

DOI: 10.22034/fr.2021.37184.1709

## اثرات فرآیند قلیایی کردن بر کیفیت پودر کاکائو تولید شده

فریبا محمدی السستی<sup>۱</sup>، نارملا آصفی<sup>۲\*</sup>، رامین ملکی<sup>۳</sup> و سید صادق سیدلو هریس<sup>۴</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۹/۳/۱۰

تاریخ دریافت: ۹۸/۹/۳۰

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز

<sup>۲</sup> دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز

<sup>۳</sup> استادیار گروه کروماتوگرافی پژوهشکده جهاد کشاورزی ارومیه

<sup>۴</sup> دانشیار گروه مهندسی بیوسیستم دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

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

### چکیده

**زمینه مطالعه:** دانه‌های کاکائو به شکل خام یا فراوری شده، در سطح وسیعی در محصولات غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. 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 پلی فنول کل پودر کاکائو انجام شد. **روش کار:** دانه‌های کاکائوی خشک شده‌ی وارپته‌ی کامرون، با غلظت‌ها و ترکیب‌های مختلفی از محلول‌های  $\text{NaOH}$ ،  $\text{K}_2\text{CO}_3$  و  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  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 قهوه‌ای شدن ( $\text{OD}_{460} / \text{OD}_{525}$ ) و میزان پلی فنول کل و دیگر ویژگی‌های شیمیایی مورد مطالعه (رطوبت، خاکستر، خاکستر نامحلول در اسید و pH) به طور معنی‌داری تغییر یافته است ( $p \leq 0.01$ ). بیشترین مقدار شاخص قهوه‌ای شدن و کمترین نسبت مونومر آنتوسیانین‌ها به محتوای پلیمرهای زرد و قهوه‌ای ( $F_1 / F_3$ ) در نمونه‌های قلیایی‌شده در مقایسه با نمونه‌ی شاهد مشاهده شد. نمونه شاهد دارای مقادیر پلی فنول کل بیشتری نسبت به پ/ودر کاکائوی قلیایی بود. علاوه بر این، در نمونه‌های قلیایی شده، با افزایش غلظت قلیا، مقادیر پلی فنول کاهش یافت. **نتیجه گیری نهایی:** در غلظت یکسان، قلیائیت با محلول  $\text{NaOH}$  در مقایسه با قلیائیت با محلول  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ، میزان پلی فنول بالاتر، اما میزان شاخص قهوه‌ای شدن پایین‌تری تولید کرد. بیشترین مقدار شاخص قهوه‌ای شدن در نمونه‌ای که با محلول ترکیبی  $\text{K}_2\text{CO}_3$  و  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ۱/۵ درصد و ۰/۵ درصد قلیایی شده بود، مشاهده گردید.

**واژگان کلیدی:** پودر کاکائو، قلیائیت، رنگ، پلی فنول

## 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 می‌شود (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 گرفته می‌شود (افوواکوا و همکاران ۲۰۱۱). دانه‌های کاکائو از درخت کاکائو (*Theobroma (T. Cacao)*) 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 می‌باشد (لیما و همکاران ۲۰۱۱). دانه‌های کاکائو از منابع شناخته شده‌ی آنتی‌اکسیدان 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 می‌باشد (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 می‌شود 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 دیسپرسایون (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 الئیدهای 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 می‌توان با تغییر مقدار سدیم یا کربنات پتاسیم مورد استفاده در طی فرایند 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 غیر آنزیمی میلارد و افزایش تولید ترکیبات کینونی می‌باشد (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

محلول‌های  $\text{NaOH}$ ،  $\text{K}_2\text{CO}_3$  و  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  قلیایی شدند. مغزهای کاکائوی قلیایی شده به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۳۰ درجه سلسیوس بوداده شدند. نمونه‌ها در یک آسیاب آزمایشگاهی (ساخت آلمان، مدل *Ika*) به پودر تبدیل شده 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 ۲۸۳ اندازه‌گیری شد. رنگ نمونه‌ها طبق روش (سرانبوی، ۱۹۹۷)، بعد از استخراج با محلول اسید کلریدریک غلیظ و متانول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (ساخت کشور آمریکا، مدل HACH) اندازه‌گیری 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 قهوه‌ای شدن 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) میلی‌لیتر/لیتر ( $\text{HCl} / \text{CH}_3\text{OH}$  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 آمریکا، 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 پلی‌فنول کل تیمارها برحسب اکی‌والان اسیدگالیک  $\text{mg/g}$  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 شماره ۳۸۳ و به روش ۵ نقطه‌ای 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).

شرایط مختلف فرایند قلیایی کردن (غلظت‌ها و انواع مختلف قلیا) قرار گرفت و سپس برخی ویژگی‌های شیمیایی و ویژگی‌های حسی پودر کاکائو در شرایط مختلف فرایند قلیایی کردن مورد بررسی قرار گرفته و نحوه دقیق فرآیند و مشخصه‌های مورد نظر که بر روی خصوصیات محصول نهایی، در فرآیند قلیایی کردن تاثیرگذار می‌باشند، مشخص گردید و تاثیر سطح مختلف فاکتورهای مهم جهت بهینه‌سازی فرایند قلیایی کردن به منظور حصول خصوصیات کیفی مطلوب صورت گرفت، همچنین در این تحقیق از محلول قلیاهای ترکیبی نیز استفاده شد و تاثیر آن‌ها نیز بررسی شد. در این راستا همچنین سعی بر آن شد که ترکیبات رنگی و کسرهای رنگ سنجی در شرایط مختلف فرایند قلیایی کردن مورد بررسی قرار گیرند، زیرا رنگ نیز یکی از ویژگی‌های مهم کیفی در صنعت کاکائو و فراورده‌های آن می‌باشد که این ویژگی با فرایند قلیایی کردن تحت تاثیر قرار گرفته و بهبود می‌یابد.

#### مواد و روش‌ها

**مواد:** در مطالعه حاضر از دانه‌ی کاکائو کامرون (ارقام *Forastero*) استفاده شد. دانه‌های کاکائو (تخمیر شده، خشک و بوجاری شده) از شرکت صنعتی شیرین عسل (ایران- تبریز) تهیه شد. کربنات پتاسیم ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )، هیدروکسید سدیم ( $\text{NaOH}$ )، بی‌کربنات آمونیوم ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ )، اسید کلریدریک،  $n$ -هگزان، اسید استیک، اسید گالیک، متانول، اسید فرمیک، استون، کربنات سدیم ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )، معرف *Folin-Ciocalteu* و سایر معرف‌های تجزیه‌ای از شرکت سیگما (*St. Louis, Missouri*) خریداری شد.

**روش تولید:** خشک کردن و تخمیر دانه‌های کاکائو مطابق با روش محلی در کامرون انجام شده، بنابراین اطلاعات دقیقی در رابطه با کیفیت این مراحل در دست نیست. لوبیاهای کاکائو کامرون تحت تمیز کردن، خشک کردن در ۱۰۰ درجه سلسیوس، پوست‌کنی و آسیاب برای تبدیل شدن به مغز کاکائو (*nib*) قرار گرفتند و سپس مطابق جدول ۱ در غلظت‌ها و ترکیب‌های مختلف با

## تجزیه و تحلیل آماری

آزمایش‌های کیفی در سه تکرار و در قالب طرح کاملاً تصادفی (CRD) انجام شدند. تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) با استفاده از نرم افزار آماری Mstatc انجام شد. از آزمون دانکن برای مقایسه تفاوت بین میانگین مقادیر در سطح معنی‌داری ( $P \leq 0.01$ ) استفاده شد.

## بحث و نتایج

بهینه سازی پارامترهای فرایند قلیایی کردن در هنگام تولید پودر کاکائو، نقش بسزایی در بهبود کیفیت رنگ محصول نهایی دارد. فرایند قلیایی کردن، از طریق تولید o-quinones و محصولات واکنش‌های میلارد به ویژه ایجاد ترکیبات قهوه‌ای غیرآنزیمی، رنگ پودر کاکائو را تغییر می‌دهد (کاستیک ۱۹۹۷؛ ویسگوت ۱۹۸۸؛ ویانت و همکاران، ۱۹۹۱). در فرایند قلیایی کردن 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 قلیایت با محلول‌های مختلف قلیایی در غلظت‌های مختلف قرار گرفت و مقدار رنگ، پلی فنول 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 خنثی سازی

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 ( $P \leq 0.01$ ) بر روی رطوبت نمونه‌ها نشان داد. سطح بالای خاکستر کل نشان‌دهنده استفاده از محلول‌های قلیایی با غلظت بالا می‌باشد. طبق نظر سازمان استاندارد ملی ایران، سطح حداکثر خاکستر کل، ۱۴ درصد وزنی می‌باشد.

همانطور که در جدول ۱ مشاهده شد، با افزایش غلظت محلول قلیایی، میزان خاکستر کل 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 قلیایی کردن بر روی ترکیبات شیمیایی (مقدار رطوبت، خاکستر و خاکستر نامحلول در اسید (%))، مقدار پلی فنول کل (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
<b>Non-alkalized cocoa powder</b>	A0	5.35 ± 0.10 <sup>dl)</sup>	2.513 ± 0.46 <sup>b</sup>	9.177 ± 0.30 <sup>c</sup>	0.273 ± 0.03 <sup>bc</sup>	16.75 ± 0.25 <sup>a</sup>
<b>Cocoa powder with a light degree of alkalization</b>						
alkalization via 1% NaOH solution	A1	7.02 ± 0.02 <sup>bc</sup>	2.667 ± 0.37 <sup>b</sup>	10.290 ± 0.29 <sup>cd</sup>	0.283 ± 0.07 <sup>bc</sup>	15.85 ± 0.36 <sup>b</sup>
alkalization via 1% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> solution	A2	6.89 ± 0.01 <sup>c</sup>	3.850 ± 0.14 <sup>a</sup>	10.113 ± 0.10 <sup>d</sup>	0.337 ± 0.03 <sup>ab</sup>	14.34 ± 0.10 <sup>c</sup>
alkalization via 1.5% NaOH & 0.5% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> solution	A3	6.83 ± 0.06 <sup>c</sup>	3.493 ± 0.04 <sup>a</sup>	10.517 ± 0.28 <sup>cd</sup>	0.247 ± 0.03 <sup>c</sup>	15.44 ± 0.19 <sup>b</sup>
alkalization via 1% NaOH & 1% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> solution	A4	7.04 ± 0.12 <sup>bc</sup>	3.617 ± 0.13 <sup>a</sup>	10.220 ± 0.14 <sup>cd</sup>	0.227 ± 0.02 <sup>c</sup>	15.74 ± 0.30 <sup>b</sup>
alkalization via 0.5% NaOH & 1.5% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> solution	A5	7.00 ± 0.10 <sup>bc</sup>	3.687 ± 0.43 <sup>a</sup>	10.423 ± 0.08 <sup>cd</sup>	0.290 ± 0.01 <sup>bc</sup>	13.86 ± 0.13 <sup>c</sup>
alkalization via 1.5% NaOH & 0.5% NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> solution	A6	7.23 ± 0.19 <sup>b</sup>	2.783 ± 0.18 <sup>a</sup>	11.537 ± 0.31 <sup>b</sup>	0.303 ± 0.02 <sup>bc</sup>	13.27 ± 0.07 <sup>d</sup>
alkalization via 1.5% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> & 0.5% NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> solution	A7	6.94 ± 0.03 <sup>bc</sup>	3.820 ± 0.19 <sup>a</sup>	10.870 ± 0.39 <sup>c</sup>	0.347 ± 0.02 <sup>ab</sup>	13.07 ± 0.19 <sup>d</sup>
<b>Cocoa powder with a heavy degree of alkalization</b>						
alkalization via 3% NaOH solution	A8	8.28 ± 0.10 <sup>a</sup>	2.883 ± 0.09 <sup>b</sup>	12.272 ± 0.42 <sup>a</sup>	0.347 ± 0.02 <sup>ab</sup>	10.95 ± 0.20 <sup>c</sup>
alkalization via 3% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> solution	A9	8.38 ± 0.29 <sup>a</sup>	4.023 ± 0.11 <sup>a</sup>	13.280 ± 0.06 <sup>a</sup>	0.400 ± 0.05 <sup>a</sup>	10.49 ± 0.09 <sup>c</sup>

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

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

Sample <sup>1)</sup>	Color Description <sup>2)</sup>	Color and Absorbance value						
		OD <sub>460</sub>	OD <sub>525</sub>	OD <sub>460</sub> /OD <sub>525</sub>	OD <sub>525</sub> of F <sub>1</sub>	OD <sub>525</sub> of F <sub>2</sub>	OD <sub>525</sub> of F <sub>3</sub>	F <sub>1</sub> /F <sub>3</sub>
A0	light brown	0.560 ± 0.02 <sup>a3)</sup>	0.495 ± 0.11 <sup>a</sup>	1.158 ± 0.20 <sup>c</sup>	0.105 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.062 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.334 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.30 ± 0.02 <sup>a</sup>
A1	red/brown	0.455 ± 0.06 <sup>b</sup>	0.350 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.297 ± 0.21 <sup>bc</sup>	0.041 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.023 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.153 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.26 ± 0.02 <sup>ab</sup>
A2	brown	0.390 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.240 ± 0.01 <sup>bc</sup>	1.627 ± 0.13 <sup>ab</sup>	0.025 ± 0.01 <sup>bc</sup>	0.019 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.135 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.20 ± 0.06 <sup>bcd</sup>
A3	red/brown	0.410 ± 0.05 <sup>b</sup>	0.285 ± 0.01 <sup>bc</sup>	1.423 ± 0.23 <sup>abc</sup>	0.033 ± 0.02 <sup>bc</sup>	0.025 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.139 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.23 ± 0.02 <sup>abc</sup>
A4	brown	0.375 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.250 ± 0.06 <sup>bc</sup>	1.553 ± 0.39 <sup>ab</sup>	0.031 ± 0.01 <sup>bc</sup>	0.022 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.138 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.23 ± 0.05 <sup>bcd</sup>
A5	brown	0.395 ± 0.04 <sup>b</sup>	0.245 ± 0.01 <sup>bc</sup>	1.617 ± 0.27 <sup>ab</sup>	0.030 ± 0.02 <sup>bc</sup>	0.020 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.136 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.22 ± 0.01 <sup>bcd</sup>
A6	black/ brown	0.420 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.245 ± 0.04 <sup>bc</sup>	1.740 ± 0.32 <sup>a</sup>	0.020 ± 0.01 <sup>bc</sup>	0.031 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.106 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.18 ± 0.02 <sup>bcd</sup>
A7	black/ brown	0.375 ± 0.03 <sup>b</sup>	0.210 ± 0.01 <sup>c</sup>	1.787 ± 0.08 <sup>a</sup>	0.020 ± 0.01 <sup>bc</sup>	0.034 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.111 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.18 ± 0.04 <sup>bcd</sup>
A8	dark red	0.072 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.049 ± 0.02 <sup>d</sup>	1.517 ± 0.28 <sup>abc</sup>	0.014 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.013 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.074 ± 0.01 <sup>d</sup>	0.16 ± 0.06 <sup>cd</sup>
A9	dark brown	0.056 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.032 ± 0.00 <sup>d</sup>	1.747 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.010 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.011 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.071 ± 0.02 <sup>d</sup>	0.14 ± 0.01 <sup>d</sup>

\*اعداد، میانگین ± انحراف معیار از سه تکرار می باشد، حروف متفاوت نشان دهنده وجود اختلاف معنی دار می باشد ( $P \leq 0.01$ ).  
توصیف رنگ، شرح بصری می باشد و توصیف با تجهیزات دستگاهی خاص نیست.

مرحله اکسیداسیون و هوادهی ترکیب شود. اگر محلول  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  با سایر محلول های قلیایی (مانند محلول های  $\text{NaOH}$  و  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) مخلوط شود و اگر مرحله قلیایی کردن با یک مرحله اکسیداسیون همراه باشد، پودرهای تیره تری تولید می کند (ویسگوت ۱۹۸۸؛ توصیف رنگ در جدول ۲). ارزیابی رنگ پودرهای کاکائو یکی از روش هایی است که برای تعیین کیفیت آن ها مورد استفاده قرار می گیرد (اوهن ۲۰۱۴). واکنش میلارد باعث افزایش تشکیل رنگدانه های قهوه ای شد، که در نتیجه باعث افزایش شاخص قهوه ای شدن ( $\text{OD}_{460}$  /  $\text{OD}_{525}$ ) در پودرهای کاکائوی قلیایی شد. تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) نشان داد که با تغییر نوع محلول قلیایی، شاخص قهوه ای شدن پودرهای کاکائو به طور قابل توجهی ( $p \leq 0.01$ ) تغییر یافته است. بالاترین مقدار شاخص قهوه ای شدن در نمونه ی A7 (قلیائیت با محلول ترکیبی ۱/۵٪  $\text{K}_2\text{CO}_3$  و محلول ۰/۵٪  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) مشاهده شد. مقدار شاخص قهوه ای شدن در پودر کاکائو قلیایی نشده (نمونه A0) از عدد ۱/۱۵۸ به عدد ۱/۷۸۷ در پودر کاکائوی قلیایی شده (نمونه A7) افزایش یافت. کمترین مقدار شاخص قهوه ای شدن در بین نمونه های قلیایی، در نمونه ی A1 (قلیائیت با محلول ۱٪  $\text{NaOH}$ ) مشاهده شد. پودر کاکائوی قلیایی شده با محلول ۳٪  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (نمونه A9) نسبت به نمونه قلیایی شده با محلول ۳٪  $\text{NaOH}$  (نمونه A8) رنگ تیره تری

## بررسی اثرات متغیرهای پژوهش بر ویژگی های رنگ تیمارها

### تأثیر نوع محلول قلیایی بر روی رنگ و کسرهای

#### رنگ سنجی (مقدار $\text{OD}_{460}$ / $\text{OD}_{525}$ و $F_1 / F_3$ )

بر اساس نتایج آماری جدول ۲ مشخصات رنگ و کسرهای رنگی نمونه ها در تیمارهای مختلف، اختلاف آماری معنی دار دارند ( $p \leq 0.01$ ). هنگام استفاده از محلول قلیایی  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ، پودرهای کاکائو A2 و A9، رنگ های تیره تری به نمایش گذاشتند، همچنین زمانی که برای قلیائیت از محلول  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  همراه با سایر محلول های قلیایی (مانند محلول  $\text{NaOH}$  و  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) استفاده شد، پودرهای کاکائو A6 و A7 به رنگ های بسیار تیره تری دیده شدند. طبق تحقیقات لی و همکاران، از آنجا که انواع محلول های قلیایی مورد استفاده دارای بنیان های مختلفی می باشند، واکنش های میلارد در معرض محیط های مختلفی از نظر pH قرار می گیرند. علاوه بر این، یون های  $\text{K}^+$ ،  $\text{Na}^+$  و  $\text{NH}_4^+$  ممکن است تغییراتی در ساختار آنتوسیانین ایجاد کنند (لی و همکاران ۲۰۱۴) و بنابراین نمونه های پودر کاکائو، رنگ های مختلفی را به نمایش گذاشتند. مشابه این مطالعه، پژوهش دیگر (ویسگوت ۱۹۸۸) بیان نمود که محلول  $\text{K}_2\text{CO}_3$  رنگ قرمز- قهوه ای در کاکائو ایجاد می کند و محلول  $\text{NaOH}$  با میزان خنثی سازی قوی رنگ های عمیق قرمز ایجاد می کند، مخصوصاً اگر با یک

## بررسی تأثیر نوع محلول قلیایی بر روی مقدار پلی-

### فنول کل در پودر کاکائو

بر اساس نتایج آماری جدول ۲ مقدار پلی فنول کل نمونه‌ها در تیمارهای مختلف، اختلاف آماری معنی‌دار دارند ( $p \leq 0/01$ ). دانه‌ی کاکائو از نظر پلی فنول‌ها غنی می‌باشد. پلی فنول موجود در محصولات حاوی کاکائو با خصوصیات سلامت بخشی برای بدن انسان همراه است، همچنین در تولید رنگ قهوه‌ای خاص کاکائو و طعم گسی نقش دارد. تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) نشان داد که مقدار پلی فنول کل در پودرهای کاکائو با تغییر نوع محلول قلیایی به طور قابل توجهی ( $p \leq 0/01$ ) تغییر کرده‌است. همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده‌است، کمترین مقدار پلی فنول کل در پودرهای قلیایی در نمونه‌ی A9 (قلیائیت با محلول ۳٪  $K_2CO_3$ ) مشاهده شد. برای مشخص شدن رابطه‌ی بین رنگ و مقدار پلی فنول کل پودر کاکائو، نمونه‌ها با محلول‌های NaOH و  $K_2CO_3$  تحت غلظت‌های مختلف ۱٪ و ۳٪ (وزنی / وزنی) تحت فرایند قلیابیت قرار گرفتند. در یک غلظت ثابت و مشخص، قلیائیت با محلول  $K_2CO_3$  باعث شد، مقدار پلی فنول کمتری نسبت به قلیائیت با محلول NaOH تولید شود. به همین روال، قلیائیت با محلول‌های ترکیبی  $K_2CO_3$  و  $NH_4HCO_3$  نسبت به محلول‌های ترکیبی NaOH و  $NH_4HCO_3$ ، محتوای پلی فنول پایین‌تری را به نمایش گذاشت. پودر کاکائو با محتوای پلی فنول پایین‌تر (قلیائیت از طریق محلول  $K_2CO_3$ ) رنگ تیره‌تری داشت. در حالت کلی، پودر با رنگ تیره‌تر با محتوای پلی فنول کل پایین‌تری همراه بود (لی و همکاران، ۲۰۱۴؛ ردیگوز و همکاران، ۲۰۰۹). رابطه‌ی بین رنگ و محتوای پلی فنول کل پودر کاکائو در شکل ۱ نشان داده شده‌است. مقادیر شاخص قهوه‌ای شدن ( $OD_{460} / OD_{525}$ ) با مقادیر پلی فنول کل همبستگی منفی داشتند (ضریب همبستگی  $r = -0/691$ ) و بیان کردند که یک رنگ تیره‌تر (با مقدار شاخص قهوه‌ای شدن بالاتر) به یک مقدار پلی فنول پایین‌تر مربوط می‌باشد. در طی مرحله قلیابیت، پلی فنول‌ها مانند پروسیانیدین‌ها، آنتوسیانین‌ها و کاتچین‌ها به کینون‌ها

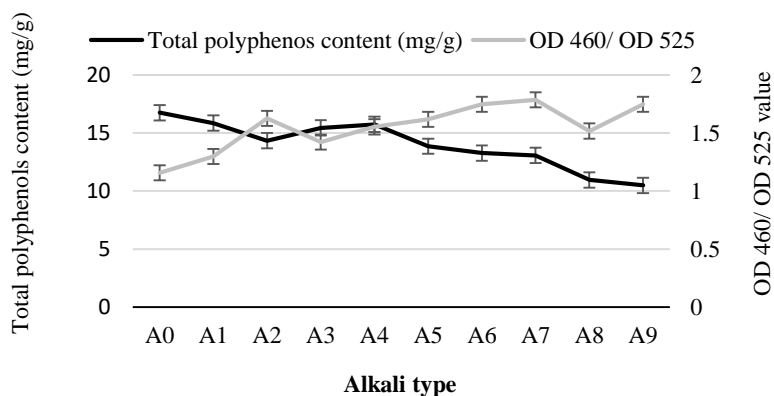
نشان داد و دارای مقدار  $OD_{460} / OD_{525}$  بالاتری می‌باشد. لی و همکاران (۲۰۱۴) نتایج مشابهی را هنگام استفاده از انواع مختلف محلول‌های قلیایی در فرایند قلیایی کردن گزارش دادند. رنگدانه مهم‌ترین عامل مؤثر در رنگ پودر کاکائو است. علاوه بر واکنش‌های میلارد، رنگ‌های تیره از ترکیب قند و آنتوسیانین ایجاد شدند و بنابراین پایداری نمونه قلیایی در اثر گلیکوزیلاسیون افزایش یافت. میزان جذب آنتوسیانین در طول موج ۵۲۵ نانومتر مشخص شد. با تغییر نوع محلول قلیایی میزان جذب آنتوسیانین در طول موج ۵۲۵ نانومتر به طور معنی‌داری ( $p \leq 0/01$ ) تغییر یافت. شاخص‌های دیگر ویژگی رنگ پودر کاکائو شامل محتوای مونومر آنتوسیانین ( $F_1$ )، محتوای پلیمر قرمز ( $F_2$ ) و محتوای پلیمر زرد و قهوه‌ای ( $F_3$ ) بود. نسبت  $F_1$  به  $F_3$  ( $F_1 / F_3$ ) نشان دهنده تغییرات غلظت رنگدانه‌ها می‌باشد. طبق نظریه‌ی سرابنوی و ونتورا کول (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 ( $p \leq 0/01$ ) تغییر یافت. نمونه‌های پودر قلیایی شده نسبت به نمونه‌ی بدون قلیا، مقادیر  $F_1 / F_3$  کمتری داشتند. این نتیجه نشان می‌دهد که در نمونه‌ی قلیایی شده در مقایسه با پودر کاکائو قلیایی نشده، آنتوسیانین‌های بیشتری به پلیمرهای قهوه‌ای تغییر یافته‌اند. نتایج مشابهی توسط لی و همکاران (۲۰۱۴) گزارش شده‌است. شاید آنتوسیانین‌ها هیدرولیز شده و آگلیکون‌های حاصل از آن به ترکیبات کینونی اکسیده شده و این امر به ایجاد رنگ قهوه‌ای خاص در پودر کاکائو قلیایی شده، کمک می‌کند (حاضران و لیلی ۱۹۸۸؛ لی و همکاران ۲۰۱۴؛ سرابنوی و ونتورا کول ۲۰۰۲). قلیائیت با محلول ترکیبی  $NH_4HCO_3$  با یکی از محلول‌های NaOH یا  $K_2CO_3$ ، مقادیر  $F_1 / F_3$  کمتری نسبت به سایر محلول‌های قلیایی تولید کرد.

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 قلیابیت افزایش یافت، آنتوسیانین‌های بیشتری به پلیمرهای قهوه‌ای تغییر یافتند. میزان جذب آنتوسیانین در پودر کاکائوی قلیایی نشده (نمونه A<sub>0</sub>) از ۰/۱۰۵ به عدد ۰/۰۱ که میزان جذب در پودر کاکائو قلیایی شده A<sub>9</sub> 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 بر این، کربوکسی‌الدئید 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<sub>1</sub> / F<sub>3</sub> 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 پلی‌فنول کل را دارا می‌باشد (۱۶/۷۵ میلی‌گرم در گرم، جدول ۲). نتایج مشابه توسط محققان گزارش شده‌است (میلر و همکاران ۲۰۰۸؛ گیلت‌کین-اوزگیون ۲۰۱۶).

تبدیل می‌شوند 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.

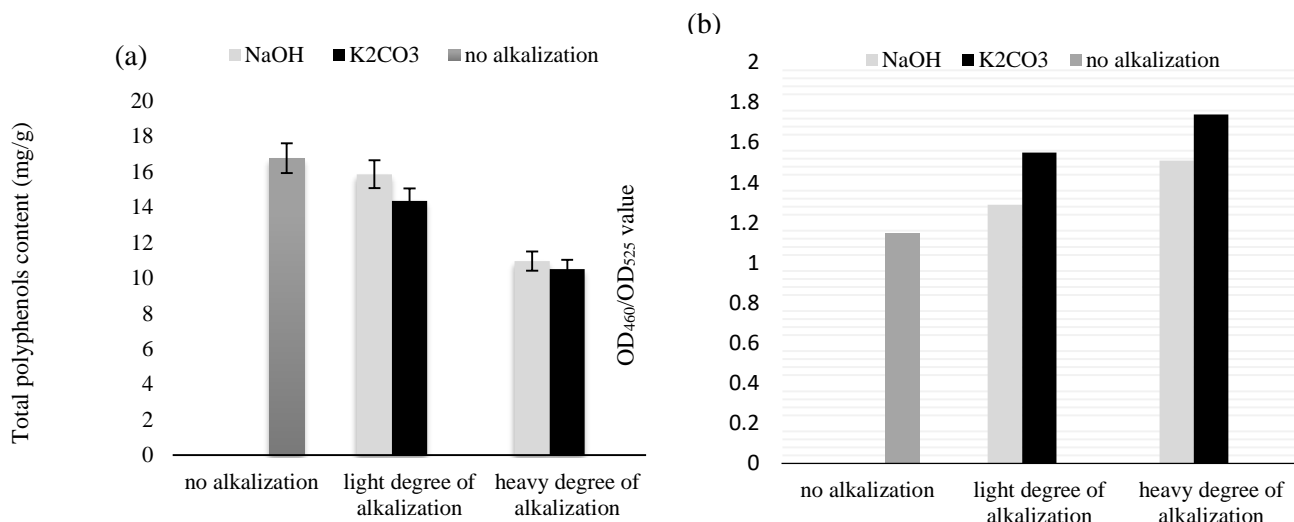
### تأثیر غلظت‌های مختلف محلول قلیایی بر رنگ و مقدار پلی‌فنول کل در پودر کاکائو

مقادیر OD<sub>460</sub> / OD<sub>525</sub> (شاخص قهوه‌ای‌شدن) برای نمونه‌های قلیایی، بالاتر از نمونه‌ی غیرقلیایی (شاهد) بود. مطالعات قبلی نشان داد که مقدار OD<sub>460</sub> / OD<sub>525</sub> 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<sub>460</sub> و OD<sub>525</sub> برای همه نمونه‌های قلیایی، به دلیل پلیمریزاسیون آنتوسیانین، پایین‌تر از نمونه‌ی غیرقلیایی بود. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، پودرهای کاکائو قلیایی شده با درجه سنگین قلیائیت (محلول ۳٪ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و NaOH)، مقدار OD<sub>460</sub> / OD<sub>525</sub> بالاتر و مقدار پلی‌فنول پایین‌تری در مقایسه با پودرهای کاکائویی که با درجه سبک (محلول ۱٪ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و NaOH) قلیایی شدند، دارند. هنگامی که محتوای پلی‌فنول کل 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



شکل ۱- ارتباط بین شاخص قهوه ای شدن (OD<sub>460</sub>/OD<sub>525</sub>) و مقدار پلی فنول کل در نمونه‌ها

Figure 1 - Relationship between the browning index (OD<sub>460</sub>/OD<sub>525</sub> 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 محلول ۱٪ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

قلیائیت سنگین: قلیائیت با محلول ۳٪ NaOH و یا محلول ۳٪ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

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

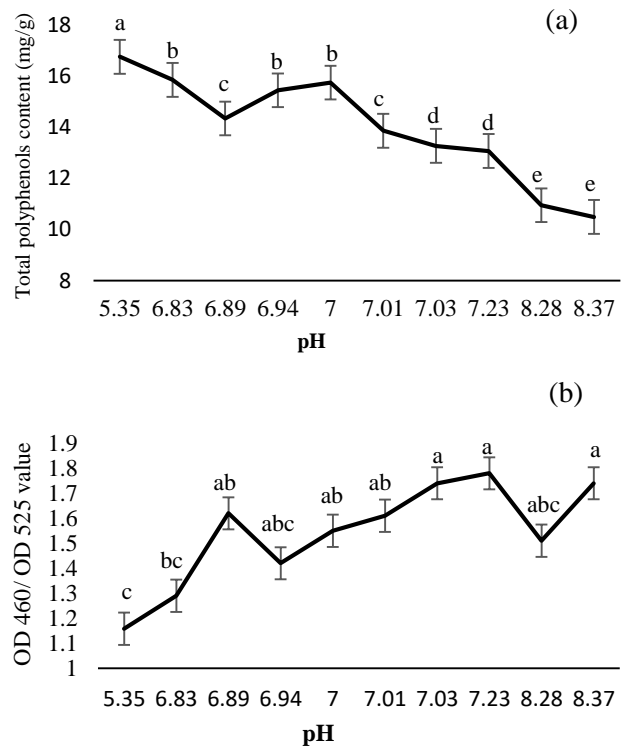
A light degree of alkalization was carried out with a 1% NaOH and 1% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solutions  
A heavy degree of alkalization was carried out with a 3% NaOH and 3% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solutions



رابطه‌ی بین pH و رنگ، pH و پلی فنول کل در پودرهای کاکائو در شکل ۳ نشان داده شده است. شاخص قهوه‌ای شدن پودرها با افزایش غلظت محلول قلیایی و دامنه pH به میزان قابل توجهی ( $p \leq 0.01$ ) افزایش یافت. افزایش pH، به دلیل دامینازسیون 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 پلی فنول کل پودرها به طور قابل توجهی ( $p \leq 0.01$ ) کاهش یافت. این کاهش را می‌توان به واکنش‌های اکسیداسیون و پلیمریزاسیون پلی فنول 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 قلیابیت 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.



شکل ۳- (a) ارتباط بین pH و مقدار پلی فنول کل (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 ( $p \leq 0.01$ )

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	
$1.87 \pm 0.76^g$	$2.35 \pm 1.05^{def}$	$1.62 \pm 1.5^i$	A <sub>0</sub>
$2.85 \pm 1.15^b$	$3.0 \pm 0.87^{cd}$	$2.66 \pm 0.7^{efgh}$	A <sub>1</sub>
$2.25 \pm 0.66^{cde}$	$4.13 \pm 0.91^a$	$2.95 \pm 1.12^{def}$	A <sub>2</sub>
$2.13 \pm 1.5^{def}$	$2.13 \pm 0.64^{efg}$	$1.75 \pm 0.99^{hi}$	A <sub>3</sub>
$2.5 \pm 0.5^c$	$2.64 \pm 0.12^{de}$	$2.86 \pm 0.88^{defg}$	A <sub>4</sub>
$1.62 \pm 0.23^{gh}$	$3.22 \pm 0.7^{bcd}$	$3.0 \pm 0.42^{de}$	A <sub>5</sub>
$2.35 \pm 0.77^{cd}$	$2.15 \pm 1.11^{efg}$	$3.55 \pm 0.74^{cd}$	A <sub>6</sub>
$2.13 \pm 0.85^{def}$	$3.4 \pm 0.43^{bc}$	$3.75 \pm 0.51^{bc}$	A <sub>7</sub>
$1.57 \pm 0.63^{hi}$	$1.47 \pm 0.86^h$	$3.52 \pm 0.56^{cd}$	A <sub>8</sub>
$3.85 \pm 0.65^a$	$3.25 \pm 0.5^{bcd}$	$4.5 \pm 0.49^a$	A <sub>9</sub>

( $1/5 \pm 1/62$ ) و بیشترین ( $4/5 \pm 0/49$ ) امتیاز رنگ به ترتیب مربوط به نمونه‌های A<sub>0</sub> پودر بدون قلیابیت و A<sub>9</sub>

نتایج حاصل از ارزیابی حسی نمونه‌های پودر کاکائو که در جدول ۳ قابل مشاهده است، بیانگر این بود که کمترین

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 غلظت‌های 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 پودرهای قلیایی مورد مطالعه،  $A_6$  (قلیائیت با محلول ترکیبی NaOH و  $NH_4HCO_3$ ) و  $A_7$  (قلیائیت با محلول ترکیبی  $NH_4HCO_3$  و  $K_2CO_3$ ) 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 ژانله که امکانات لازم جهت انجام پروژه را تأمین نمودند.

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 ( $1/47 \pm 0/86$ ) و بیشترین ( $4/13 \pm 0/91$ ) 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 ( $1/57 \pm 0/63$ ) و بیشترین ( $3/85 \pm 0/65$ ) 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 غلظت‌های مختلف، تحت عمل قلیائیت قرار گرفت و ویژگی‌های رنگ، کسرهای رنگی، محتوای پلی‌فنول و برخی خواص شیمیایی آن مورد بررسی قرار گرفت. قلیائیت باعث افزایش شاخص قهوه‌ای شدن (مقدار  $OD_{460} / OD_{525}$ ) شد، در حالی که

#### منابع مورد استفاده

- بی نام، ۱۳۸۴. استاندارد ملی ایران شماره ۳۸۳. (۱۳۸۴). کاکائو - پودر کاکائو - ویژگی‌ها و روش‌های 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](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>.
- Giltekin-Özğiven 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>.
- Lefebvre 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](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 alkalized 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=en&andlr=&andvid=USPAT4784866&id=wkwAAAEB&oi=fnd&dq=Process+of+alkalization+of+cocoa+in+aqueous+phase&printsec=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 Research*/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<sup>1</sup>, N Asefi<sup>\*2</sup>, R Maleki<sup>3</sup> and S S Seiedlou Heris<sup>4</sup>

Received: December 21, 2019

Accepted: May 30, 2020

<sup>1</sup>PhD Student, Department of Food Science and Technology, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

<sup>2</sup>Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

<sup>3</sup>Research Department of Chromatography, Iranian Academic Center for Education, Culture & Research (ACECR), Urmia Branch, Urmia, Iran

<sup>4</sup>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 (Aprotosoie 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 alkalization 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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 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 alkalinized samples was observed in A<sub>9</sub> samples with 3% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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<sub>7</sub> samples with 1.5% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and 0.5% NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> solution (unprocessed (A<sub>0</sub>: 1.158) and alkalinized cocoa powder (A<sub>7</sub>: 1.787)). The lowest value of the browning index of the alkalinized samples was observed in A<sub>1</sub> samples with 1% NaOH solution. Cocoa powder alkalinized with 3% (w/w) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution exhibited a darker color and had a higher OD<sub>460</sub>/OD<sub>525</sub> value than the one alkalinized with 3% (w/w) NaOH solution. All alkalinized samples had lower ratios of monomer anthocyanins to yellow/brown polymer content than the un-alkalinized sample. This observation shows that more anthocyanins changed into brown polymers, compared with the un-alkalinized cocoa powder. The OD<sub>460</sub>/OD<sub>525</sub> values (browning index) for the alkalinized samples were higher than those for the non-alkalinized samples. The values of browning index (OD<sub>460</sub>/OD<sub>525</sub>) 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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> processing and darker colors with NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>+NaOH alkalinization. In this study, the range of F<sub>1</sub>/F<sub>3</sub> values of cocoa powders were lower at 0.33. The values of F<sub>1</sub>/F<sub>3</sub> for cocoa powders were changed significantly ( $P \leq 0.01$ ) with the type of alkali solution. All alkalinized samples had lower ratios of monomer anthocyanins to yellow/brown polymer content than the un-alkalinized sample, suggesting that more anthocyanins were changed into brown polymers, compared with control. Alkalinization with a combination of NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> and

NaOH or K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution produced lower F<sub>1</sub>/F<sub>3</sub> 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 alkalinization stage; therefore, the color properties of cocoa powder could be modified by improving alkalinization parameters. The cocoa powder alkalinized with different types and concentrations of alkali was studied for its color, color fractions, polyphenol content and qualities. Alkalinization increased the browning index (OD<sub>460</sub>/OD<sub>525</sub> value), while it decreased F<sub>1</sub>/F<sub>3</sub> of cocoa powder. The alkalinized cocoa powders displayed darker color than the non-alkalinized cocoa powders. The alkalinization 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. Alkalinized sample with combination of 1% NaOH + 1% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution (A<sub>4</sub>) had a high polyphenol content and a low content of ash and moisture, which could be considered as a fine sample, compared with other alkalinized powders. Furthermore, among the studied alkalinized powders, A<sub>6</sub> (alkalinized with NaOH + NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> solution) and A<sub>7</sub> (alkalinized with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> solution) displayed better color property (high browning index and low value of F<sub>1</sub>/F<sub>3</sub>). In conclusion, alkalinization improves some of the quality properties of cocoa powder.

**Key words:** Alkalinization, Cocoa powder, Colour, Polyphenol