira i sur., 1993). Međunarodna organizacija za kakao (International cocoa organization, ICO) 2016. godine procjenila je da količina kakaovog otpada iznosi 700 tisuća tona godišnje (Figueroa i sur., 2019). Tako velike količine nepotpuno i nedovoljno iskorištenog resursa stvaraju dodatne troškove zbog transporta i odlaganja istih, što ujedno stvara probleme u okolišu. Uobičajeno se ti nusproizvodi ostavljaju na plantažama kakaovca kako bi istrunuli što onda uzrokuje razvoj neugodnih mirisa te doprinosi stvaranju bolesti poput crnog truljenja mahune (Barazarte i sur., 2008). Stoga je potrebno, u svrhu povećanja ekonomičnosti, ali i ekološke osviještenosti, maksimalno iskoristiti sirovinu i potencijal koji nudi. Za postizanje navedenog važno je znati kemijski i nutritivni sastav nusprodukata koji ostaju neiskorišteni, odnosno kakvi su učinci pojedinih sastojaka koje isti sadrže. Ljuske kakaovog ploda i kakaovog zrna u novije vrijeme sve više se ističu kao visokovrijedni nusproizvodi s velikim potencijalom primjene u poljoprivredi te prehrambenoj, kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. GRAĐA KAKAOVOG PLODA

Kakaovac (*Theobroma cacao* L.) je malo zimzeleno stablo iz porodice sljezovki, Malvaceae. Kakaovac nosi istodobno i cvjetove i plodove, a godišnje donese 20 do 50 plodova: 15 do 25 cm dugih i 7 do 10 cm širokih, žutih ili crvenkastih, duboko izbrazdanih boba. U plodu ima 20 do 50 crvenkastosmeđih krupnih sjemenki (zrna), sličnih bademu.

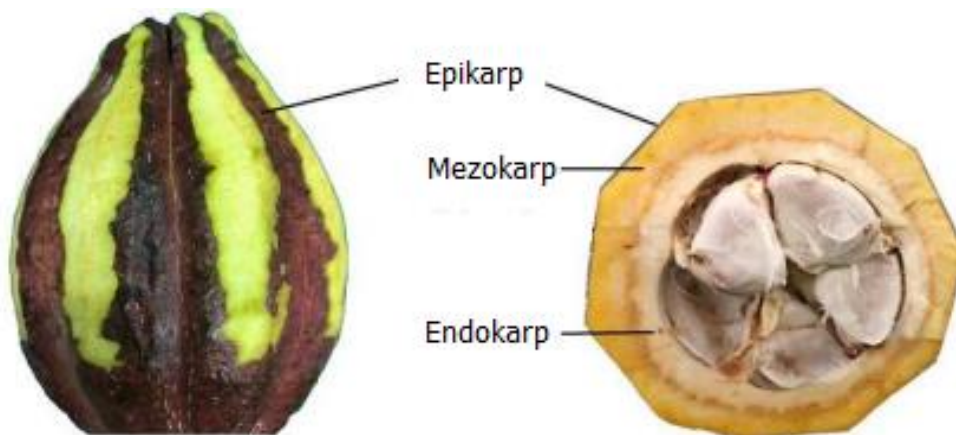
Zreli plodovi kakaovca nakon berbe otvaraju se pomoću noža, mačete ili palice (Vásquez i sur., 2019). Plod se sastoji od nekoliko osnovnih dijelova (Slika 1): ljuska kakaovog ploda, sluzava bijela pulpa u središtu te kakaova zrna. Samo 10 % ukupne mase ploda iskorištava se u proizvodnji, dok preostalih 90 % zaostaje kao otpad (Batteggazzore i sur., 2014). Zreli plod uglavnom sadrži 30-60 kakaovih zrna, koja čine između 21 i 23 % ukupne mase (Campos-Vega i sur., 2018; Nair, 2010).



Slika 1. Struktura kakaovog ploda i udio pojedinih dijelova (Campos-Vega i sur. 2018)

Kakaov plod se potpuno razvije nakon 5-6 mjeseci iz oprašenog cvijeta, postiže dužinu od 100-350 mm te teži između 0,2 i 1 kg (Campos-Vega i sur., 2018). Građen je od više slojeva (Slika 2): vanjskog epikarpa, središnjeg mezokarpa te unutarnjeg endokarpa koji zajedno čine usplođe ploda, odnosno ljusku ploda. Epikarp je relativno mekani dio ploda, direktno izložen suncu koji akumulira visoke koncentracije proantocijanidina i određuje boju ploda, koja može

varirati, isto kao i debljina, ovisno o varijetetu i stupnju zrelosti (zelena i crvena boja kod nezrelih plodova koje prelaze u žutu i narančastu kod zrelih). Mezokarp ima čvršću strukturu te mu je zadaća da drži kakaova zrna na mjesta unutar endokarpa, najmekanijeg sloja bjelkaste boje (Campos-Vega i sur., 2018; Babatope, 2005; Liu i sur., 2013). Unutar ljuske se nalaze sjemenke uronjene u ljepljivu pulpu, kakaova zrna koja sadrže 54,1% masti, 11,5% bjelančevina, 9% celuloze, 7,5% škroba, 6% tanina, oko 5% vode, 2,6% kiselina, 1,2% teobromina i 1% šećera te se izdvajaju od ostalih dijelova ploda i koriste kao sirovina u proizvodnji čokolade, kakaovog praha, maslaca, mase i slično (Vásquez i sur., 2019).



Slika 2. Slojevi ljuske kakaovog ploda (prilagođeno i preuzeto od Lu i sur., 2018)

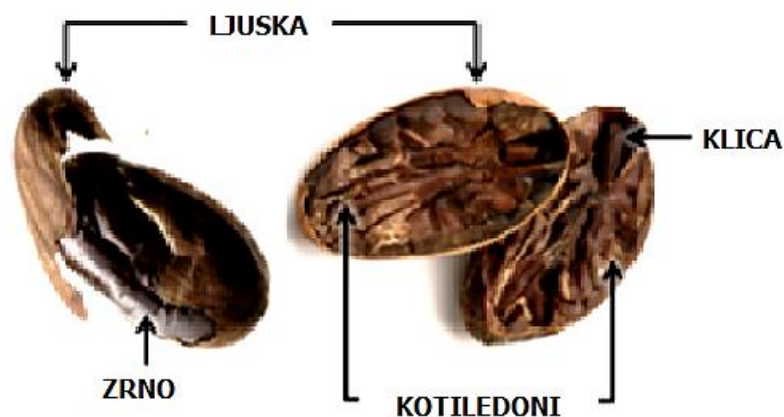
2.1.1. LJUSKA KAKAOVOG PLODA

Ljuska kakaovog ploda je nusprodukt koji zaostaje nakon izdvajanja kakaove pulpe i zrna i predstavlja 52 – 70 % mase svježeg ploda (Martínez-Ángel i sur., 2015), odnosno 74 – 76 % (Vriesmann i Petkowicz, 2017).

Može služiti kao organsko gnojivo na farmama gdje se odbacuje, ali i izazvati bolesti ako se neobrađena ostavi na površini tla. Biokonverzija ljuske ploda u proizvode s dodanom vrijednošću, poput biomaterijala za prehrambene i neprehrambene proizvode, potencijalan je pristup za održavanje profitabilnosti industrije kakaovca (Lu i sur., 2018).

2.1.2. KAKAOVO ZRNO

Svjetska proizvodnja kakaovog zrna dosegla je gotovo 4,8 milijuna tona u 2018/2019 godini (International Cocoa Organization, 2021). Kakaovo zrno glavni je sastojak čokolade, kakaovog maslaca, kakaovog praha i mnogih drugih kakaovih proizvoda. Jedan plod može sadržavati i do 60 zrna unutar pulpe, obavijenih ljuskom koja se uklanja uglavnom nakon prženja. Odvajanje ljuske važno je kako bi se dobio kvalitetan proizvod bez nepoželjnih mirisa i okusa, onečišćenja i kontaminanata te radi lakšeg mljevenja. Ljuska kakaovog zrna predstavlja 12 – 20 % ukupne mase kakaovog zrna te ima sastav sličan samom zrnu, što je i polazište potencijalne prerade i iskorištavanja (Okiyama i sur., 2017). Zajedno s ljuskom uklanja se i klica ostavljajući 2 kotiledona (Slika 3), oslobođena za daljnje procesiranje tijekom proizvodnje čokolade (Beckett, 2009; 2019).



Slika 3. Dijelovi kakaovog zrna (preuzeto od Okiyama i sur., 2017)

2.2. KEMIJSKI SASTAV

2.2.1. LJUSKA KAKAOVOG PLODA

U sastavu ljuske kakaovog ploda visok je udio ukupnog pepela (> 9 %), sirovih vlakana (> 20 %), hemiceluloze (11 %), celuloze (35 %), lignina (15 %) i pektina (6 %), a nizak udio sirovih proteina (6 %) i masti (1 %) (Sobamiwa i Longe, 1994). Prema podacima iz tablice 1, epikarp ima najveći udio ukupnog pepela, kalcija, kalija, fosfora i drugih anorganskih elemenata te

lignina. U središnjem sloju – mezokarpu prevladavaju sirova vlakna i celuloza, a endokarp sadrži najviše vlage, sirovih proteina te osobito pektinskih tvari. Prema Laconi i Jayanegara (2015) vlakna ljuske kakaovog ploda sastoje se od 80,7 % neutralnih i 74,6 % kiselih vlakna (engl. *neutral and acid detergent fibers*; NDF, ADF), 6 % hemiceluloze, 35,3 % celuloze i 38,8 % lignina s oko 40 % probavljivosti *in vitro*. Kemijski sastav uglavnom ovisi o prethodnoj obradi kojoj je ljuska kakaovog ploda bila podvrgnuta (Campos-Vega i sur., 2018).

Tablica 1. Sastav ljuske kakaovog ploda i njezinih dijelova (preuzeto i prilagođeno od Campos-Vega i sur., 2018; Sobamiwa i Longe, 1994)

Komponenta (%)	Ljuska kakaovog ploda	Epikarp	Mezokarp	Endokarp
Sadržaj vlage	80,2	82,8	64,0	87,1
Ukupni pepeo	9,1	10,1	4,6	6,7
Sirovi proteini	5,9	5,0	1,9	6,9
Sirova vlakna	22,6	17,3	29,5	15,3
Celuloza	35,0	30,0	57,5	20,8
Hemiceluloza	11,0	17,0	10,0	7,0
Lignin	14,6	15,0	12,0	13,2
Pektin	6,1	5,1	2,1	10,5
Kalcij	0,32	0,58	0,19	0,13
Kalij	3,18	4,61	1,56	2,66
Fosfor	0,15	0,16	0,06	0,09
Magnezij	0,22	0,39	0,10	0,15

PEKTINI

Visok udio pektina, biljnog polisaharida koji se koristi za tvorbu gelova, kao stabilizator te ugušćivač u raznim područjima industrije, karakterističan je za mnoge vrste voća i povrća.

Ljuska kakaovog ploda ima značajan udio pektina te se može iskoristiti za njegovo izdvajanje i primjenu istog u razvoju novih proizvoda. Neki od pozitivnih učinka koje ostvaruje adekvatan unos pektina jesu smanjenje razine kolesterola i glukoze u krvi te imunosnog odgovora (Vriesmann i sur., 2011). Za smanjenje kolesterola potrebno je unositi barem 6 g pektina/dan jer manje količine nisu učinkovite (Ginter i sur., 1979). Isto tako, pektin je koristan prilikom trovanja toksičnim kationima jer djeluje profilaktički te efikasno uklanja živu i olovo iz gastrointestinalnog i respiratornog trakta (Kohn, 1982). Zbog visokog kapaciteta vezanja vode pruža osjećaj sitosti i pri tom smanjuje unos hrane (Campos-Vega i sur., 2018).

MINERALNE TVARI

Zastupljenost mineralnih tvari koje su važne za održavanje normalnog rada stanica (kalcij, kalij, fosfor i magnezij), ljusku kakaovog ploda čini pogodnim izvorom tih elemenata (Yapo i sur., 2013.) Kalij, kojeg u ljusci kakaovog ploda ima najviše (oko 3 %), neizostavan je u održavanju acido-bazne ravnoteže i ravnoteže tekućine i elektrolita, a magnezij, osim zadaće u neuromuskulatornoj aktivnosti, bitan je kofaktor mnogih enzima. Pored opće poznatih uloga kalcija, kao što su izgradnja kostiju i zubi, kalcij je važan i za otpuštanje neurotransmitera, prijenos živčanog signala, aktivaciju određenih enzima, funkcioniranje srca i drugo. Fosfor je, uz kalcij, najzastupljeniji element u tijelu, također važan za kosti i zube.

ANTIOKSIDANSI

U sastavu ljuske kakaovog ploda vrlo važni su polifenoli, kao komponente s visokom biološkom aktivnošću, prvenstveno važni u uklanjanju slobodnih radikala i obrani od oksidacijskog stresa, što smanjuje potencijal za razvoj i progresiju mnogih bolesti poput Parkinsonove bolesti, multiple skleroze, raka te upalnih i respiratornih bolesti (Campos-Vega i sur., 2018). U sklopu pozitivnih zdravstvenih učinaka navodi se i sposobnost antioksidansa da spriječe oksidaciju lipoproteina niske gustoće (LDL) koja je uključena u razvoj ateroskleroze (Zumbé, 1998). Rezultati jednog istraživanja pokazali su da antioksidansi kakaovog praha inhibiraju oksidaciju LDL-a 2 sata nakon konzumacije (Kondo i sur., 1996). Polifenolni spojevi obično se nakupljaju u vanjskim dijelovima biljaka, kao što su omotač, koža i ljuske (Lecumberri i sur., 2007) te su interesantni za iskorištavanje. Ukupan udio polifenola ljuske svježeg kakaovog ploda procjenjuje se na oko 7 %, što je znatno više nego što ima fermentirano i prženo zrno ili ljuska zrna (~2-3 %) (Yapo i sur., 2013).

PREHRAMBENA VLAKNA

U ljusci kakaovog ploda udio ukupnih prehrambenih vlakana je do 59 % od čega 11 % topljivih i 48 % netopljivih vlakana (Yapo i sur., 2013). Adekvatan unos vlakana prema podacima Europske agencije za sigurnost hrane (EFSA) treba iznositi barem 25 g/dan, što se može ostvariti konzumacijom hrane obogaćene vlaknima čiji izvor bi mogla biti ljuska kakaovog ploda s obzirom na njezin sastav. U usporedbi s drugim izvorima vlakana, udio ukupnih prehrambenih vlakana ljuske kakaovog ploda (59 %) veći je od udjela vlakana u drugim nusproduktima, poput citrusa (35,40 – 36,9 %), jabuka (51,11 %) i banana (32,9 – 51,9 %) (Yapo i sur., 2013). Mnogi su pozitivni učinci prehrane bogate vlaknima, poput usporenog pražnjenja crijeva, odnosno dužeg zadržavanja sadržaja u probavnom traktu (zbog neprobavljivosti vlakana) što pridonosi osjećaju sitosti, pomaže regulirati razinu kolesterola i glukoze u krvi, prevenira konstipaciju te prema brojnim istraživanjima rak debelog crijeva (Aune i sur., 2011).

2.2.2. LJUSKA KAKAOVOG ZRNA

Ljuska kakaovog zrna uklanja se prije ili nakon prženja u tijeku procesiranja zrna i predstavlja oko 12 – 20 % kakaovog zrna (Barišić i sur., 2020a). Problem prevelikog generiranja otpada nastoji se riješiti korištenjem ljuske u raznim gospodarskim granama. Potencijal ljuske potječe iz njenog sastava u kojem se mogu istaknuti prehrambena vlakna, polifenolne komponente, proteini i metilksantini (teobromin, kafein). Kemijski sastav dosta varira ovisno o podrijetlu i preradi kojoj je bilo podloženo zrno. Od makronutrijenata najveći udio čine proteini s vrijednostima između 150 i 181 g/kg suhe ljuske zrna, a najmanje su zastupljene masti sa samo 6,62 g/kg suhe ljuske zrna (Tablice 2 i 3).

Tablica 2. Kemijski sastav ljuske kakaovog zrna (preuzeto od Figueroa i sur., 2019)

	Udio (g/kg osušene ljuske kakaovog zrna)
Proteini	150 – 181
Masti	6,62
Vlaga	77 – 101
Ugljikohidrati	17,8
Pepeo	7,35

Tablica 3 Sastav nutraceutika ljuske kakaovog zrna (prilagođeno i preuzeto od Figueroa i sur., 2019)

	Udio (% ljuske kakaovog zrna)
Ukupna dijetalna vlakna	50,4 – 63,6
Netopljiva dijetalna vlakna	51,9 ± 0,4
Topljiva dijetalna vlakna	11,7 – 14,9
Ukupni fenoli (mg GAE/g)	197,4
Teobromin (mg/g)	32,7

POLIFENOLNI SASTOJCI

Polifenoli su biološki vrlo aktivne molekule koje se nalaze u sastavu hrane biljnoga podrijetla i štite stanice od oksidacijskih oštećenja sprječavajući djelovanje slobodnih radikala. Osim antioksidacijskog djelovanja, polifenoli imaju značajnu ulogu u zaštiti ljudskog organizma od nastanka i razvoja kardiovaskularnih i neurodegenerativnih bolesti te raka i drugih kroničnih oboljenja. Polifenoli u ljusci kakaovog zrna su glavne komponente odgovorne za biofunkcionalna svojstva koja se pripisuju ovome nusproizvodu, a dokazano je da se udio polifenola značajno razlikuje ovisno o zemljopisnom podrijetlu, sorti, genotipu biljaka pa čak i sezoni berbe (Rojo-Poveda i sur., 2020). Flavonoli koji uključuju katehin, epikatehin i procijanidine, najzastupljenije su komponente iz grupe fenolnih spojeva u ljusci kakaovog zrna te prema radu Rojo-Povede i suradnika (2020) ljuska sadrži 0,21 – 34,97 mg/g epikatehina, 0,18 – 4,50 mg/g katehina i 0,55 - 0,83 mg/g procijanidina B1, odnosno 0,23 – 1,38 mg/g procijanidina B2.

METILKSANTINI

Metilksantini su važni bioaktivni spojevi koji su u visokom udjelu prisutni u kakaovom zrnu i imaju pozitivno djelovanje na ljudski organizam, dok su za životinje (npr. pse) toksični već pri vrlo niskim udjelima. Osim u kakaovom zrnu i kakaovim proizvodima, pronalaze se i u čaju te kavi, a najpoznatiji su teobromin, kafein i teofilin. Glavni farmakološki učinci metilksantina uključuju stimulaciju središnjeg živčanog sustava, diurezu, kardiovaskularne i metaboličke učinke, opuštanje bronha i pojačano lučenje želučanih kiselina (Franco i sur., 2013). Metilksantini djeluju na adenozijske receptore u središnjem živčanom sustavu i na taj način smanjuju umor i pospanost, a pojačavaju uzbuđenje i podižu razinu koncentracije te se stoga

proizvodi koji ih prirodno sadrže razmatraju u pogledu funkcionalne hrane. Od navedenih metilksantina, teobromin je najzastupljeniji u ljusci kakaovog zrna u koju prelazi iz samoga zrna prilikom procesiranja, osobito fermentacije. To potvrđuje rad Hernández-Hernández-a i suradnika (2018) u kojem nefermentirani kotiledoni imaju bogatiji profil od fermentiranih te je udio teobromina u sirovom zrnu 18,07 mg/g, a u ljusci 3,90 mg/g, dok je fermentirani uzorak sadržavao 9,79 mg/g zrna i 12,00 mg/g ljuske. Takvo značajno povećanje udjela bioaktivnih komponenata u ljusci nakon fermentacije čini ju prirodnim izvorom funkcionalnih sastojaka.

PREHRAMBENA VLAKNA

Prehrambena vlakna dijele se na topljiva i netopljiva te s obzirom na tu podjelu imaju različito djelovanje u organizmu, odnosno gastrointestinalnom sustavu. Ne mogu se probaviti stoga povećavaju količinu fecesa i duljinu trajanja apsorpcije i digestije. Zbog niza povoljnih učinaka koje imaju na zdravlje čovjeka njihovi izvori, uključujući ljusku kakaovog zrna s udjelom vlakna uglavnom između 50,4 i 63,6 % (Tablica 3), važni su u prehrambenoj industriji te ih se nastoji u što većoj mjeri iskoristiti i primjeniti u proizvodnji funkcionalnih prehrambenih proizvoda. Glavne sastavnice netopljivih vlakana ljuske kakaovog zrna prema istraživanjima spomenutim u preglednom radu Balentić i suradnika (2018) su glukoza i uronska kiselina s manjim udjelima galaktoze, arabinoze, ksiloze i manoze. Od topljivih vlakana izdvaja se pektin za koji se procjenjuje da čini 9 % ljuske (Okiyama i sur., 2017), a pozitivne učinke kakaovih vlakana potvrđuje rad Sanchez-a i suradnika (2011) na modelima Zucker štakora (engl. *Zucker fatty rats*). Grupa štakora koja je imala prehranu obogaćenu topljivim vlaknima iz ljuske kakaovog zrna, u usporedbi sa štakorima s normalnom prehranom, imala je manji unos hrane i stupanj debljanja, niži kolesterol, kao i razinu glukoze te inzulina, odnosno sveukupno poboljšanje čimbenika rizika povezanih s kardiometaboličkim poremećajima.

2.3. POTENCIJALNA PRIMJENA KAKAOVIH NUSPROIZVODA U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI

Već 150 godina način prerade ploda kakaovca (*Theobroma cacao* L.) i proizvodnje kakaovih proizvoda ostaje isti. Pretvorba od zrna do konačnog proizvoda uključuje berbu, fermentaciju, sušenje, prženje, odvajanje ljuske zrna, usitnjavanje i mljevenje jezgre te u nekim slučajevima alkalizaciju. U gotovo svakom od ovih koraka stvara se znatna količina otpadne biomase koja je zbog obnovljive prirode i niske cijene sve više u interesu raznih industrija (Vásquez i sur.,

2019). Od svih industrija koje mogu imati koristi od kakaovih nusprodukta poput poljoprivredne, kozmetičke, farmaceutske i prehrambene, prednost za uvođenje u proizvodne procese ima prehrambena industrija jer je najbrže rastuća te konstantno zahtjeva nove sirovine i sastojke (Martinez i sur., 2012). Istovremeno raste i trend organskog uzgoja i potražnje hrane prirodnoga podrijetla pa se očekuje da novi izvori budu također takvog podrijetla, što zahtjeva i nove tehnološke pristupe u proizvodnji (Martinez i sur., 2012). Posljednjih nekoliko godina sve se više radi na razvoju metoda kojima će se najisplativije iskoristiti nusprodukti kakaovog ploda, posebice u svrhu izdvajanja biološki aktivnih sastojaka, kao što su prehrambena vlakna, pektini, antioksidansi i metilksantini. Vrijednost izvezenih nusproizvoda kakaove industrije koji uključuju ljusku zrna i ploda u 2017. godini iznosila je oko 244 milijuna američkih dolara. Kao glavne zemlje izvoznice te su se godine istaknule Obala Bjelokosti i Sierra Leone, a od uvoznica Španjolska, Nizozemska i Malezija (Vásquez i sur., 2019).

2.3.1. Ljuska kakaovog ploda

Iako se često odlaže izravno u tlo (Vásquez i sur., 2019), ljuska kakaovog ploda može se koristiti kao biljna guma, sredstvo za zadržavanje okusa, arome i boje, sredstvo za poboljšanje ili održavanje teksture, za zaštitu probiotika pri niskom pH, kao izvor pektina, vlakana ili antioksidansa, za proizvodnju sladila, čaja i drugo (Slika 4) (Campos-Vega i sur., 2018).

Vriesmann i suradnici (2011) su vodenom ekstrakcijom suhe i mljevene ljuske kakaovog ploda pri 50 i 100 °C dobili frakcije u kojima je određeno 7,5 odnosno 12,6 % pektina zaključivši da je ljuska kakaovog ploda obećavajuća i jeftinija od drugih resursa koji se inače koriste u komercijalnoj proizvodnji npr. kora citrusa ili komine od jabuka.

Isto tako, Khorasani i Shojaosadati (2017) pokazali su kako se na bazi pektina (50 % pektina, 25 % nanohitina i 25 % nanolignoceluloze) može izgraditi nanostruktura koja poboljšava preživljavanje probiotika u uvjetima niskog pH kakav je u voćnim sokovima i želucu. Nakon 21 dana skladištenja u voćnom soku, preživljavanje „zarobljenih“ bakterija u nanostrukтури tijekom probave bilo je ~ 58 %, u usporedbi s preživljavanjem slobodnih stanica ~ 43 %. Dakle, matrica pektin-nanohitin-nanolignoceluloza s pojačanim prebiotičkim svojstvima i gastrointestinalnom otpornošću ima potencijal unosa živih probiotika u organizam konzumenta preko voćnog soka nižeg pH.

Ljuska kakaovog ploda može, osim za proizvodnju pektina, služiti i kao izvor biljne gume koja bi se koristila kao zamjena indijskoj tragakant gumi, odnosno karaya gumi. Karaya guma nekad je bila važna u farmaceutskoj industriji kao fiksator ili adheziv, odnosno u prehrambenoj industriji kao stabilizator ili emulgator, ali joj je cijena znatno porasla. Osim kao zamjena karaya

gumi, vodeni ekstrakt ljuske kakaovog ploda može biti novi izvor gume za komercijalne svrhe što bi moglo povećati prihode industrije kakaovca (Figueira i sur., 1994).

Nadalje, Yapo i suradnici (2013) pokazali su svojom studijom da je ljuska kakaovog ploda bogata antioksidansima i prehranbenim vlaknima, a izmjereni ukupni antioksidacijski kapacitet bio je veći kod ljuske kakaovog ploda nego kod fermentirane i pržene ljuske kakaovog zrna i njenih proizvoda. Zaključeno je da se ljuska kakaovog ploda može upotrijebiti za nadoknadu manjka antioksidansa u modernoj prehrani i smanjenje rizika od razvoja bolesti izazvanih slobodnim radikalima.

Također, razvoj prehranbenih proizvoda obogaćenih topljivim vlaknima može biti koristan za ljude s nedostatnim unosom vlakana te kao pomoć u kontroli tjelesne mase zbog sposobnosti vlakana da zadržavaju vodu (Lu i sur., 2018). Kruh bogat vlaknima, pokušali su razviti Amir, Hanida i Syafiq (2013) integriranjem ljuske kakaovog ploda u smjesu. Ljusku kakaovog ploda su osušili i usitnili kako bi dobili praškasti sastojak koji su zatim dodali u različitim udjelima u recepturu (0, 5, 10, 15 i 20 %). Kruh s najmanjim udjelom ljuske kakaovog ploda (5 %) bio je najprihvatljiviji, a rezultati su generalno pokazali gušću i tvrđu strukturu kruha te tamniju boju od kontrole.

Santana i suradnici (2018) evaluirali su hidrolizat hemiceluloze ljuske kakaovog ploda za dobivanje sladila ksilitola uz djelovanje kvasca *Candida boidinii* XM02G te zaključili kako je korištenje ovog nusprodukta za proizvodnju sladila zanimljiv prijedlog za ponovnu uporabu koja može smanjiti negativan utjecaj koji nastaje nepravilnim odlaganjem tog otpada.

Iako uključivanje ljuske kakaovog ploda u proizvode i dalje predstavlja izazov za proizvođače zbog manje poželjnih senzorskih svojstava, dodatkom ljuske kakaovog ploda prehranbenim proizvodima može se povećati udio vlakana, poboljšati omjer topljivih i netopljivih vlakana te smanjiti kalorijska vrijednost (Lu i sur., 2018).



Slika 4. Čaj od ljuske kakaovog ploda (Anonymous, 2021a)

2.3.2. Ljuska kakaovog zrna

Interes za iskorištavanje ljuske kakaovog zrna kao sastojka ili aditiva u proizvodnji funkcionalne hrane zbog prisutnosti visokog udjela vlakana i polifenola, sve je veći (Lecumberri i sur., 2007). Uobičajeno se ljuska kakaovog zrna u industriji koristi kao sekundarni izvor teobromina, kofeina i kakaovog maslaca (Arlorio i sur., 2005). Osim toga, neka istraživanja pokazala su da ljuska kakaovog zrna sadrži 10 - 20 % ukupnog udjela hlapljivih organskih spojeva koji se nalaze u prženim kakaovim zrnima i koji su ključni za aromu čokolade i kakaovih proizvoda. Shodno tome, ljuska kakaovog zrna može biti jeftina zamjena za kakaov prah (Rojo-Poveda i sur., 2020). Iz tog razloga u prehrambenoj industriji uglavnom se koristi kao sastojak u proizvodnji hrane, za konditorske i pekarske proizvode poput keksa ili muffina (Okiyama i sur., 2017). Najčešće se dodaje u mljevenom obliku kao brašno ili kao ekstrakt vlakana dobivenih enzimskom obradom (Rojo-Poveda i sur., 2020).

U studiji Lecumberrija i suradnika (2007) analiziran je kakaov prah za koji se otkrilo da ima visok udio vlakana. Antioksidacijski kapacitet vlakana kakaovog praha i fizikalno-kemijska svojstva koja su pokazala čine ih prikladnim za buduće korištenje u pripremi niskokalorične hrane i hrane bogate vlaknima poput čokoladnih keksa, kolača, dodataka prehrani od čokolade itd. gdje boja i okus kakaovih vlakana mogu imati prednost.

Samo nekoliko godina kasnije od tog zaključka Martinez-Cervera i suradnici (2011) ispitivali su prikladnost korištenja izoliranih kakaovih vlakana za nadomještanje masti, odnosno ulja u pripremi čokoladnih muffina. Nakon senzorske analize tako pripremljenih muffina i usporedbe s kontrolnim uzorcima koji nisu sadržali kakaova vlakna zaključilo se da postoji mogućnost zamjene dijela masti vlaknima, ali u strogo kontroliranom omjeru zbog pojave gorkog okusa, povećanja ljepljivosti i težeg žvakanja koje je zamjećeno proporcionalno većem dodatku kakaovih vlakana. Ipak, uočene su i prednosti tako proizvedenih muffina poput veće vlažnosti, zrnatosti, dobro razvijene boje te dužeg zadržavanja meke teksture tijekom skladištenja.

Još jedno istraživanje bavilo se vlaknima dobivenima iz ljuske kakaovog zrna, i to u svrhu praćenja njihovog utjecaja na svojstva pšeničnog kruha. Povećani udio topljivih vlakana u pripremi kruha imao je utjecaj na početno mekšanje, osobito pri upotrebi brašna s 6 % vlakana od nealkalizirane ljuske. Ovaj rad potvrdio je kako se prehrambena vlakna u udjelu do 6 % mogu inkorporirati u recepture za nove, obogaćene, senzorski prihvatljive i dugotrajnije pekarske proizvode (Collar i sur., 2009).

Još je Eggen u svom patentu iz 1979. predložio iskorištavanje ljuske kakaovog zrna u proizvodnji bezalkoholnih te osobito gaziranih pića zbog toga što se zakiseljenim etanolom može ekstrahirati materijal iz ljuske kakaovog zrna pogodan za aromatiziranje i bojanje pića (Slika 5). Sličnu primjenu ljuske kakaovog zrna ispitivali su Rojo-Poveda i suradnici (2019) pripremom napitaka s dodatkom ljuske na 6 različitih načina. Najprihvatljivija bila su pića s najmanje bioaktivnih komponenata zbog negativnog utjecaja većih udjela metilksantina i polifenola na okus te su stoga potrebna daljnja ispitivanja u cilju poboljšanja okusa i arome. Uz to postoji i studija koja naglašava potencijal ljuske kakaovog zrna kao sastojka toplih napitaka pripremljenih ekstrakcijom iz kapsula ili vrećica čaja s dodanom ljuskom kakaovog zrna (Cantele i sur., 2020).

Nadalje, Arlorio i suradnici (2001) bavili su se izolacijom pektina iz ljuske kakovog zrna. Pektin se u prehrambenoj industriji koristi kao aditiv u džemovima, želeima i smrznutoj hrani zbog svojstva geliranja te u novije vrijeme u niskokaloričnoj hrani kao zamjena za šećer ili masti (Thakur i sur., 1997). Ekstrahiran je udio pektina iznosio čak $12,9 \pm 0,848$ g/kg suhe mase ljuske kakaovog zrna zbog čega su Arlorio i suradnici zaključili (2001) da postoji mogućnost izolacije pektinskog gela dobre kvalitete iz sirovih ljuska kakaovih zrna uz prijedlog korištenja 2-propanola za ekstrakciju radi uklanjanja okratoksina, masti i lindana.

Također, ljuskom kakaovog zrna obogaćivani su snack-proizvodi, konkretno kukuruzni flips. Dodatak ljuske rezultirao je tamnijim i tvrdim proizvodom s većom tendencijom retrogradacije, no, i dalje u prihvatljivom rasponu te još važnije s većim udjelom polifenola. Pokazalo se da se dodatkom udjela od 5, 10 i 15 % ljuske kakaovog zrna mogu uspješno obogatiti snack-

proizvodi, no neizostavno je dodatno istraživanje glede udjela vlakana i sigurnosti takvih proizvoda (Jozinović i sur., 2018).

Nekoliko autora koristilo se antioksidacijskim svojstvima ljuske kakaovog zrna u svrhu izbjegavanja oksidacije lipida. Ismail i Yee (2006) u svojoj su studiji pokazali da fenolni spojevi iz ekstrakta ljuske kakaovog zrna utječu na smanjenje oksidacije lipida u kuhanom i rashlađenom goveđem mesu. Hernández-Hernández i suradnici (2019) pokazali su da ekstrakt ljuske kakaovog zrna može poboljšati stabilnost i antioksidacijsku aktivnost u džemu od ekstra djevičanskog maslinovog ulja te zaključili da je bolje zadržavanje tih svojstava kad je dodan ekstrakt bez inkapsulacije kod hrane s većim udjelom masti ili ulja, odnosno inkapsuliran ekstrakt u slučaju hrane bogatije vodenom fazom. Manzano i suradnici (2017) također su predložili korištenje fenolnih spojeva iz ljuske kakaovog zrna za povećanje stabilnosti jestivih ulja te naveli da je koncentracija od već 0,01% povećala stabilnost na 97,59 %.

Američka kompanija Kraft Foods podnijela je patent o korištenju alkalizirane ljuske kakaovog zrna kao prehrambenog aditiva, posebice za proizvode koji sadrže kakaove dijelove jer je otkriveno da alkalizirana kakaova ljuska daje dobar čokoladni okus. Isto tako, utvrđeno je da dodatak alkalizirane ljuske zrna potiče stvaranje poželjne voćne arome u hrani, poput arome cimeta, a povećava i udio vlakana te reducira udio masti kad se koristi za nadomještanje udjela kakaovog praha. U mliječnim proizvodima poput jogurta i krem sira, dodatak alkaliziranih ljuski djeluje povoljno na teksturu, odnosno pomaže u kontroli viskoznosti (Chronopoulos i sur., 2011).

Barišić i suradnici (2020b) testirali su kakav učinak će imati dodatak 2,5 – 5 % ljuske kakaovog zrna na polifenole mliječne čokolade, odnosno 5 – 15 % na polifenole tamne čokolade. Rezultati su pokazali da dolazi do smanjenja ukupnih udjela polifenola za ~ 10 – 40 % i flavonoida ~ 15 – 60 %. Dakle, ljuska kakaovog zrna može se koristiti kao izvor vlakana u proizvodnji čokolade bez većeg utjecaja na udio drugih komponenata, no potrebna su daljnja istraživanja interakcija s polifenolnim spojevima i utjecaja na bioraspoloživost bioaktivnih spojeva.



Slika 5. Liker s ljuskom kakaovog zrna (Anonymous, 2015)

2.4. PRIMJENE U DRUGIM INDUSTRIJAMA

Potencijalno iskorištavanje nusprodukta industrije kakaovca postoji i u drugim granama industrije; kozmetičkoj, farmaceutskoj, naftnoj itd. Ljuska kakaovog ploda može se koristiti za sintezu hlapljivih mirisnih komponenata, za izbjeljivanje mrlja na koži, hidraciju kože, smanjenje bora, zaštitu od sunca, kao antibakterijsko sredstvo, larvicidno sredstvo, kao katalizator u proizvodnji biodizela, supstrat u proizvodnji etanola, za dobivanje organskog kalija prikladnog za industriju lijekova i hrane, kao biogorivo, ugljen i drugo (Campos-Vega i sur., 2018).

Prema Oddoye i suradnika (2012), osušena ljuska kakaovog ploda može biti sastojak u krmivu za perad (10 %), svinje (25 %) i ovce (40 %) pri čemu je važno da se odmah nakon odvajanja pulpe i zrna osuši kako ne bi došlo do stvaranja plijesni i truljenja. Ključ kvalitete je u brzom sušenju koje se ostvaruje povećanjem površine rezanjem ili sjeckanjem ljuske kakaovog ploda na manje dijelove. Oddoye i suradnici (2010) pokazali su da je moguće i korištenje svježje ljuske kakaovog ploda u prehrani svinja gdje količine do 300 g/kg obroka nisu izazvale nikakve štetne učinke. Glavna prepreka za korištenje ljuske kakaovog ploda kao stočne hrane je visok udio vlakana, a nizak udio proteina (Laconi i Jayanegara, 2015).

Između ostalog i pepeo koji nastaje izgaranjem ljuske kakaovog ploda, budući da sadrži oko 40 % kalija, može se iskoristiti kao lužina za tradicionalnu proizvodnju sapuna poznatog kao *alata samina* (Slika 6) ili za pretvorbu u gnojivo bogato kalijem uz dodatak škroba i peletiranje

(Oddoye i sur., 2012). Sapun proizveden od kalija ljuske kakaovog ploda ima vrlo dobru topljivost, konzistenciju te sposobnost čišćenja i pjenjena u usporedbi sa sapunima napravljenima uporabom kemijskog kalijevog hidroksida (Taiwo i Osinowo, 2001).

Još jedan proizvod koji se može dobiti iz ljuske kakaovog ploda je aktivni ugljen što je naročito povoljno zbog niže cijene od tradicionalnih prekursora poput antracita, ugljena ili treseta (Lu i sur., 2018). Tako dobiveni aktivni ugljen ima potencijalnu primjenu pri desalinizaciji morske vode zbog gotovo sličnih karakteristika kao i aktivni ugljen dobiven iz drugih izvora (Bagus Mahendra i sur., 2020). Proizvodnjom aktivnog ugljena iz ljuske kakaovca mogao bi se povećati gospodarski potencijal, a smanjiti ukupni troškovi industrije (Lu i sur., 2018).

Kozmetička industrija prema Karimu i suradnicima (2014; 2016) također pokazuje sve veći interes za ljusku kakaovog ploda, odnosno njen ekstrakt za koji je dokazano da može posvjtliti kožu jer inhibira aktivnost enzima tirozinaze. Također je zabilježeno da pojedine masne kiseline koje se nalaze u sastavu ekstrakta ljuske kakaovog ploda imaju jednaka svojstva izbjeljivanja. Međutim, postoji potencijal ekstrakta kao UVB sredstva za zaštitu od sunca, hidraciju kože i redukciju bora. Nakon 5 tjedna korištenja gela s najmanje 10 % ekstrakta ljuske kakaovog ploda hidracija i smanjenje bora su se poboljšali za 13 %, odnosno 12 %, u usporedbi s placeboom što se pripisalo fenolnim spojevima poput procijanidina, apigenina, elaginske kiseline i ružmarinske kiseline (Karim i sur., 2016). Autori studije stoga preporučaju upotrebu ekstrakta ljuske kakaovog ploda za funkcionalne kozmetičke proizvode npr. anti-age kozmetiku (Slika 7). Zbog visokog lignoceluloznog sadržaja istraživana je i primjena u izradi papira (Daud i sur., 2013), proizvodnji biogoriva odnosno bioetanola i ostalih kemikalija koje se mogu dobiti iz takvog materijala (Igbinalolor i Onilude, 2013). Hidrolizat ljuske kakaovog ploda može se prevesti u glukozu hidrolizom uz dodatak klorovodične, sumporne i dušične kiseline. Glukoza služi kao supstrat za proizvodnju etanola te se maksimalna proizvodnja etanola (17,3 % v/v) prema mjerenjima ostvaruje 26 sati nakon fermentacije u šaržnoj kulturi pomoću kvasca *Saccharomyces cerevisiae* (Samah i sur., 2011).

Ljusku kakaovog zrna najveći broj autora (Ayinde i sur., 2010; Adeyemo i sur., 2015; Magistrelli i sur., 2016; Amin i Cahyono, 2016) istražuje za korištenje u prehrani životinja, a osim toga uviđen je potencijal u poljoprivredi, u dentalnoj medicini, u proizvodnji biogoriva, u pročišćavanju otpadnih voda, uklanjaju zagađivača, za dobivanje boje i štošta drugo.

Zbog sastava, ljuska kakaovog zrna čini se kao prikladan i jeftin supstrat za proizvodnju hrane za životinje. Naime, metilksantini poput teobromina mogu predstavljati problem zbog toksičnih djelovanja na organske sustave kod nekih životinja (Rojo-Poveda i sur., 2020). Usprkos tome studije su uspjele pokazati da odgovarajuće doze ljuske kakaovog zrna u prehrani peradi, kunića, svinja i preživača imaju pozitivne učinke. Propisana maksimalna dopuštena razina

teobromina u hrani za životinje iznosi 300 mg/kg tj. 700 mg/kg za odraslu stoku uz iznimku za pse i konje u čiju hranu se ne uključuju nusprodukti kakaovca i ostali koji sadrže teobromin (EFSA, 2008). Adeyemo i suradnici (2015) uočili su da dodatak do 10 % ljuske zrna nema negativnih efekata na unos hrane kod brojlera ili osnovni rez, dok veći postotak ima nepovoljan učinak na rast i hranjenje s pretpostavkom da teobromin smanjuje bioraspoloživost hranjivih tvari kod životinja. Prema radu Ayinde i suradnika (2010) netretirana ljuska kakaovog ploda može se ekonomično koristiti u prehrani kunića uključivanjem do 100 g/kg hrane, odnosno tretirana vrućom vodom do 200 g/kg. U prehrani svinja dodatak 7,5 % ljuske kakaovog zrna u krmivo nije utjecalo na unos i iskorištavanje hrane ili prirast mase, a poboljšalo je ravnotežu crijevne mikrobiote (Magistrelli i sur., 2016). Za balijska goveda zamjena 40 % rižinih mekinja s ljuskom kakaovog zrna u prehrani rezultirala je boljim dnevnim povećanjem težine i boljim iskorištavanjem hrane nego kad su se davale same rižine mekinje (Amin i Cahyono, 2016).

U poljoprivredi ljuska kakaovog zrna pronalazi svrhu kao malč za suzbijanje korova u višegodišnjim voćnim usjevima, vrtovima, urbanim površinama, a povremeno i u povrtnjacima organskih proizvodnih sustava (Balentić i sur., 2020).

Awolu i Oyeyemi (2015) u svom su radu predstavili proizvodnju bioetanola iz mljevene ljuske kakaovog zrna hidrolizom uz dodatak sumporne kiseline i fermentacijom pomoću kvasca *Saccharomyces cerevisiae*. Mancini i suradnici (2016) proizveli su biometan iz ljuske kakaovog ploda uz povećanje prinosa za 14 %, s 199 na 226 mL metana/g hlapljive čvrste tvari kad se koristio predtretman s N-metilmofrolin-N-oksidom.

Još jedna primjena ljuske kakaovog zrna pronalazi se u agroindustriji i to kao adsorbent za teške metale te druge zagađivače. Velik potencijal primjećen je za pročišćavanja otpadnih voda koncentriranim organskim tvarima iako se pokazala manja djelotvornost u usporedbi s polietilenskim materijalima (Turcotte i sur., 2009). Aktivni ugljen dobiven iz ljuske kakaovog zrna također pokazuje potencijal za adsorpciju tvari poput 4-nitrofenola i metilen plave boje iz vode i otpadnih voda (Fisal i sur., 2011).

Kim i suradnici (2000) osmislili su patent s ljuskom kakaovog zrna kao pomoć u spriječavanju karijesa zbog inhibitornog djelovanja na enzim glukoziltransferazu koje ljuska pokazuje. Izum je usavršen postizanjem optimalnih uvjeta za najveću inhibitornu aktivnost.

Od ljuske kakaovog zrna može se dobiti boja koja ima potencijal upotrebe u bojanju tkanina i proizvodnji pamuka s UV zaštitom. Pigment dobiven iz ljuske kakaovog zrna ima dobru toplinsku otpornost pri pH 6,4 (Tu, 2015).



Slika 6. Afrički crni sapun ili *alata samina* (Anonymous, 2021b)



Slika 7. Eksfolijant od ljuske kakaovog zrna (Anonymous, 2021c)

3. ZAKLJUČAK

Pregledom dostupne literature vidljiv je visoki potencijal primjene ljuske kakaovog ploda i zrna zbog njihovog bogatog i raznovrsnog sastava.

Ljuske kakaovog ploda i kakaovog zrna bogate su prehrambenim vlaknima, polifenolnim spojevima, kalijem, teobrominom i taninom, pektinom te lignoceluloznim materijalom i stoga predstavljaju sve zanimljivije bioaktivne, prirodne izvore za obogaćivanje prehrambenih proizvoda.

Dosadašnja istraživanja najviše su fokusirana na vlakna i polifenole izolirane iz ovih nusproizvoda i njihovu primjenu u proizvodnji niskokaloričnih i funkcionalnih proizvoda.

Iako bi najpovoljnije bilo integriranje ovih nusproizvoda u kakaove proizvode kako bi se izbjegli dodatni troškovi transporta, potrebna su dodatna istraživanja svih mogućnosti koje nude kakaovi nusprodukti kako bi se pronašli učinkoviti načini njihove valorizacije.

4. LITERATURA

- Adeyemo G., Ajayi A., Longe O., Olubamiwa O. (2015) Gut morphology and internal organs of broiler birds fed graded levels of bio-dettheobrominized cocoa bean shell (CBS) based diets. *Journal of Experimental Agriculture International* 172 – 177.
- Amin M., Cahyono A. (2016) The Use of Cocoa Bean Waste as a Supplement in Male Bali Cattle Feeding. *Proceedings of international seminar on livestock production and veterinary technology* 45 – 49.
- Amir, I.Z., Hanida, H.S., Syafiq, A. (2013) Development and physical analysis of high fiber bread incorporated with cocoa (*Theobroma cacao* sp.) pod husk powder. *International Food Research Journal* **20(3)**: 1301 - 1305.
- Anonymous (2021a) Cocoa Husk Tea. <<https://explodingtree.com/>>Pristupljeno 10. rujna 2021.
- Anonymous (2015) Choco museo. <<https://little-edition.com/>> Pristupljeno 11. rujna 2021.
- Anonymous (2021b) Our Earth's Secrets Raw African Black Soap. <<https://www.walmart.ca/en>> Pristupljeno 10. rujna 2021.
- Anonymous (2021c) Chocolate Therapy Replenish & Glow Citrus Cocoa Exfoliating Scrub. <<https://www.gorci.com.au/>> Pristupljeno 11. rujna 2021.
- Arlorio, M., Coisson, J. D., Restani, P., Martelli, A. (2001) Characterization of Pectins and Some Secondary Compounds from *Theobroma cacao* Hulls. *Journal of Food Science* **66(5)**: 653 – 656.
- Arlorio, M., Coisson, J.D., Travaglia, F., Varsaldi, F., Miglio, G., Lombardi, G., Martelli, A. (2005) Antioxidant and biological activity of phenolic pigments from *Theobroma cacao* hulls extracted with supercritical CO₂. *Food Research International* **38**: 1009 – 1014.
- Aune, D., Chan, D. S. M., Lau, R., Vieira, R., Greenwood, D. C., Kampman, E., Norat, T. (2011) Dietary fibre, whole grains, and risk of colorectal cancer: systematic review and dose-response meta-analysis of prospective studies. *British Medical Journals* **343(nov10 1)**: d6617 – d6617.
- Authority E.F.S. (2008) Theobromine as undesirable substances in animal feed-Scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. *EFSA Journal* **6**: 725.
- Awolu O., Oyeyemi S. O. (2015) Optimization of bioethanol production from cocoa (*Theobroma cacao*) bean shell. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* **4**: 506 – 514.
- Ayinde O., Ojo V., Adeyina A., Adesoye O. (2010) Economics of using cocoa bean shell as feed supplement for rabbits. *Pakistan Journal of Nutrition* **9**: 195 – 197.

Babatope, B. (2005) Rheology of cocoa-pod husk aqueous system. Part-I: steady state flow behavior. *Rheologica Acta* **45(1)**: 72 – 76.

Bagus Mahendra, A. A. Gd., Shelly, R., Wulandari, O., Mitan, N. M. M. (2020) Potential of cocoa pod husk (*Theobroma cacao* L.) for seawater desalination. *Proceedings of Mechanical Engineering Research* 231 - 232.

Balentić, J. P., Ačkar, Đ., Jokić, S., Jozinović, A., Babić, J., Miličević, B., Šubarić, D., Pavlović, N. (2018). Cocoa Shell: A By-Product with Great Potential for Wide Application. *Molecules* **23(6)**: 1404.

Barazarte, H., Sangronis E., Unai, E. (2008) Cocoa (*Theobroma cacao* L.) hulls: a posible commercial source of pectins. *Archivos Latinoamericanos de Nutricion* **58(1)**: 64 - 70.

Barišić, V., Jozinović, A., Flanjak, I., Šubarić, D., Babić, J., Miličević, B., Doko, K., Ačkar, Đ. (2020a) Difficulties with use of cocoa bean shell in food production and high voltage electrical discharge as a possible solution. *Sustainability* **12**: 3981.

Barišić, V., Stokanović, M. C., Flanjak, I., Doko, K., Jozinović, A., Babić, J., Šubarić, D., Miličević, B., Cindrić, I., Ačkar, Đ (2020b) Cocoa shell as a step forward to functional chocolates – bioactive components in chocolates with different composition. *Molecules* **25**: 5470.

Battegazzore, D., Bocchini, S., Alongi, J., Frache, A. (2014) Plasticizers, antioxidants and reinforcement fillers from hazelnut skin and cocoa by-products: Extraction and use in PLA and PP. *Polymer Degradation and Stability* **108**: 297 – 306.

Beckett, S. (2009) Chocolate manufacture. *Science and Technology of Enrobed and Filled Chocolate, Confectionery and Bakery Products* 11 – 28.

Beckett, S. (2019) The science of chocolate, 3. izd., Royal Society of Chemistry, UK, 23.

Campos-Vega R., Nieto-Figueroa K. H., Oomah B. D. (2018) Cocoa (*Theobroma cacao* L.) pod husk: Renewable source of bioactive compounds. *Trends in Food Science & Technology* **81**: 172 - 184.

Cantele, C., Rojo-Poveda, O., Bertolino, M., Ghirardello, D., Cardenia, V., Barbosa-Pereira, L., Zeppa, G. (2020) In Vitro Bioaccessibility and Functional Properties of Phenolic Compounds from Enriched Beverages Based on Cocoa Bean Shell. *Foods* **9(6)**: 715.

Chronopoulos, D., Zuurbier, R., Brandstetter, B., Jung, C. (2011) Food comprising alkalized cocoa shells and method therefor. Patent US 2011/0151098 A1, Northfield.

Collar, C., Rosell, C. M., Mugerza, B., Moulay, L. (2009) Breadmaking Performance and Keeping Behavior of Cocoa-soluble Fiber-enriched Wheat Breads. *Food Science and Technology International* **15(1)**: 79 – 87.

Daud, Z., Kassim, A. S. M., Aripin, A. M., Awang, H., Hatta, M. Z. M. (2013) Chemical Composition and Morphological of Cocoa Pod Husks and Cassava Peels for Pulp and Paper Production. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* **7(9)**: 406 - 411.

Eggen I.B. (1979) Cocoa Shell Extract. No. US4156030A. US Patent. 1979 May 22.

EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition, and Allergies (NDA) (2010) Scientific Opinion on Dietary Reference Values for carbohydrates and dietary fibre. *EFSA Journal* **8(3)**: 1462.

Figueira, A., Janick, J., BeMiller, J.N. (1993) New products from *Theobroma cacao*: seed pulp and pod gum. U: Janick, J., Simin, J.E., ur., *New Crops*. New York: Wiley, str. 475 – 478.

Figueira, A., Janick, J., BeMiller, J.N. (1994) Partial characterization of cacao pod and stem gums. *Carbohydrate Polymers* **24(2)** 133 – 138.

Figuroa, K. H. N., Garcia, N. V. M., Vega, R. C. (2019) Cocoa By-products. U: Food Wastes and By-products: Nutraceutical and Health Potential, First Edition (Campos-Vega, R., Oomah, B. D., Vergara-Castañeda, H. A., ured.) John Wiley & Sons Ltd, str. 373 - 411.

Fisal, A., Daud, W. M. A. W., Ahmad, M. A., Radzi, R. (2011) Using cocoa (*Theobroma cacao*) shell-based activated carbon to remove 4-nitrophenol from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal* **178**: 461 – 467.

Franco, R., Oñatibia-Astibia, A., Martínez-Pinilla, E. (2013) Health Benefits of Methylxanthines in Cacao and Chocolate. *Nutrients* **5(10)**: 4159 – 4173.

Ginter, E., Kubec, F. J., Vozar, J., Bobek, P. (1979) Natural hypocholesterolemic agent: pectin plus ascorbic acid. *International Journal for Vitamin and Nutrition Research* **49(4)**: 406 - 412.

Hernández-Hernández, C., Morales-Sillero, A., Fernández-Prior, M. Á., Fernández-Bolaños, J., Aguilera-Herrera, M. de la P., Rodríguez-Gutiérrez, G. (2019) Extra virgin olive oil jam enriched with cocoa bean husk extract rich in theobromine and phenols. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie* **111**: 278 – 283.

Hernández-Hernández, C., Viera-Alcaide, I., Morales Sillero, A.M., Fernández-Bolaños, J., Rodríguez-Gutiérrez, G. (2018) Bioactive compounds in Mexican genotypes of cocoa cotyledon and husk. *Food Chemistry* **240**: 831 - 839.

ICCO (2021) Statistics – Production of Cocoa Beans. ICCO – International Cocoa Organization, <https://www.icco.org/statistics/>. Pristupljeno 16. srpnja 2021.

Igbinadolor, R. O., Onilude, A. A. (2013) Bioprocess systems applied for the production of bio-ethanol from lignocellulosic biomass of cocoa pod husk (*Theobroma cacao* L.) and other agricultural residues: A review. *African Journal of Biotechnology* **12(35)**: 5375 – 5388.

Ismail A., Yee C.L. (2006) Antioxidative effects of extracts of cocoa shell, roselle seeds and a combination of both extracts on the susceptibility of cooked beef to lipid oxidation. *Journal of Food Technology* **4**: 10 – 15.

Joint FAO/WHO Codex Alimentarius Commission (2016) Codex alimentarius: Standard for Cocoa (Cacao) Mass (Cocoa/Chocolate Liquor) and Cocoa Cake. CXS 141-1983.

Jozinović, A., Panak Balentić, J., Ačkar, Đ., Babić, J., Pajin, B., Miličević, B., ... Šubarić, D. (2018) Cocoa husk application in the enrichment of extruded snack products. *Journal of Food Processing and Preservation* **43(2)**, e13866.

Karim, A. A., Azlan, A., Ismail, A., Hashim, P., Abd Gani, S. S., Zainudin, B. H.,, Abdullah, N. A. (2016) Efficacy of cocoa pod extract as antiwrinkle gel on human skin surface. *Journal of Cosmetic Dermatology* **15(3)**: 283 – 295.

Karim, A. A., Azlan, A., Ismail, A., Hashim, P., Abd Gani, S. S., Zainudin, B. H.,, Abdullah, N. A. (2014) Phenolic composition, antioxidant, anti-wrinkles and tyrosinase inhibitory activities of cocoa pod extract. *BMC Complementary and Alternative Medicine* **14(1)**.

Khorasani, A. C., Shojaosadati, S. A. (2017) Improvement of Probiotic Survival in Fruit juice and under Gastrointestinal conditions using Pectin-Nanochitin-Nanolignocellulose as a Novel Prebiotic Gastrointestinal-Resistant Matrix. *Applied food biotechnology* **4(3)**: 179 - 191.

Kim, D. Y., Park, H. J., Park, H. H., Kim, H. S.,, Kwon, I. B. (2000) Manufacturing process of glucosyltransferase inhibitors from cacao bean husk. U.S. Patent US006159451A, 12 December 2000.

Kohn, R. (1982) Binding of toxic cations to pectin, its oligomeric fragments and plant tissues. *Carbohydrate Polymers* **2(4)**: 273 - 275.

Kondo, K., Hirano, R., Matsumoto, A., Igarashr, O.,, Ltahura, H. (1996) Inhibition of LDL oxidation by cocoa. *The Lancet* **348(9040)**, 1514.

Laconi, E.B., Jayanegara, A. (2015) Improving nutritional quality of cocoa pod (*Theobroma cacao*) though chemical and biological treatments for ruminant feeding: in vitro and in vivo evaluation. *Asian Australasian Journal of Animal Science* **28 (3)**: 343 - 350.

Lecumberri, E., Mateos, R., Izquierdo-Pulido, M., Rupérez, P., Goya, L.,, Bravo, L. (2007) Dietary fibre composition, antioxidant capacity and physico-chemical properties of a fibre-rich product from cocoa (*Theobroma cacao* L.). *Food Chemistry* **104(3)**: 948 – 954.

Liu, Y., Shi, Z., Maximova, S., Payne, M. J., & Guiltinan, M. J. (2013). Proanthocyanidin synthesis in *Theobroma cacao*: Genes encoding anthocyanidin synthase, anthocyanin reductase, and leucoanthocyanidin reductase. *BMC Plant Biology* **13(1)**: 202.

Lu, F., Rodriguez-Garcia, J., Van Damme, I., Westwood, N. J., Shaw, L., Robinson, J. S., Warren, G., Chatzifragkou, A., McQueen Mason, S., Gomez, L., Faas, L., Balcombe, K., Srinivasan, C., Picchioni, F., Hadley, P., Charalampopoulos, D. (2018) Valorisation strategies for cocoa pod husk and its fractions. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **14**: 80 – 88.

- Magistrelli D., Zanchi R., Malagutti L., Galassi G., Canzi E., Rosi F. (2016) Effects of cocoa husk feeding on the composition of swine intestinal microbiota. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **64**: 2046 – 2052.
- Mancini, G., Papirio, S., Lens, P. N. L., Esposito, G. (2016) Effect of N-methylmorpholine-N-oxide Pretreatment on Biogas Production from Rice Straw, Cocoa Shell, and Hazelnut Skin. *Environmental Engineering Science* **33(11)**: 843 – 850.
- Manzano P., Hernández J., Quijano-Avilés M., Barragán A., Chóez-Guaranda I., Viteri R., Valle O. (2017) Polyphenols extracted from *Theobroma cacao* waste and its utility as antioxidant. *Emirates Journal of Food and Agriculture* **29**, 45.
- Martínez, R., Torres, P., Meneses, M. A., Figueroa, J. G., Pérez-Álvarez, J. A., Viuda-Martos, M. (2012) Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of cocoa (*Theobroma cacao* L.) co-products. *Food Research International* **49(1)**: 39 – 45.
- Martínez-Angel, J. D., Villamizar-Gallardo, R. A., Ortíz-Rodríguez, O. O. (2015) Characterization and evaluation of cocoa (*Theobroma cacao* L.) pod husk as a renewable energy source. *Agrociencia* **49(3)**: 329 - 345.
- Martínez-Cervera, S., Salvador, A., Mugerza, B., Moulay, L., Fiszman, S. M. (2011) Cocoa fibre and its application as a fat replacer in chocolate muffins. *LWT - Food Science and Technology*, **44(3)**: 729–736.
- Nair, K. P. P. (2010) Cocoa (*Theobroma cacao* L.). U: The agronomy and economy of important tree crops of the developing world, (Nair, K. P. P., ured.), Elsevier, Amsterdam Netherlands, str. 131 - 180.
- Oddoye, E. O. K., Agyente-Badu, C. K., Gyedu-Akoto, E. (2012) Cocoa and Its By-Products: Identification and Utilization. *Chocolate in Health and Nutrition* 23 – 37.
- Oddoye, E. O. K., Rhule S. W. A., Agyente-Badu K., Anchirinah, V., Ansah, F. O. (2010) Fresh cocoa pod husk as an ingredient in the diets of growing pigs. *Scientific Research and Essays* **5(10)**: 1141 – 1144.
- Okiyama D. C.G., Navarro S. L.B., Rodrigues C. E.C. (2017) Cocoa shell and its compounds: Application in the food industry. *Trends in Food Science & Technology* **63**: 103 - 112.
- Pavlović N., suradnici (2019) Cocoa bean shell – a promising by-product rich in bioactive compounds. *Food in Health and Disease* **8(2)**: 116 - 122.
- Rojo-Poveda O., Barbosa-Pereira L., Mateus-Reguengo L., Bertolino M., Stévigny C., Zeppa G. (2019) Effects of particle size and extraction methods on cocoa bean shell functional beverage. *Nutrients* **11**: 867.
- Rojo-Poveda O., Barbosa-Pereira L., Zeppa, G., Stévigny C. (2020) Cocoa bean shell – a by product with nutritional properties and biofunctional potential. *Nutrients* **12**: 1123.

- Samah, O. A., Sias, S., Hua, Y. G., Hussin, N. N. (2011) Production of ethanol from cocoa pod hydrolysate. *Journal of Mathematical and Fundamental Sciences* **43(2)**: 87 - 94.
- Sánchez, D., Quiñones, M., Moulay, L., Mugerza, B., Miguel, M., Alexandre, A. (2011) Soluble fiber-enriched diets improve inflammation and oxidative stress biomarkers in Zucker fatty rats. *Pharmacological Research* **64(1)**: 31 – 35.
- Santana, N. B., Dias, J. C. T., Rezende, R. P., Franco, M., Oliveira, L. K. S., Souza, L. O. (2018) Production of xylitol and bio-detoxification of cocoa pod husk hemicellulose hydrolysate by *Candida boidinii* XM02G. *PLOS ONE* **13(4)**.
- Sobamiwa, O., & Longe, O. G. (1994). Utilization of cocoa-pod pericarp fractions in broiler chick diets. *Animal Feed Science and Technology* **47(3-4)**: 237 – 244.
- Taiwo, O.E., F.A.O. Osinowo (2001) Evaluation of various agro-wastes for traditional black soap production. *Bioresource Technology* **79(1)**: 95 - 97.
- Thakur, B. R., Singh, R. K., Handa, A. K., Rao, M. A. (1997) Chemistry and uses of pectin — A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **37(1)**: 47 – 73.
- Tu, C. (2015) Study about Stability of Cacao Husk Pigment and its Dyeing Properties on Cotton. *Key Engineering Materials* **671**: 133 – 138.
- Turcotte, V., Blais, J. F., Mercier, G., Drogui, P. (2009) Use of cocoa shells as biofiltration support for the treatment of effluents from the food industry. *Canadian Journal of Civil Engineering* **36**: 1059 – 1070.
- Vásquez, Z. S., de Carvalho Neto, D. P., Pereira, G. V. M., Vandenberghe, L. P. S., de Oliveira, P. Z., Tiburcio, P. B., Rogez, H. L. G., Neto, A. G., Soccol, C. R. (2019) Biotechnological approaches for cocoa waste management: A review. *Waste Management* **90**: 72 – 83.
- Vriesmann, L. C., Amboni, R. D. d. M. C., de Oliveira Petkowicz, C. L. (2011) Cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.): Composition and hot-water-soluble pectins. *Industrial Crops and Products* **34(1)**: 1173 – 1181.
- Vriesmann, L. C., de Oliveira Petkowicz, C. L. (2017) Cacao pod husks as a source of low-methoxyl, highly acetylated pectins able to gel in acidic media. *International Journal of Biological Macromolecules* **101**: 146 – 152.
- Yapo, B. M., Besson, V., Benoit, B. K., Kouassi, L. K. (2013) Adding Value to Cacao Pod Husks as a Potential Antioxidant-Dietary Fiber Source. *American Journal of Food and Nutrition* **1(3)**: 38 - 46.
- Zumbé, A. (1998) Polyphenols in cocoa: are there health benefits?. *Nutrition Bulletin* **23(1)**: 94 – 102.

Izjava o izvornosti

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

Maja Šturlan

Ime i prezime studenta

