مقاله علمی پژوهشی/ نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی/ جلد ۳۱ شماره ۱/ سال ۱۴۰۰/ صفحات ۱۲۹ تا ۱۴۲

DOI: 10.22034/fr.2021.37184.1709

اثرات فرآیند قلیایی کردن بر کیفیت پودر کاکائو تولید شده

فریبا محمدی الستی[۱]، نارملا آصفی[۲*]، رامین ملکی[۳] و سید صادق سیدلو هریس[۴]

تاریخ دریافت : ۹۸/۹/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۹/۳/۱۰

[۱] دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز

[۲] دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز

[۳] استادیار گروه کروماتوگرافی پژوهشکده جهاد کشاورزی ارومیه

[۴] دانشیار گروه مهندسی بیوسیستم دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

[*] مسئول مکاتبه: Email: n.asefi@iaut.ac.ir

چکیده

زمینه مطالعاتی: دانه‌های کاکائو به شکل خام یا فراوری شده، در سطح وسیعی در محصولات غذایی مورد استفاده قرار می گیرند. از فاکتورهای کیفی محصولات حاوی پودر کاکائو میزان پلی فنل و شدت رنگ می باشد که فرایند قلیایی کردن یکی از مراحل مهم برای تغییر رنگ پودر کاکائو محسوب می‌شود. **هدف**: مطالعه‌ی حاضر در جهت بررسی اثر نوع و غلظت‌های مختلف محلول‌های قلیایی بر میزان رنگ و پلی‌فنول‌کل پودر کاکائو انجام شد. **روش کار**: دانه‌های کاکائوی خشک شده‌ی واریته‌ی کامرون، با غلظت‌ها و ترکیب‌های مختلفی از محلول‌های NaOH، K_2CO_3 و NH_4HCO_3 قلیایی شدند. تیمارها از نظر ویژگی‌های شیمیایی و خواص حسی (عطر و طعم، رنگ و مزه) مورد بررسی قرار گرفتند. **نتایج**: نشان داده شد که با تغییر نوع و غلظت محلول قلیایی، مقدار شاخص قهوه‌ای‌شدن (OD_{460} / OD_{525}) و میزان پلی‌فنول کل و دیگر ویژگی‌های شیمیایی مورد مطالعه (رطوبت، خاکستر، خاکستر نامحلول در اسید و pH) به طور معنی‌داری تغییر یافته‌است ($p \leq ۰/۰۱$). بیشترین مقدار شاخص قهوه‌ای شدن و کمترین نسبت مونومر آنتو سیانین‌ها به محتوای پلیمرهای زرد و قهوه‌ای (F_1 / F_3) در نمونه‌های قلیایی‌شده در مقایسه با نمونه‌ی شاهد مشاهده شد. نمونه شاهد دارای مقادیر پلی‌فنول کل بیشتری نسبت به پ/ودر کاکائوی قلیایی بود. علاوه براین، در نمونه‌های قلیایی شده، با افزایش غلظت قلیا، مقادیر پلی‌فنول کاهش یافت. **نتیجه گیری نهایی**: در غلظت یکسان، قلیائیت با محلول NaOH در مقایسه با قلیائیت با محلول K_2CO_3، میزان پلی‌فنول بالاتر، اما میزان شاخص قهوه‌ای‌شدن پایین‌تری تولید کرد. بیشترین مقدار شاخص قهوه‌ای شدن در نمونه‌ای که با محلول ترکیبی ۱/۵ درصد K_2CO_3 و ۰/۵ درصد NH_4HCO_3 قلیایی شده بود، مشاهده گردید.

واژگان کلیدی: پودر کاکائو، قلیاییت، رنگ، پلی‌فنول

مقدمه

کاکائو یک کالای با اهمیت و مهم کشاورزی و اقتصادی در جهان می‌باشد و جزو مواد اولیه اساسی در تولید شکلات و پودر کاکائو محسوب می‌شود. پودر کاکائو عمدتاً در تهیه نوشیدنی‌ها و برای اهداف شیرینی پزی استفاده می شود (آپاراتوسی و همکاران ۲۰۱۶). کاکائو به عنوان اصلی‌ترین کالای کشاورزی- صادراتی برای چندین کشور تولید کننده در غرب و مرکز آفریقا، از جمله ساحل عاج ، نیجریه، کامرون و غنا در نظر گرفته‌می شود (افوواکوا و همکاران ۲۰۱۱). دانه‌های کاکائو از درخت کاکائو (*T. Cacao*) *Theobroma* متعلق به خانواده *Malvaceae* بدست می‌آید (آلورسون و همکاران ۱۹۹۹). مناطق کشت *T. Cacao* دارای میانگین دمایی حدود ۲۷ درجه سلسیوس، رطوبت بالا و بارندگی فراوان می‌باشد (بکت ۲۰۰۹). ثابت شده است که پالپ کاکائو سرشار از مولکول‌های قندی قابل تخمیر حدود ۹ تا ۱۳ درصد وزنی (لیما و همکاران ۲۰۱۱) مانند گلوکز، فروکتوز و ساکارز (لفبر و همکاران ۲۰۱۰)، اسیدیته بالا (pH معادل ۳- ۳/۵) به دلیل حضور اسیدهای آلی مختلف، البته بیشتر اسید سیتریک (گوهی و همکاران ۲۰۱۰) و پروتئین در محدوده ۰/۴ تا ۰/۶ درصد وزنی می باشد (لیما و همکاران ۲۰۱۱). دانه‌ی کاکائو از منابع شناخته شده‌ی آنتی اکسیدان است و دارای مقدار زیادی پلی‌فنل (۱۲- ۱۸٪ وزن خشک کل لوبیا) می‌باشد. پلی‌فنول‌های کاکائو با ترکیبات عطر و طعم، رنگ و مواد مغذی محصولات کاکائو در ارتباط می باشد (نمی‌ناک ۲۰۰۶). دانه‌های کاکائو دارای مقدار زیادی کربوهیدرات می‌باشند. بیشتر این کربوهیدرات به صورت نشاسته، فیبر محلول و غیر محلول است (بکت ۲۰۰۹). از شاخص‌های مختلفی برای ارزیابی کیفیت لوبیای کاکائو استفاده می شود که شامل اندازه، تعداد، رنگ و اسیدیته‌ی لوبیا می‌باشد (مگی و همکاران ۲۰۱۲).

برای تهیه‌ی پودر کاکائو، مغز دانه کاکائو را آسیاب کرده و خمیر کاکائو بدست می‌آید. خمیر کاکائو در مرحله بعد تحت فشار مکانیکی قرار گرفته و با خروج قسمتی از چربی آن، کیک کاکائو حاصل می‌شود. سپس در نتیجه‌ی پودر کردن باقی مانده کیک کاکائو به روش مکانیکی پودر کاکائو بدست می‌آید (استاندارد ۱۳۸۴).

فرایند قلیایی‌کردن در قرن نوزدهم در هلند گسترش یافت. امروزه، قلیایی‌کردن را به منظور بهبود رنگ، عطر و طعم کاکائو و افزایش توانایی دیسپرسیون (پراکندگی) ذرات پودر کاکائو در نوشابه انجام می‌دهند، این عمل با پلیمریزاسیون پیچیده‌ی پلی‌فنول‌ها، طعم گسی را کاهش می‌دهد، همچنین باعث کاهش تلخی شده و محصولات تیره‌تری تولید می‌کند (جیسومتی و همکاران ۲۰۱۴). قلیائیت باعث می‌شود که در طول بودادن ترکیبات قهوه‌ای غیر آنزیمی توسعه یابد. pH بالا منجر به تولید الکیل پیرازین‌ها و الدئیدهای استرکری (ترکیبات عطر و طعم مطلوب) می‌شود (هوانگ و بارینجر ۲۰۱۰). تغییر رنگ نیز بدلیل وجود ترکیباتی می‌باشد که از مولکول‌های اپی‌کاتچین ساخته شده‌اند که در طی فرایندهای مختلف کاکائو مانند تخمیر، خشک کردن و بودادن ممکن است با یکدیگر ترکیب شوند. این ترکیبات میزان رنگ مولکول را افزایش داده و کاکائو را تیره‌تر می‌کنند. محققان گزارش دادند که درصد مواد معطر و رنگی را می توان با تغییر مقدار سدیم یا کربنات پتاسیم مورد استفاده در طی فرآیند قلیایی تغییر داد (یو و همکاران ۲۰۱۲). میزان pH، رطوبت، زمان و دمای بودادن باید به دقت تعیین گردد، چون احتمال تشکیل انواع مختلفی از رنگ‌ها وجود دارد (بکت ۲۰۰۹). قلیایی‌کردن روشی برای تغییر رنگ کاکائو با تولید ترکیبات قهوه‌ای غیرآنزیمی میلارد و افزایش تولید ترکیبات کینونی می باشد (بنوی ۲۰۰۵). درجه قلیایی‌کردن با قدرت محلول قلیایی، نوع قلیا، زمان و دمای فرایند کنترل می‌شود (کاستیک ۱۹۹۷). اگرچه در فرایند قلیایی‌کردن ترکیبات پلی‌فنولی، رنگ خاص محصولات کاکائو را توسعه می‌دهد، مطالعات اندکی در رابطه با روابط بین شرایط قلیایی، رنگ محصولات کاکائو و مقدار پلی‌فنول انجام شده‌است. از آنجا که معمولاً در فرایند تولید پودر کاکائو، عمل قلیایی‌کردن استفاده می‌شود، به منظور پاسخگویی به مطالبات مشتریان، خواص پودر کاکائو (رنگ و محتوای پلی‌فنول) را می‌توان با استفاده از کنترل کردن پارامترهای مختلف قلیایی‌کردن تعیین کرد، در این مطالعه پودر کاکائو تحت

شـــرایط مختلف فرایند قلیایی‌کردن (غلظت ها و انواع مختلف قلیا) قرار گرفت و ســـپس برخی ویژگی‌هـای شـیمیایی و ویژگی‌های حســی پودر کاکائو در شـرایط مختلف فرایند قلیایی‌کردن مورد بررســی قرار گرفته و نحوه دقیق فرآیند و مشخصه‌های مورد نظر که بر روی خصـــوصـــیات محصـــول نهایی، در فرآیند قلیایی‌کردن تاثیرگذار می‌باشـــند، مشـــخص گردید و تاثیر ســـطوح مختلف فـاکتورهـای مهم جهت بهینـه‌ســـازی فرایند قلیایی‌کردن به منظور حصول خصوصیات کیفی مطلوب صـــورت گرفت، همچنین در این تحقیق از محلول قلیاهای ترکیبی نیز استفاده شد و تاثیر آن‌ها نیز بررسی شد. در این را ستا همچنین سعی بر آن شد که ترکیبات رنگی و کســـر های رنگ ســـنجی در شـــرایط مختلف فرایند قلیایی‌کردن مورد بررســـی قرارگیرند، زیرا رنگ نیز یکی از ویژگی‌های مهم کیفی در صنعت کاکائو و فراورده‌های آن می‌باشـــد که این ویژگی با فرایند قلیایی‌کردن تحت تاثیر قرارگرفته و بهبود می‌یابد.

مواد و روش‌ها

مواد: در مطالعه حاضـــر از دانه‌ی کاکائو کامرون (ارقام *Forastero*) اسـتفاده شـد. دانه‌های کاکائو (تخمیر شـده، خشک و بوجاری شده) از شرکت صنعتی شیرین عسل (ایران- تبریز) تهیه شـــد. کربنات پتاســـیم (K_2CO_3)، هیـدروکســـیـد ســـدیم (NaOH)، بی‌کربنـات آمونیوم (NH_4HCO_3)، اسید کلریدریک ، n- هگزان، اسید استیک، اسید گالیک، متانول، اسید فرمیک، استون، کربنات سدیم (Na_2CO_3)، معرف Folin-Ciocalteu و ســـایر معرف‌های تجزیه‌ای از شـــرکت ســـیگما (*St. Louis, Missouri*) خریداری شد.

روش تولید: خشـــک کردن و تخمیر دانه های کاکائو مطابق با روش محلی در کامرون انجام شـــده، بنابراین اطلاعات دقیقی در رابطه با کیفیت این مراحل در دســـت نیست. لوبیاهای کاکائو کامرون تحت تمیز کردن، خشک کردن در ۱۰۰ درجه سلسیوس، پوست‌کنی وآسیاب برای تبدیل شـــدن به مغز کاکائو (nib) قرار گرفتند و ســـپس مطابق جدول ۱ در غلظت ها و ترکیب های مختلف با محلول‌های NaOH، K_2CO_3 و NH_4HCO_3 قلیایی شدند. مغزهای کاکائوی قلیایی‌شـــده به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۳۰ درجه ســـلســـیوس بوداده شـــدند. نمونه‌ها در یک آسـیاب آزمایشـگاهی (سـاخت آلمان، مدل *Ika*) به پودر تبدیل شـــده و تا زمان انجام آزمون‌ها در دمای ۴ درجه سلسیوس یخچال نگه‌داری شدند.

آزمون‌ها

رطوبت، میزان خاکستر، میزان خاکستر نامحلول در اسید و pH مطابق استاندارد ملی ایران شماره ۳۸۳ اندازه گیری شد. رنگ نمونه‌ها طبق روش (سرابنوی، ۱۹۹۷)، بعد از استخراج با محلول اسید کلریدریک غلیظ و متانول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (ساخت کشور امریکا، مدل HACH) اندازه گیری شد، مقدار جذب نمونه‌ها در طول موج ۴۶۰ نانومتر و ۵۲۵ نانومتر تعیین شد. حاصل تقسیم مقدار جذب در طول موج ۴۶۰ نانومتر بر مقدار جذب در طول موج ۵۲۵ نانومتر به عنوان شاخص قهوه‌ای‌شدن بیان شد. یکی دیگر از شاخص‌های کیفیت کاکائو، نسبت محتوای آنتوسیانین و مشتقات اسید هیدروکسی سینامیک (F_1)، رنگ قرمز (F_2)، و رنگ‌های زرد قهوه‌ای (F_3) است. این بخش‌ها با استفاده از (۱ ۰ میلی‌لیتر/ لیتر) HCl / CH3OH ۱۲ مولار، اسید فرمیک ۵۰ درصد و اسید فرمیک خالص به ترتیب (۲۵ میلی‌لیتر از هر حلال) تعیین شد. این شاخص‌ها توسط ستون کروماتوگرافی (ساخت کشور امریکا، مدل *Agilent*) از هم جدا شدند. مقدار جذب در طول موج ۵۲۵ نانومتر در اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری و نتایج آزمایش به صورت نسبت F_1 / F_3 ارائه شد. مقدار ترکیبات پلی‌فنول‌کل تیمارها برحسب اکی‌والان اسیدگالیک mg/g با معرف سیوکالتیو طبق روش (لی و همکاران، ۲۰۱۴) در طول موج ۷۶۰ نانومتر در اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. ارزیابی حسی (عطر و طعم، رنگ و مزه) طبق جدول استاندارد ملی ایران به شماره۳۸۳ و به روش ۵ نقطه ای هدونیک با استفاده از یک مقیاس ساختار یافته؛ امتیازات ۱-۵ (۱ بسیار بد ؛ ۲ بد ؛ ۳ متوسط؛ ۴ خوب ؛ ۵ بسیار خوب) انجام گرفت (بنوی، ۲۰۰۵).

تجزیه و تحلیل آماری

آزمایش‌های کیفی در سه تکرار و در قالب طرح کاملا تصادفی (CRD) انجام شدند. تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) با استفاده از نرم افزارآماری Mstatc انجام شد. از آزمون دانکن برای مقایسه تفاوت بین میانگین مقادیر در سطح معنی‌داری ($P \leq ۰/۰۱$) استفاده شد.

بحث و نتایج

بهینه سازی پارامترهای فرایند قلیایی‌کردن در هنگام تولید پودر کاکائو، نقش بسزایی در بهبود کیفیت رنگ محصول نهایی دارد. فرایند قلیایی‌کردن، از طریق تولید o-quinones و محصولات واکنش های میلارد به‌ویژه ایجاد ترکیبات قهوه‌ای غیرآنزیمی، رنگ پودر کاکائو را تغییر می‌دهد (کاستیک ۱۹۹۷؛ ویسگوت ۱۹۸۸؛ ویانت و همکاران، ۱۹۹۱). در فرآیند قلیایی‌کردن محلول‌های قلیایی مختلفی قابل استفاده هستند، با وجود این، K_2CO_3 و NaOH جزو رایج‌ترین محلول‌های قلیایی مورد استفاده در صنعت می‌باشند (کاستیک ۱۹۹۷). در این مطالعه، پودر کاکائو تحت عمل قلیادیت با محلول های مختلف قلیایی در غلظت های مختلف قرارگرفت و مقدار رنگ، پلی‌فنول و برخی ویژگی‌های شیمیایی آن بررسی شد.

بررسی اثرات متغیرهای پژوهش بر ویژگی‌های شیمیایی تیمارها

طبق جدول شماره ۱، pH تیمارها متناسب با افزایش غلظت قلیا افزایش یافت. افزایش pH ناشی از خنثی‌سازی اسیدهای آزاد موجود در دانه‌ی طبیعی کاکائو می‌باشد (سرابنوی و ونتورا کول ۲۰۰۲). این نتایج با تجزیه و تحلیل و بررسی رنگ نمونه‌ها، بیشتر تأیید شد؛ نشان داده شد که غلظت بالای قلیا، باعث ایجاد رنگ تیره‌تر در نمونه‌ها می‌شود (نمونه‌های A_8 و A_9). قبلاً نتایج مشابهی در مطالعه‌ی تأثیر نوع محلول قلیایی و غلظت‌های مختلف آن بر روی رنگ مشروبات کاکائو بدست آمده‌است (ردریگوز و همکاران ۲۰۰۹). تغییر در نوع و غلظت محلول قلیایی تأثیر معنی‌داری ($p \leq ۰/۰۱$) بر روی رطوبت نمونه‌ها نشان داد. سطح بالای خاکسترکل نشان‌دهنده استفاده از محلول‌های قلیایی با غلظت بالا می‌با شد. طبق نظر سازمان ا ستاندارد ملی ایران، سطح حداکثر خاکسترکل، ۱۴ درصد وزنی می‌باشد.

همانطور که در جدول ۱ مشاهده شد، با افزایش غلظت محلول قلیایی، میزان خاکسترکل و خاکستر نامحلول در اسید افزایش یافته‌است و همچنین تغییر نوع قلیا نیز، باعث تغییر این ویژگی‌ها می‌شود. نتایج مشابهی در تحقیقات گذشته، در مورد استفاده از NaOH گزارش شده است (ادونسی و لانگ ۱۹۹۸؛ ردریگوز و همکاران ۲۰۰۹). نمونه A_2 که با محلول ۱ ٪ K_2CO_3 قلیایی شده‌است، درصد خاکستر کمتری دارد و از نظر این ویژگی نمونه‌ی مطلوبی می‌باشد.

جدول ۱- تأثیر شرایط مختلف قلیایی‌کردن بر روی ترکیبات شیمیایی (مقدار رطوبت، خاکستر و خاکستر نامحلول در اسید (٪)، مقدار پلی‌فنول‌کل (میلی‌گرم/ گرم) و pH) نمونه‌های پودر کاکائو

Table 1- Conditions of alkalization, proximate composition (w/w %), the total polyphenol content (mg/g) and pH of cocoa powders

Degree of alkalization	Sample	pH	Moisture	Ash	acid-insoluble ash	Total polyphenols
Non-alkalized cocoa powder	A0	5.35 ± 0.10 $^{d1)}$	2.513 ± 0.46 ^{b}	9.177 ± 0.30 ^{e}	0.273 ± 0.03^{bc}	16.75 ± 0.25^{a}
Cocoa powder with a light degree of alkalization						
alkalization via 1% NaOH solution	A1	7.02 ± 0.02^{bc}	2.667 ± 0.37 ^{b}	10.290 ± 0.29 ^{cd}	0.283 ± 0.07^{bc}	15.85 ± 0.36 ^{b}
alkalization via 1% K2CO3 solution	A2	6.89 ± 0.01 ^{c}	3.850 ± 0.14 ^{a}	10.113 ± 0.10 ^{d}	0.337 ± 0.03^{ab}	14.34 ± 0.10 ^{c}
alkalization via 1.5% NaOH & 0.5% K_2CO_3 solution	A3	6.83 ± 0.06 ^{c}	3.493 ± 0.04 ^{a}	10.517 ± 0.28 ^{cd}	0.247 ± 0.03 ^{c}	15.44 ± 0.19 ^{b}
alkalization via 1% NaOH & 1% K_2CO_3 solution	A4	7.04 ± 0.12^{bc}	3.617 ± 0.13 ^{a}	10.220 ± 0.14 ^{cd}	0.227 ± 0.02 ^{c}	15.74 ± 0.30 ^{b}
alkalization via 0.5% NaOH & 1.5% K_2CO_3 solution	A5	7.00 ± 0.10^{bc}	3.687 ± 0.43 ^{a}	10.423 ± 0.08 ^{cd}	0.290 ± 0.01^{bc}	13.86 ± 0.13 ^{c}
alkalization via 1.5% NaOH & 0.5% NH_4HCO_3 solution	A6	7.23 ± 0.19 ^{b}	2.783 ± 0.18 ^{a}	11.537 ± 0.31 ^{b}	0.303 ± 0.02^{bc}	13.27 ± 0.07 ^{d}
alkalization via 1.5% K_2CO_3 & 0.5% NH_4HCO_3 solution	A7	6.94 ± 0.03^{bc}	3.820 ± 0.19 ^{a}	10.870 ± 0.39 ^{c}	0.347 ± 0.02^{ab}	13.07 ± 0.19 ^{d}
Cocoa powder with a heavy degree of alkalization						
alkalization via 3% NaOH solution	A8	8.28 ± 0.10 ^{a}	2.883 ± 0.09 ^{b}	12.272 ± 0.42 ^{a}	0.347 ± 0.02^{ab}	10.95 ± 0.20 ^{e}
alkalization via 3% K_2CO_3 solution	A9	8.38 ± 0.29 ^{a}	4.023 ± 0.11 ^{a}	13.280 ± 0.06 ^{a}	0.400 ± 0.05 ^{a}	10.49 ± 0.09 ^{e}

جدول ۲- تأثیر شرایط مختلف قلیایی‌کردن بر روی مقدار جذب در نمونه های پودر کاکائو

Table 2- Effect of varying degrees of alkalization on absorbance values of cocoa powders

Sample[1)]	Color Description[2)]	Color and Absorbance value						
		OD 460	OD 525	OD_{460}/OD_{525}	OD_{525} of F_1	OD_{525} of F_2	OD_{525} of F_3	F_1/F_3
A0	light brown	0.560 ± 0.02 [a3)]	0.495 ± 0.11 [a]	1.158 ± 0.20 [c]	0.105 ± 0.01 [a]	0.062 ± 0.02 [a]	0.334 ± 0.01 [a]	0.30 ± 0.02 [a]
A1	red/brown	0.455 ± 0.06 [b]	0.350 ± 0.00 [b]	1.297 ± 0.21[bc]	0.041 ± 0.02 [b]	0.023 ± 0.01 [b]	0.153 ± 0.02 [b]	0.26 ± 0.02[ab]
A2	brown	0.390 ± 0.02 [b]	0.240 ± 0.01[bc]	1.627 ± 0.13[ab]	0.025 ± 0.01[bc]	0.019 ± 0.01 [b]	0.135 ± 0.01 [b]	0.20 ± 0.06[bcd]
A3	red/brown	0.410 ± 0.05 [b]	0.285 ± 0.01[bc]	1.423 ± 0.23[abc]	0.033 ± 0.02[bc]	0.025 ± 0.01 [b]	0.139 ± 0.02 [b]	0.23 ± 0.02[abc]
A4	brown	0.375 ± 0.01 [b]	0.250 ± 0.06[bc]	1.553 ± 0.39[ab]	0.031 ± 0.01[bc]	0.022 ± 0.01 [b]	0.138 ± 0.01 [b]	0.23 ± 0.05[bcd]
A5	brown	0.395 ± 0.04 [b]	0.245 ± 0.01[bc]	1.617 ± 0.27[ab]	0.030 ± 0.02[bc]	0.020 ± 0.01 [b]	0.136 ± 0.01 [b]	0.22 ± 0.01[bcd]
A6	black/ brown	0.420 ± 0.02 [b]	0.245 ± 0.04[bc]	1.740 ± 0.32 [a]	0.020 ± 0.01[bc]	0.031 ± 0.02 [b]	0.106 ± 0.01 [c]	0.18 ± 0.02[bcd]
A7	black/ brown	0.375 ± 0.03 [b]	0.210 ± 0.01 [c]	1.787 ± 0.08 [a]	0.020 ± 0.01[bc]	0.034 ± 0.01 [b]	0.111 ± 0.01 [c]	0.18 ± 0.04[bcd]
A8	dark red	0.072 ± 0.01 [c]	0.049 ± 0.02 [d]	1.517 ± 0.28[abc]	0.014 ± 0.01 [c]	0.013 ± 0.01 [b]	0.074 ± 0.01 [d]	0.16 ± 0.06 [cd]
A9	dark brown	0.056 ± 0.00 [c]	0.032 ± 0.00 [d]	1.747 ± 0.02 [a]	0.010 ± 0.00 [c]	0.011 ± 0.01 [b]	0.071 ± 0.02 [d]	0.14 ± 0.01 [d]

*اعداد، میانگین ± انحراف معیار از سه تکرار می باشد، حروف متفاوت نشان‌دهنده‌ی وجود اختلاف معنی‌دار می‌باشد ($P \leq ۰/۰۱$).

[۱]توصیف رنگ، شرح بصری می‌باشد و توصیف با تجهیزات دستگاهی خاص نیست.

بررسی اثرات متغیرهای پژوهش بر ویژگی‌های رنگ تیمارها

تأثیر نوع محلول قلیایی بر روی رنگ و کسرهای رنگ سنجی (مقدار OD_{525}/OD_{460} و F_1/F_3)

بر اساس نتایج آماری جدول ۲ مشخصات رنگ و کسرهای رنگی نمونه‌ها در تیمارهای مختلف، اختلاف آماری معنی‌دار دارند ($p \leq ۰/۰۱$). هنگام استفاده از محلول قلیایی K_2CO_3، پودرهای کاکائو A_2 و A_9، رنگ‌های تیره‌تری به نمایش گذاشتند، همچنین زمانی که برای قلیائیت از محلول NH_4HCO_3 همراه با سایر محلول‌های قلیایی (مانند محلول K_2CO_3 و NaOH) استفاده شد، پودرهای کاکائو A_6 و A_7 به رنگ‌های بسیار تیره‌تری دیده شدند. طبق تحقیقات لی و همکاران، از آنجا که انواع محلول‌های قلیایی مورد استفاده دارای بنیان های مختلفی می باشند، واکنش های میلارد در معرض محیط های مختلفی از نظر pH قرار می‌گیرند. علاوه براین، یون های K^+، Na^+ و NH_4^+ ممکن است تغییراتی در ساختار آنتوسیانین ایجاد کنند (لی و همکاران ۲۰۱۴) و بنابراین نمونه های پودر کاکائو، رنگ‌های مختلفی را به نمایش گذاشتند. مشابه این مطالعه، پژوهش دیگر (ویسگوت ۱۹۸۸) بیان نمود که محلول K_2CO_3 رنگ قرمز- قهوه ای در کاکائو ایجاد می‌کند و محلول NaOH با میزان خنثی‌سازی قوی رنگ‌های عمیق قرمز ایجاد می‌کند، مخصوصاً اگر با یک مرحله اکسیداسیون و هوادهی ترکیب شود. اگر محلول NH_4HCO_3 با سایر محلول‌های قلیایی (مانند محلول‌های K_2CO_3 و NaOH) مخلوط شود و اگر مرحله قلیایی‌کردن با یک مرحله اکسیداسیون همراه باشد، پودرهای تیره‌تری تولید می‌کند (ویسگوت ۱۹۸۸؛ توصیف رنگ در جدول ۲). ارزیابی رنگ پودر های کاکائو یکی از روش‌هایی است که برای تعیین کیفیت آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد (اوهن ۲۰۱۴). واکنش میلارد باعث افزایش تشکیل رنگدانه‌ی قهوه‌ای شد، که در نتیجه باعث افزایش شاخص قهوه‌ای شدن (OD_{460}/OD_{525}) درپودرهای کاکائوی قلیایی شد. تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) نشان داد که با تغییر نوع محلول قلیایی، شاخص قهوه‌ای‌شدن پودرهای کاکائو به طور قابل توجهی ($p \leq ۰/۰۱$) تغییر یافته‌ا ست. بالاترین مقدار شاخص قهوه‌ای شدن در نمونه‌ی A_7 (قلیائیت با محلول ترکیبی ۱/۵ ٪ K_2CO_3 و محلول ۰/۵ ٪ NH_4HCO_3) مشاهده شد. مقدار شاخص قهوه‌ای‌شدن در پودر کاکائو قلیایی‌نشده (نمونه A_0) از عدد ۱/۱۵۸ به عدد ۱/۷۸۷ در پودر کاکائوی قلیایی‌شده (نمونه A_7) افزایش یافت. کمترین مقدار شاخص قهوه‌ای‌شدن در بین نمونه‌های قلیایی، در نمونه‌ی A_1 (قلیائیت با محلول ۱ ٪ NaOH) مشاهده شد. پودر کاکائوی قلیایی‌شده با محلول ۳ ٪ K_2CO_3 (نمونه A_9) نسبت به نمونه قلیایی شده با محلول ۳ ٪ NaOH (نمونه A_8) رنگ تیره‌تری

نشـــان داد و دارای مقـدار OD_{460} / OD_{525} بـالاتری می‌باشد. لی و همکاران (۲۰۱۴) نتایج مشابهی را هنگام اســتفاده از انواع مختلف محلول های قلیایی در فرایند قلیایی کردن گزارش دادند. رنگدانه مهم‌ترین عامل مؤثر در رنگ پودر کاکائو است. علاوه بر واکنش‌های میلارد، رنگ‌های تیره از ترکیب قند و آنتوسیانین ایجاد شدند و بنابراین پایداری نمونه قلیایی در اثر گلیکوزیلاســیون افزایش یافت. میزان جذب آنتوسیانین در طول موج ۵۲۵ نانومتر مشـخص شـد. با تغییر نوع محلول قلیایی میزان جذب آنتوســیانین در طول موج ۵۲۵ نانومتر به طور معنی‌داری ($p \leq ۰/۰۱$) تغییر یافت. شـــاخص‌های دیگر ویژگی رنگ پودر کاکائو شـــامل مونومر آنتوســیانین (F_1)، محتوای پلیمر قرمز (F_2) و محتوای پلیمر زرد و قهوه‌ای (F_3) بود. نسبت F_1 به F_3 (F_1 / F_3) نشـــان دهنده تغییرات غلظت رنگدانه‌ها می‌باشـــد. طبق نظریه‌ی سرابنوی و ونتوراکول (۲۰۰۲)، برای کاکائوی با کیفیت خوب، مقدار F_1 / F_3 نباید از عدد ۰/۳۳ تجاوز کند. در این مطالعه، با توجه به داده‌ها، دامنه مقادیر F_1 / F_3 پودرهای کاکائو از عدد ۰/۳۳ کمتر بود. با تغییر نوع محلول قلیایی، مقدار F_1 / F_3 برای نمونه‌ها به طور قابل توجهی ($p \leq ۰/۰۱$) تغییر یافت. نمونه های پودر قلیایی شده نسبت به نمونه‌ی بدون قلیا، مقادیر F_1 / F_3 کمتری داشـتند. این نتیجه نشـان می‌دهد که در نمونه‌ی قلیایی شـده در مقایسـه با پودر کاکائو قلیایی نشـده، آنتوســیانین‌های بیشـتری به پلیمرهای قهوه‌ای تغییر یافته‌اند. نتایج مشـــابهی توســط لی و همکاران (۲۰۱۴) گزارش شده‌است. شاید آنتوسیانین‌ها هیدرولیز شده و آگلیکون‌های حاصـل از آن به ترکیبات کینونی اکسـیده شـــده و این امر به ایجاد رنگ قهوه‌ای خاص در پودر کاکائو قلیایی شده، کمک می‌کند (حا سلام و لیللی ۱۹۸۸؛ لی و همکاران ۲۰۱۴؛ ســرابنوی و ونتوراکول ۲۰۰۲). قلیـائیـت بـا محلول ترکیبی NH_4HCO_3 بـا یکی از محلول های NaOH یا K_2CO_3، مقادیر F_1 / F_3 کمتری نسبت به سایر محلول‌های قلیایی تولید کرد.

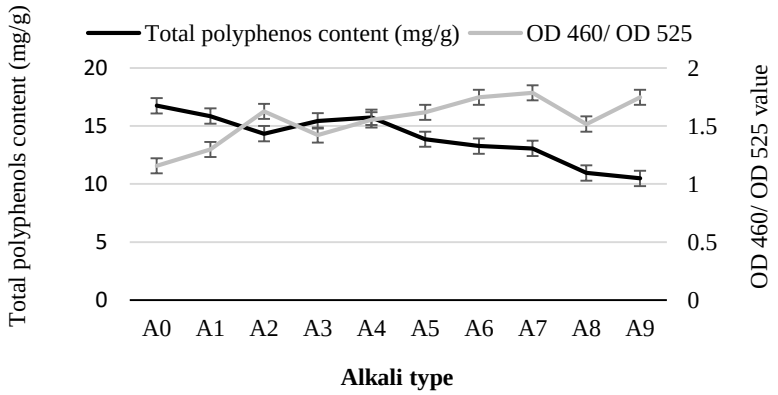
بررسی تأثیر نوع محلول قلیایی بر روی مقدار پلی-فنول‌کل در پودر کاکائو

بر اســـاس نتایج آماری جدول ۲ مقدار پلی‌فنول کل نمونه ها در تیمارهای مختلف، اختلاف آماری معنی‌دار دارند ($p \leq ۰/۰۱$). دانه‌ی کاکائو از نظر پلی‌فنول‌ها غنی می‌باشد. پلی‌فنول موجود در محصولات حاوی کاکائو با خصوصیات سلامت بخشی برای بدن انسان همراه اســـت، همچنین در تولید رنگ قهوه‌ای خاص کاکائو و طعم گســـی نقش دارد. تجزیـه و تحلیـل واریـانس (ANOVA) نشان داد که مقدار پلی‌فنول‌کل در پودرهای کاکائو با تغییر نوع محلول قلیایی به طور قابل توجهی ($p \leq ۰/۰۱$) تغییر کرده‌اســـت. همانطور که در جدول ۲ نشـــان داده شـــده‌اســـت، کمترین مقدار پلی‌فنول‌کل در پودر های قلیایی در نمونه‌ی A_9 (قلیائیت با محلول ۳٪ K_2CO_3) مشاهده شد. برای مشخص شدن رابطه‌ی بین رنگ و مقدار پلی‌فنول‌کل پودر کاکائو، نمونه‌ها با محلول های NaOH و K_2CO_3 تحت غلظت های مختلف ۱٪ و ۳٪ (وزنی / وزنی) تحت فرایند قلیاییت قرار گرفتند. در یک غلظت ثابت و مشخص، قلیائیت با محلول K_2CO_3 باعث شـــد، مقدار پلی‌فنول کمتری نســـبت به قلیائیت با محلول NaOH تولید شـــود. به همین روال، قلیائیت با محلول های ترکیبی K_2CO_3 و NH_4HCO_3 نســـبت به محلول‌هـای ترکیبی NaOH و NH_4HCO_3، محتوای پلی‌فنول پایین‌تری را به نمایش گذاشـت. پودر کاکائو با محتوای پلی‌فنول پـایین‌تر (قلیـائیـت از طریق محلول K_2CO_3) رنگ تیره‌تری داشـــت. در حالت کلی، پودر با رنگ تیره‌تر با محتوای پلی‌فنول‌کل پایین‌تری همراه بود (لی و همکـاران، ۲۰۱۴؛ ردریگوز و همکـاران، ۲۰۰۹). رابطه‌ی بین رنگ و محتوای پلی‌فنول‌کل پودر کاکائو در شـــکل ۱ نشـــان داده شـــده‌اســـت. مقادیر شـــاخص قهوه‌ای‌شـــدن (OD_{460} / OD_{525}) با مقادیر پلی‌فنول کل همبستگی منفی داشتند (ضریب همبستگی $r = -۰/۶۹۱$) و بیان کردند که یک رنگ تیره‌تر (با مقدار شـــاخص قهوه‌ای شـــدن بالاتر) به یک مقدار پلی‌فنول پایین‌تر مربوط می‌باشد. در طی مرحله قلیاییت، پلی‌فنول‌ها مانند پروســیانیدین‌ها، آنتوســیانین‌ها و کاتچین‌ها به کینون‌ها

تبدیل می شوند که این ترکیبات می‌توانند پلیمریزا سیون را تحمل کنند و یا با متصل شدن به پروتئین‌ها، ترکیبات قهوه‌ای نامحلول با وزن مولکولی بالا را تشکیل دهند (فراری و تورس، ۲۰۰۳)، بنابراین پودر کاکائو با کاهش محتوای پلی‌فنول، طعم گسی کم‌تر و رنگ تیره‌تری خواهد داشت.

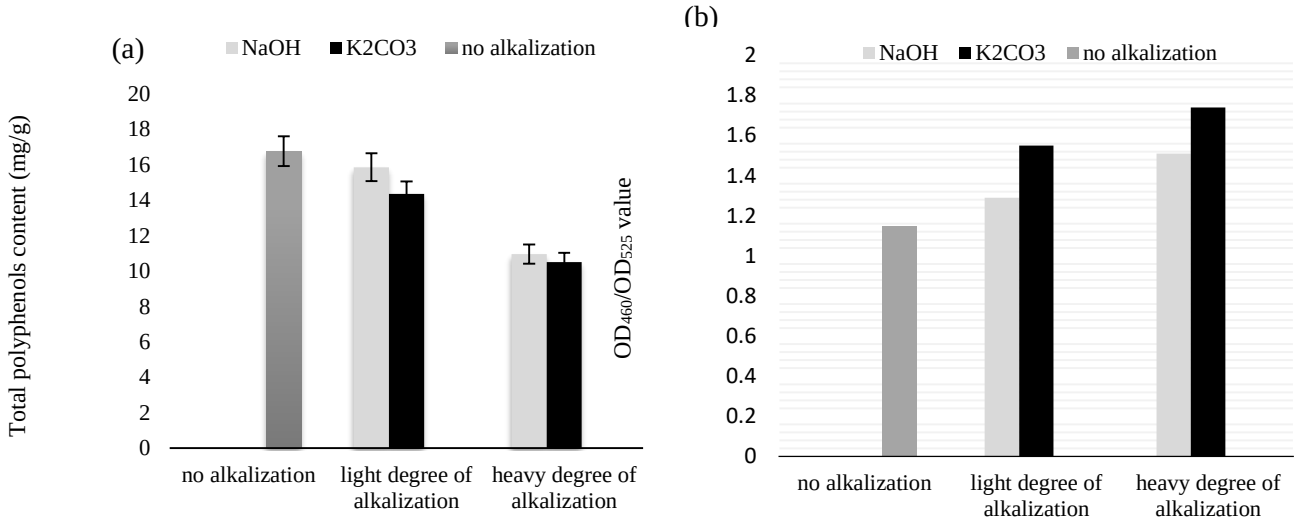
تأثیر غلظت‌های مختلف محلول قلیایی بر رنگ و مقدار پلی‌فنول‌کل در پودر کاکائو

مقادیر OD_{525} / OD_{460} (شاخص قهوه‌ای‌شدن) برای نمونه‌های قلیایی، بالاتر از نمونه‌ی غیرقلیایی (شاهد) بود. مطالعات قبلی نشان داد که مقدار OD_{525} / OD_{460} برای کاکائو با کیفیت خوب پس از تخمیر و بودادن نباید از عدد ۱/۱ کمتر باشد (شامسودین، ۱۹۸۶؛ کریسیاک، ۲۰۰۶؛ لی و همکاران، ۲۰۱۴). مقدار جذب در طول موج‌های OD_{525} و OD_{460} برای همه نمونه‌های قلیایی، به دلیل پلیمریزاسیون آنتوسیانین، پایین‌تر از نمونه‌ی غیرقلیایی بود. همانطور که در شکل۲ مشاهده می‌شود، پودرهای کاکائو قلیایی شده با درجه سنگین قلیائیت (محلول ۳ ٪ K_2CO_3 و NaOH)، مقدار OD_{460} / OD_{525} بالاتر و مقدار پلی‌فنول پایین‌تری در مقایسه با پودرهای کاکائویی که با درجه سبک (محلول ۱ ٪ K_2CO_3 و NaOH) قلیایی‌شدند، دارند. هنگامی که محتوای پلی‌فنول‌کل پودر کاکائو کاهش یافت، تیره‌تر دیده شد. هنگامی که غلظت محلول قلیایی افزایش یافت، آنتوسیانین‌های بیشتری به پلیمرهای قهوه‌ای تبدیل شدند. پودرهای کاکائو قلیایی نسبت به پودر غیرقلیایی، خاصیت رنگ بهتری دارند و طعم گسی کمتری را دارا می‌باشند. نتایج این مطالعه نشان داد که پودرهای کاکائو با غلظت‌های مختلف محلول قلیایی، حاوی مقادیر مختلف آنتوسیانین هستند (جدول ۲). جذب آنتوسیانین نمونه‌ها، با افزایش غلظت محلول قلیایی کاهش یافت، به این معنی که پودر کاکائوی تیره‌تر، حاوی آنتوسیانین کمتری است. هنگامی که غلظت محلول قلیایی در فرایند قلیاییت افزایش یافت، آنتوسیانین‌های بیشتری به پلیمرهای قهوه‌ای تغییر یافتند. میزان جذب آنتوسیانین در پودر کاکائوی قلیایی نشده (نمونه A_0) از ۰/۱۰۵ به عدد ۰/۰۱ که میزان جذب در پودر کاکائو قلیایی شده A_9 می‌باشد، کاهش یافت. گروه رنگدانه‌های آنتوسیانین حاوی هیدروکسیل فنولیک می‌باشند، همچنین اتم اکسیژن D-هترو سیلیک چهار ظرفیتی می‌باشد (فراری و تورس، ۲۰۰۳)، بنابراین مقادیر pH به طور جدی بر ساختار آنتوسیانین تأثیر می‌گذارد. با توجه به نتایج تحقیقات، در مقادیر مختلف pH ، آنتوسیانین‌ها اشکال مختلفی داشتند که منجر به ایجاد رنگ‌های مختلف در پودرهای کاکائویی می‌شود که با غلظت‌های مختلف قلیا، قلیایی شدند. علاوه براین، کربوکسی الدئید هیدروکسی فوران دانه کاکائو ممکن است با آنتوسیانین ترکیب شود و رنگدانه قهوه‌ای تولید کند (لی و همکاران ۲۰۱۴). با توجه به نتایج جدول ۲، مقدار F_1 / F_3 برای نمونه‌های با درجه سنگین قلیائیت کمترین مقدار بود، که نشانگر این مسئله می‌باشد که آنتوسیانین‌های بیشتری پلیمریزه شدند. پودر کاکائو یکی از غنی‌ترین منابع غذایی حاوی پلی‌فنول (بر اساس وزن) می‌باشد که تاکنون شناخته شده است. نتایج این تحقیق نشان داد که قلیائیت باعث شد، در مقایسه با پودر کاکائوی طبیعی، سطح پلی‌فنول در پودرهای کاکائوی قلیایی، کاهش یابد. پودر کاکائوی قلیایی نشده، بالاترین مقدار پلی‌فنول‌کل را دارا می‌باشد (۱۶/۷۵ میلی‌گرم در گرم ، جدول ۲). نتایج مشابه توسط محققان گزارش شده‌است (میلر و همکاران ۲۰۰۸؛ گیلت‌کین- اوزگیون ۲۰۱۶).



شکل ۱- ارتباط بین شاخص قهوه ای‌شدن (OD_{460}/OD_{525}) و مقدار پلی‌فنول‌کل در نمونه‌ها

Figure 1 - Relationship between the browning index (OD_{460}/OD_{525} value) and the total polyphenol content in the samples



شکل ۲- (a) مقدار پلی فنول کل پودر کاکائو با غلظت‌های مختلف محلول قلیایی

(b) مقدار رنگ پودر کاکائو با غلظت‌های مختلف محلول قلیایی

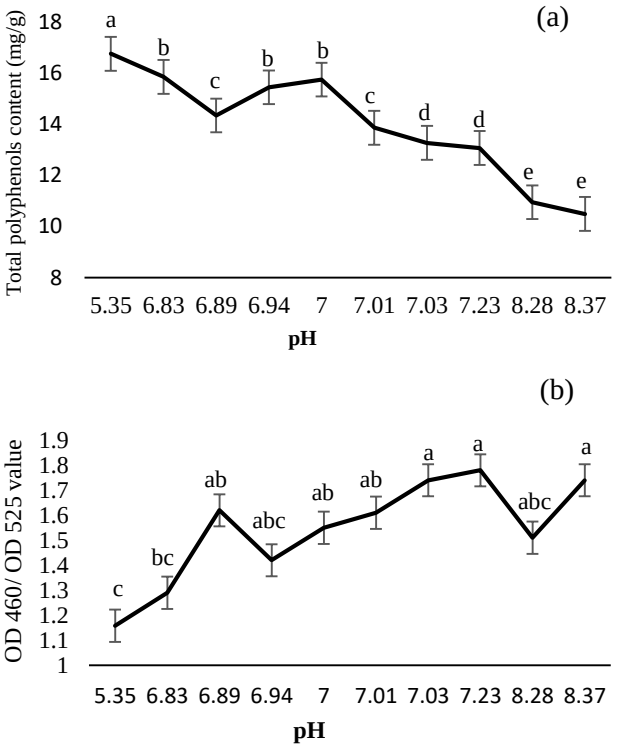
قلیائیت سبک: قلیائیت با محلول ۱٪ NaOH و یا محلول۱٪ K_2CO_3

قلیائیت سنگین: قلیائیت با محلول ۳٪ NaOH و یا محلول۳٪ K_2CO_3

Figure 2- (a) The total polyphenol content of cocoa powder after varying conditions of alkalization
(b) The coloration of cocoa powder after varying conditions of alkalization

A light degree of alkalization was carried out with a 1% NaOH and 1% K_2CO_3 solutions

A heavy degree of alkalization was carried out with a 3% NaOH and 3% K_2CO_3 solutions



شکل ۳- (a) ارتباط بین pH و مقدار پلی‌فنول‌کل (b) ارتباط بین pH و شاخص قهوه‌ای شدن (OD_{460}/OD_{525})

Figure 3- (a) Relationship between the pH and the total polyphenol content (b) Relationship between the pH and the content index (OD_{460}/OD_{525} value) in cocoa powder

Mean values with different superscript letters are significantly different ($p \leq 0.01$)

رابطه‌ی بین pH و رنگ، pH و پلی‌فنول‌کل در پودرهای کاکائو در شکل ۳ نشان داده شده است. شاخص قهوه‌ای‌شدن پودرها با افزایش غلظت محلول قلیایی و دامنه pH به میزان قابل توجهی ($p \leq ۰/۰۱$) افزایش یافت. افزایش pH، به دلیل دآمینازسیون بخشی از پروتئین‌ها، باعث ایجاد ترکیبات قهوه‌ای در پودرهای کاکائو قلیایی شد (ردریگوز و همکاران ۲۰۰۹). با افزایش غلظت محلول قلیایی و دامنه pH، مقدار پلی‌فنول کل پودر ها به طور قابل‌توجهی ($p \leq ۰/۰۱$) کاهش یافت. این کاهش را می‌توان به واکنش‌های اکسیداسیون و پلیمریزاسیون پلی‌فنول تحت شرایط قلیایی نسبت داد (جیسومتی و همکاران ۲۰۱۴).

نتایج بدست آمده از ارزیابی حسی تیمارها

پذیرش و مقبولیت محصولات جدید از طرف مصرف کننده‌ها همواره موجب نگرانی تولید کنندگان بوده است. با توجه به اینکه در این مطالعه قلیاییت با قلیاهای مختلف و در غلظت‌های مختلف عمدتاً بر عطر و طعم، رنگ و مزه محصولات تاثیر می‌گذارد، بنابراین در ارزیابی حسی پودرهای کاکائوی تولیدی این ویژگی‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۳- نتایج ارزیابی حسی با محاسبه‌ی میانگین و انحراف معیار

Table 3- Sensory evaluation with mean and standard deviation

Sensory Score (1-5)			Samples
Taste	Flavor	Colour	
1.87 ± 0.76^{g}	2.35 ± 1.05^{def}	1.62 ± 1.5^{i}	A_0
2.85 ± 1.15^{b}	3.0 ± 0.87^{cd}	2.66 ± 0.7^{efgh}	A_1
2.25 ± 0.66^{cde}	4.13 ± 0.91^{a}	2.95 ± 1.12^{def}	A_2
2.13 ± 1.5^{def}	2.13 ± 0.64^{efg}	1.75 ± 0.99^{hi}	A_3
2.5 ± 0.5^{c}	2.64 ± 0.12^{de}	2.86 ± 0.88^{defg}	A_4
1.62 ± 0.23^{gh}	3.22 ± 0.7^{bcd}	3.0 ± 0.42^{de}	A_5
2.35 ± 0.77^{cd}	2.15 ± 1.11^{efg}	3.55 ± 0.74^{cd}	A_6
2.13 ± 0.85^{def}	3.4 ± 0.43^{bc}	3.75 ± 0.51^{bc}	A_7
1.57 ± 0.63^{hi}	1.47 ± 0.86^{h}	3.52 ± 0.56^{cd}	A_8
3.85 ± 0.65^{a}	3.25 ± 0.5^{bcd}	4.5 ± 0.49^{a}	A_9

نتایج حاصل از ارزیابی حسی نمونه‌های پودر کاکائو که در جدول ۳ قابل مشاهده است، بیانگر این بود که کمترین (۱/۵ ± ۱/۶۲) و بیشترین (۰/۴۹± ۴/۵) امتیاز رنگ به ترتیب مربوط به نمونه‌های A_0 پودر بدون قلیائیت و A_9

پودر با قلیائیت ۳ ٪ K_2CO_3 بود. قلیائیت با غلظت بالای قلیا و با محلول K_2CO_3 باعث ایجاد پلیمرهای قهوه‌ای رنگ بیشتری می‌شود. کمترین (۰/۸۶± ۱/۴۷) و بیشترین (۰/۹۱± ۴/۱۳) امتیاز عطر و طعم به ترتیب مربوط به نمونه‌های A_8 پودر با قلیائیت ۳ ٪ NaOH و A_2 پودر با قلیائیت ۱ ٪ K_2CO_3 بود. کمترین (۰/۶۳± ۱/۵۷) و بیشترین (۰/۶۵± ۳/۸۵) امتیاز مزه به ترتیب مربوط به نمونه‌های A_8 پودر با قلیائیت ۳ ٪ NaOH و A_9 پودر با قلیائیت ۳ ٪ K_2CO_3 بود. در قلیائیت با غلظت محلول ۳٪ K_2CO_3، کمترین مقدار ترکیبات پلی‌فنول در پودر کاکائو دیده شد. ترکیبات پلی‌فنولی باعث ایجاد طعم تلخ و گسی در پودر کاکائو می‌باشند.

نتیجه‌گیری کلی

تشکیل ترکیبات رنگ در طول واکنش میلارد علاوه بر زمان و درجه حرارت مرحله بودادن به pH مرحله قلیایی نیز بستگی دارد. بنابراین با بهبود پارامترهای قلیایی، می‌توان رنگ پودر کاکائو را تغییر داد. پودر کاکائو تحت انواع مختلف قلیا و با غلظت های مختلف، تحت عمل قلیائیت قرار گرفت و ویژگی‌های رنگ، کسرهای رنگی، محتوای پلی‌فنول وبرخی خواص شیمیایی آن مورد بررسی قرار گرفت. قلیائیت باعث افزایش شاخص قهوه‌ای‌شدن (مقدار OD_{460} / OD_{525}) شد، در حالی که ارزش F_1 / F_3 پودر کاکائو را کاهش داد. پودرهای کاکائو قلیایی رنگ تیره‌تری نسبت به پودرهای کاکائو قلیایی نشده، به نمایش گذاشتند. فرآیند قلیایی کردن محتوای رطوبت، پلی‌فنول‌کل، خاکستر، خاکستر نامحلول در اسید و pH را تحت تأثیر قرار داد. همچنین مشاهده شد که ترکیبی از انواع قلیاها و همچنین غلظت های مختلف قلیا، پارامترهای مختلف مورد آزمایش را تحت تأثیر قرار داد. نمونه‌ی قلیایی A_4 با محلول ترکیبی ۱ ٪ NaOH و ۱ ٪ K_2CO_3، دارای محتوای بالایی از پلی‌فنول و محتوای پایینی از خاکستر و رطوبت بود. بنابراین درحالت کلی در مقایسه با سایر پودرهای قلیایی، نمونه‌ی قلیایی A_4 می‌تواند به عنوان یک تیمار مناسب از نظر ویژگی‌های شیمیایی در نظر گرفته شود. علاوه بر این، در بین پودر های قلیایی مورد مطالعه، A_6 (قلیائیت با محلول ترکیبی NaOH و NH_4HCO_3) و A_7 (قلیائیت با محلول ترکیبی K_2CO_3 و NH_4HCO_3) خاصیت رنگ بهتری نشان دادند (شاخص قهوه‌ای شدن بالا و مقدار F_1 / F_3 پایین).

سپاسگزاری

با تشکر و سپاس فراوان از مدیر عامل محترم شرکت شیرین عسل جناب آقای ژائله که امکانات لازم جهت انجام پروژه را تأمین نمودند.

منابع مورد استفاده

بی نام، ۱۳۸۴. استاندارد ملی ایران شماره ۳۸۳. (۱۳۸۴). کاکائو – پودر کاکائو – ویژگی ها و روش های آزمون. تجدید نظر سوم.دانشور، محمد حسین (۱۳۷۹). پرورش سبزی. انتشارات دانشگاه شهید چمران اهواز، شماره ۱۹۰، صفحه: ۴۶۱. موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی.

بی نام، ۱۳۷۰. استاندارد ملی ایران شماره ۶۰۹. (۱۳۷۰). کاکائو – کره کاکائو – ویژگی‌ها و روش‌های آزمون. تجدید نظر اول. چاپ دوم. موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی.

Afoakwa EO, Quao J, Budu AS, Takrama J and Saalia FK, 2011. Effect of pulp preconditioning on acidification, proteolysis, sugars and free fatty acids concentration during fermentation of cocoa (Theobroma cacao) beans. International Journal of Food Sciences and Nutrition 62(7): 755–764. https://doi.org/10.3109/09637486.2011.581224.

Alverson WS, Whitlock BA, Nyfeller R, Bayer C, and Baum DA, 1999. Phylogeny of the core Malvales: evidence from NDHF sequence data. Am J Bot 86:1474–86.

Aprotosoaie AC, Luca SV and Miron A, 2016. Flavor Chemistry of Cocoa and Cocoa Products-An Overview. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety 15(1): 73–91. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12180.

Beckett ST, 2009. Industrial Chocolate Manufacture and Use: Fourth Edition. In Industrial Chocolate Manufacture and Use: Fourth Edition. https://doi.org/10.1002/9781444301588.

Bonvehí JS, 2005. Investigation of aromatic compounds in roasted cocoa powder. European Food Research and Technology 221:19–29. https://doi.org/10.1007/s00217-005-1147-y.

Ferrari CKB and Torres EAFS, 2003. Biochemical pharmacology of functional foods and prevention of chronic diseases of aging. Biomedicine and Pharmacotherapy https://doi.org/10.1016/S0753-3322(03)00032-5.

Giacometti J, Jolić SM and Josić D, 2014. Cocoa Processing and Impact on Composition. Processing and Impact on Active Components in Food pp: 605–612. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404699-3.00073-1.

Gìltekin-Özgìven M, Berktaş I and Özçelik B, 2016. Change in stability of procyanidins, antioxidant capacity and in-vitro bioaccessibility during processing of cocoa powder from cocoa beans. LWT - Food Science and Technology https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.04.065.

Guehi TS, Zahouli IB, Ban-Koffi L, Fae M A and Nemlin JG, 2010. Performance of different drying methods and their effects on the chemical quality attributes of raw cocoa material. International Journal of Food Science and Technology 45: 1564–1571.

Haslam E and Lilley TH, 1988. Natural astringency in foodstuffs — a molecular interpretation. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 27: 1–40. https://doi.org/10.1080/10408398809527476.

Huang Y and Barringer SA, 2010. Alkylpyrazines and other volatiles in cocoa liquors at pH 5 to 8, by selected ion flow tube-mass spectrometry (SIFT-MS). Journal of Food Science https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01455.x.

Kostic MJ, 1997. Cocoa Alkalization. The Manufacturing Confectioner, (June) 128–130.

Krysiak W, 2006. Influence of roasting conditions on coloration of roasted cocoa beans. Journal of Food Engineering https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.07.013.

Lefeber T, Janssens M, Camu N and De Vuyst, L, 2010. Kinetic analysis of strains of lactic acid bacteria and acetic acid bacteria in cocoa pulp simulation media toward development of a starter culture for cacao bean fermentation. Applied and Environmental Microbiology 76(23): 7708–7716.

Li Y, Zhu S, Feng Y, Xu F, Ma J and Zhong F, 2014. Influence of alkalization treatment on the color quality and the total phenolic and anthocyanin contents in cocoa powder. Food Science and Biotechnology https://doi.org/10.1007/s10068-014-0008-5.

Lima Lí J R, Almeida M H, Rob Nout M J and Zwietering M H, 2011. Theobroma cacao L., "the food of the gods": Quality determinants of commercial cocoa beans, with particular reference to the impact of fermentation. Critical Reviews in Food Science and Nutrition 51(8): 731–761. https://doi.org/10.1080/10408391003799913.

Magi E, Bono L and Di Carro M, 2012. Characterization of cocoa liquors by GC-MS and LC-MS/MS: Focus on alkylpyrazines and flavanols. Journal of Mass Spectrometry 47: 1191–1197.
https://doi.org/10.1002/jms.3034.

Miller KB, Hurst WJ, Payne MJ, Stuart DA, Apgar J, Sweigart DS and Ou B, 2008. Impact of alkalization on the antioxidant and flavanol content of commercial cocoa powders. Journal of Agricultural and Food Chemistry https://doi.org/10.1021/jf801670p.

Niemenak N, Rohsius C, Elwers S, Omokolo Ndoumou D and Lieberei R, 2006. Comparative study of different cocoa (Theobroma cacao L.) clones in terms of their phenolics and anthocyanins contents. Journal of Food Composition and Analysis 19: 612–619 https://doi.org/10.1016/j.jfca.2005.02.006.

Odunsi AA and Longe OG, 1998. Nutritive value of hot water- or cocoa-pod ash solution-treated cocoa bean cake for broiler chicks. British Poultry Science.

Ohene E, 2014. Cocoa Production Processing Technology. Retrieved from https://www.crcpress.com/Cocoa-Production-and-Processing-Technology/Afoakwa/p/book/9781138033825.

Owolarafe OK, Ogunsina BS, Gbadamosi AS and Fabunmi OO, 2007. Application of Coefficient of Friction to the Cacao Husk-Bean Mixture. Journal of Food Process Engineering 30: 584–592.

Rodríguez P, Pérez E and Guzmán R, 2009. Effect of the types and concentrations of alkali on the color of cocoa liquor. Journal of the Science of Food and Agriculture https://doi.org/10.1002/jsfa.3573.

Serra Bonvehí J and Ventura Coll F, 1997. Evaluation of bitterness and astringency of polyphenolic compounds in cocoa powder. Food Chemistry https://doi.org/10.1016/S0308-8146(96)00353-6.

Serra Bonvehí J and Ventura Coll F, 2002. Factors affecting the formation of alkylpyrazines during roasting treatment in natural and alkalinized cocoa powder. Journal of Agricultural and Food Chemistry 50(13): 3743–3750. https://doi.org/10.1021/jf011597k.

Shamsudin S, Dimick PS, Sondahl MR, Withers LA, Yidana JA, Atkinson MD, … Stetler DA, 1986. Cacao Biotechnology. Proceedings of the Symposium on Cacao Biotechnology.

Wiant MJ, Lynch WR and LeFreniere RC, 1991. Method for producing deep red and black cocoa. U.S. Patent 5,009,917.

Wissgott, U. (1988). Process of alkalization of cocoa in aqueous phase. US Patent 4,784,866, pp. 1–5. Retrieved from http://www.google.com/patents?hl=enandlr=andvid=USPAT4784866andid=wkowAAAAEBAJ and oi=fndanddq=Process+of+alkalization+of+cocoa+in+aqueous+phaseandprintsec=abstract%5Cnhttp://www.google.com/patents/US4784866.

Yue L, Yun F, Song Z, Changrong L, Jianguo M and Fang Z, 2012. The effect of alkalization on the bioactive and flavour related components in commercial cocoa powder. Journal of Food Composition and Analysis 25: 17-23.

Journal of Food Researches/vol.31 No.1, 2021/pp 129-142
https://foodresearch.tabrizu.ac.ir
DOI: 10.22034/fr.2021.37184.1709

Effect of alkalization process parameters on quality of produced cocoa powder

F Mohamadi Alasti[1], N Asefi[*2], R Maleki[3] and S S Seiiedlou Heris[4]

Received: December 21, 2019 Accepted: May 30, 2020
[1]PhD Student, Department of Food Science and Technology, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran
[2]Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran
[3]Research Department of Chromatography, Iranian Academic Center for Education, Culture & Research (ACECR), Urmia Branch, Urmia, Iran
[4]Associate Professor, Department of Biosystems Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran
[*]Corresponding author: Email: n.asefi@iaut.ac.ir

Introduction: Cocoa is one of the most important agricultural and economic commodities worldwide. Cocoa is a basic ingredient in the production of chocolate and cocoa powder. Cocoa powder is mainly used in the preparation of beverages and confectionaries (Aprotosoaie et al. 2016). Cacao beans are polyphenol rich (12-18% of total bean dry weight) and these bioactive molecules are associated with flavor, color, and the nutritional value of cocoa products (Niemenak et al. 2006). Alkalization, by complex polymerization, reduces the bitterness of polyphenols producing darker colored products (Giacometti et al. 2014). Alkalization is one of several processes used by the manufacturer for the modification of cocoa color. These processes may lead to the development of o-quinones and Maillard reactions, especially non-enzymatic brown compounds (Bonvehí 2005). Researchers have reported that the percentage of color and aromatic compounds can be modified by adjusting the amount of sodium or potassium carbonate used during the alkalization process (Yue et al. 2012). Polyphenols present in cocoa powder contribute to the development of specific cocoa color during roasting and alkalization. Handful studies have focused on the relationship between the alkalizing conditions, the color of cocoa products, and the polyphenol content. The objectives of the present study were to determine the effects of cocoa alkalinization on physicochemical and qualitative properties of cocoa powder. In this study, cocoa powder was treated with different types and concentrations of an alkali solution (sodium hydroxide, potassium carbonate, and ammonium bicarbonate) and its effects were investigated on color, the anthocyanin and polyphenol contents and selected physicochemical properties (moisture, ash content, acid-insoluble ash content and pH).
Material and methods: In this study, we used Cameroon cacao beans (Forastero cultivar, Cameroon) that were dried and fermented in Cameroon conforming to the local practices. Therefore, data on the quality of process is inaccessible. Cameroon cacao beans were cleaned, dried (100 °C), shelled and crushed to cocoa nibs. Samples were alkalized with NaOH, K_2CO_3, and NH_4HCO_3 alkaline solutions at their different concentrations and combinations. The alkalized cocoa nibs were roasted at 130 °C for 20 min by laboratory oven (Funke Gerber, Germany) . Samples were pulverized in a laboratory mill to obtain the cocoa powders.
Results and discussion: The optimization of the alkalization parameters is commonly considered in the processing of cocoa powder to improve its color and flavor qualities. The pH values were augmented proportionally with increased concentration of alkali. According to results, ash and acid-insoluble ash contents were positively correlated with the alkali concentration. These parameters were also influenced by the type of alkali. Different types and concentrations of alkali showed a significant effect ($P \leq 0.01$) on the moisture content of the samples. The analysis of variance (ANOVA) showed that the total polyphenol content of the cocoa powders significantly changed ($p \leq 0.01$) with the type

and concentration of alkali solution. The lowest total value of polyphenol of the alkalized samples was observed in A_9 samples with 3% K_2CO_3 solution. The analysis of variance (ANOVA) showed that the browning index of the cocoa powders was significantly affected ($p \leq 0.01$) by the alkali solution type and its concentration. The highest value of the browning index was observed in A_7 samples with 1.5% K_2CO_3 and 0.5% NH_4HCO_3 solution (unprocessed (A_0: 1.158) and alkalized cocoa powder (A_7: 1.787)). The lowest value of the browning index of the alkalized samples was observed in A_1 samples with 1% NaOH solution. Cocoa powder alkalized with 3% (w/w) K_2CO_3 solution exhibited a darker color and had a higher OD_{460}/OD_{525} value than the one alkalized with 3% (w/w) NaOH solution. All alkalized samples had lower ratios of monomer anthocyanins to yellow/brown polymer content than the un-alkalized sample. This observation shows that more anthocyanins changed into brown polymers, compared with the un-alkalized cocoa powder. The OD_{460}/OD_{525} values (browning index) for the alkalized samples were higher than those for the non-alkalized samples. The values of browning index (OD_{460}/OD_{525}) were negatively correlated with the total polyphenol content, indicating that a darker color was related to lower total polyphenol content. Thus, less astringent taste and darker cocoa powder were associated with a decreased polyphenol content. Cocoa powders displayed dark color with K_2CO_3 processing and darker colors with NH_4HCO_3+K_2CO_3 and NH_4HCO_3+NaOH alkalization. In this study, the range of F_1/F_3 values of cocoa powders were lower at 0.33. The values of F_1/F_3 for cocoa powders were changed significantly ($P \leq 0.01$) with the type of alkali solution. All alkalized samples had lower ratios of monomer anthocyanins to yellow/brown polymer content than the un-alkalized sample, suggesting that more anthocyanins were changed into brown polymers, compared with control. Alkalization with a combination of NH_4HCO_3 and
NaOH or K_2CO_3 solution produced lower F_1/F_3 values than other alkali solutions.

Conclusions: The formation of color compounds during the Maillard reaction is dependent on the time and temperature of roasting stage and the pH of alkalization stage; therefore, the color properties of cocoa powder could be modified by improving alkalization parameters. The cocoa powder alkalized with different types and concentrations of alkali was studied for its color, color fractions, polyphenol content and qualities. Alkalization increased the browning index (OD_{460}/OD_{525} value), while it decreased F_1/F_3 of cocoa powder. The alkalized cocoa powders displayed darker color than the non-alkalized cocoa powders. The alkalization process affected the moisture, total polyphenol, ash, acid-insoluble ash contents and pH. It was also observed that the combination of alkali type and concentration affected the parameters under investigation. Alkalized sample with combination of 1% NaOH + 1% K_2CO_3 solution (A_4) had a high polyphenol content and a low content of ash and moisture, which could be considered as a fine sample, compared with other alkalized powders. Furthermore, among the studied alkalized powders, A_6 (alkalized with NaOH + NH_4HCO_3 solution) and A_7 (alkalized with K_2CO_3 + NH_4HCO_3 solution) displayed better color property (high browning index and low value of F_1/F_3). In conclusion, alkalization improves some of the quality properties of cocoa powder.

Key words: Alkalization, Cocoa powder, Colour, Polyphenol