

Tehnologija proizvodnje praha od maline temeljena na izmjenama topline

Đurić, Sebastian

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:189191>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-29**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE PRAHA OD MALINE
TEMELJENA NA IZMJENAMA TOPLINE**

DIPLOMSKI RAD

Sebastian Đurić

Zagreb, rujan, 2022.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:

Poljoprivredna tehnika-Mehanizacija

**TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE PRAHA OD MALINE
TEMELJENA NA IZMJENAMA TOPLINE**

DIPLOMSKI RAD

Sebastian Đurić

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Ante Galić

Zagreb, rujan, 2022.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Sebastian Đurić**, JMBAG 0178115489, rođen 20.03.1998. u Osijeku, izjavljujem da sam samostalno izradio diplomski rad pod naslovom:

TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE PRAHA OD MALINE TEMELJENA NA IZMJENAMA TOPLINE

Svojim potpisom jamčim:

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

U Zagrebu, dana _____

Potpis studenta

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta **Sebastiana Đurića**, JMBAG 0178115489, naslova

TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE PRAHA OD MALINE TEMELJENA NA IZMJENAMA TOPLINE

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. Izv. prof. dr. sc. Ante Galić mentor

2. Prof. dr. sc. Stjepan Pliestić član

3. Izv. prof. dr. sc. Goran Fruk član

Zahvala

Veliku zahvalnost dugujem mentoru izv. prof. dr. sc. Anti Galiću koji mi je svojom znanjem, strpljivošću i savjetima uvelike pomogao pri izradi ovog diplomskog rada.

Također, zahvaljujem se svim prijateljima koji su uvijek bili uz mene te bez kojih cijeli ovaj tijek mog studiranja ne bi bio tako zabavan i lijep.

Posebnu i najveću zaslugu za sve što sam postigao pripisujem svojoj obitelji, koja me uvijek podržavala, upućivala na pravi put i konstantno bila uz mene te bez koje sve ovo što sam dosad postigao ne bi bilo moguće.

Sadržaj

1.	Uvod	1
1.1.	Cilj rada.....	1
2.	Pregled literature	2
2.1.	Malina.....	2
2.1.1.	Sistematika i morfološke karakteristike maline.....	2
2.1.2.	Plodovi.....	3
2.1.3.	Kemijski sastav plodova maline	5
2.1.4.	Agroekološki uvjeti.....	5
2.2.	Sušenje	6
2.2.1.	Vlažnost biljnog materijala.....	6
2.2.2.	Sušenje biljnog materijala	8
2.2.3.	Konvekcijsko sušenje	10
2.3.	Proizvodnja praha.....	11
3.	Materijali i metode.....	12
3.1.	Biljni materijal	12
3.2.	Proizvodnja praha od malina.....	13
3.3.	Fizikalno - kemijske analize	15
3.3.1.	Određivanje dimenzija ploda	15
3.3.2.	Određivanje mase plodova	15
3.3.3.	Određivanje ukupne suhe tvari	15
3.3.4.	Određivanje topljive suhe tvari.....	16
3.3.5.	Određivanje ukupne kiselosti	16
3.3.6.	Određivanje pH vrijednosti	17
3.3.7.	Određivanje L- askorbinske kiseline (vitamina C).....	18
3.3.8.	Određivanje sadržaja ukupnih fenola	19
3.3.9.	Određivanje flavonoida i neflanonoida	20
3.3.10.	Određivanje sadržaja antocijana	21
3.3.11.	Određivanje antioksidacijskog kapaciteta ABTS metodom	23
4.	Rezultati i rasprava.....	24
4.1.	Rezultati fizikalnih analiza	24
4.2.	Proces konvekcijskog sušenja.....	25
4.3.	Rezultati analize kemijskog sastava	26
4.3.1.	Sadržaj ukupne suhe tvari	26
4.3.2.	Sadržaj topljive suhe tvari	26
4.3.3.	Ukupna kiselost	27
4.3.4.	pH vrijednost	28
4.3.5.	Sadržaj L- askorbinske kiseline (vitamina C)	29
4.3.6.	Sadržaj fenolnih spojeva	30
4.3.7.	Sadržaj antocijana	31
4.3.8.	Antioksidacijski kapacitet.....	32
5.	Zaključak.....	34
6.	Popis literature.....	35
	Životopis	39

Sažetak

Diplomskog rada studenta **Sebastiana Đurića**, naslova

TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE PRAHA OD MALINE TEMELJENA NA IZMJENAMA TOPLINE

U posljednje vrijeme na tržištu se javlja sve veća potražnja za suhim prahom od voća zbog široke mogućnosti njegove primjene. Tehnologiju proizvodnje suhog praha je potrebno prilagoditi i oblikovati s ciljem što boljeg zadržavanja kvalitete i nutritivnih karakteristika finalnog proizvoda. Jedan od postupaka termičke dorade u procesu proizvodnje suhog praha je konvekcijsko sušenje do ravnotežne vlažnosti. Pored navedenoga, tehnologija proizvodnje praha od malina iznimno je zahtjevna i uključuje postupke: prihvata, čišćenja, pranja, ocjeđivanja, inspekcije, sušenja, kondicioniranja, usitnjavanja, vaganja, pakiranja i skladištenja.

Cilj ovoga rada bio je utvrditi kvalitativne (fizikalno - kemijske) karakteristike plodova prije i nakon termičkog procesa konvekcijskog sušenja, kao i utjecaj temperature sušenja na kvalitetu finalnog proizvoda. Plodovi malina s početnim udjelom vode od 87,17 % osušeni su u laboratorijskom sušioniku „INKO” ST 40 pri temperaturi od 40 °C i atmosferskom tlaku 1013 hPa do postizanja sadržaja vode od približno 15 %.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da tijekom proizvodnje suhog praha u finalnom proizvodu došlo do smanjenja udjela vitamina C za 85,59 %, ukupnih fenola za 32,32 %, flavonoida za 40,09 %, neflavonoida za 24,61 %, antocijana za 2,78 % i antioksidacijskog kapaciteta za 18,98 %. Iz čega se može zaključiti da parametri sušenja značajno utječu na sadržaj pojedinih bioaktivnih spojeva.

Ključne riječi: Malina, Himbo top, sušenje, prah, nutritivni sastav

Summary

Of the master's thesis - student **Sebastian Đurić**, entitled

RASPBERRY POWDER PRODUCTION TECHNOLOGY BASED ON HEAT EXCHANGE

Recently, there has been an increasing demand for dry fruit powder on the market due to its wide range of applications. The technology of dry powder production needs to be adapted and shaped with the aim of maintaining the quality and nutritional characteristics of the final product as well as possible. One of the thermal finishing procedures in the dry powder production process is convection drying to equilibrium humidity. In addition to the above, the technology of raspberry powder production is extremely demanding and includes the following procedures: acceptance, cleaning, washing, draining, inspection, drying, conditioning, shredding, weighing, packaging and storage.

The aim of this work was to determine the qualitative (physical-chemical) characteristics of the fruits before and after the thermal process of convection drying, as well as the influence of the drying temperature on the quality of the final product. Raspberry fruits with an initial water content of 87,17 % were dried in a laboratory dryer "INKO" ST 40 at a temperature of 40 °C and an atmospheric pressure of 1013 hPa until a water content of approximately 15 % was reached.

From the obtained results it is evident that during the production of dry powder in the final product there was a decrease in the proportion of vitamin C by 85.59 %, total phenols by 32,32 %, flavonoids by 40,09 %, non-flavonoids by 24,61 %, anthocyanins by 2,78 % and antioxidant capacity by 18,98 %. From which it can be concluded that drying parameters significantly affect the content of individual bioactive compounds.

Keywords: Raspberry, Himbo top, drying, powder, nutritional composition

1. Uvod

Maline su jedna od najpopularnijih voćnih vrsta zbog svojeg jedinstvenog okusa i mirisa. Izuzetno su bogate vitaminom C, a sadrže i mangan, vitamin K, željezo, fosfor, magnezij, kalij, bakar, kalcij, cink te vitamine E, A i B6. Pored navedenog, maline su bogate antioksidansima koji djeluju protuupalno, sprečavaju djelovanje štetnih mikroba i oštećenje tjelesnih stanica. Među njima su najznačajniji antocijani, resveratrol, pterostilben te elagitanin. Sto grama svježih malina sadrži 0,7 grama masti, 1 miligram natrija, 151 miligram kalija, 12 grama ugljikohidrata, od toga 4,4 grama šećera i 1,2 grama proteina.

Tehnologija prerade i konzerviranja poljoprivredno prehrambenih proizvoda provodi se s ciljem da se potrošačima omogući niz različitih vrsta proizvoda.

Sušenje predstavlja složen tehnološki proces kojim se iz proizvoda uklanja veći dio vode. Smanjenjem udjela vode u proizvodu zaustavlja se mikrobiološka aktivnost i određeni biokemijski procesi koji mogu uzrokovati kvarenje, a ujedno se smanjuje i masa proizvoda što olakšava njegovo lakše pakiranje i daljnju manipulaciju. Sušenje se provodi s ciljem prerade i/ili konzerviranja poljoprivredno prehrambenih proizvoda, pri čemu produkt predstavlja sekundarnu sirovinu za daljnju preradu ili gotov proizvod. Sušenje je energetski zahtjevna operacija, te se svakoj uštedi energije pridaje važnost, jer se jedino tako može dobiti proizvod niže cijene odnosno veće konkurentnosti. Proces sušenja treba voditi ovisno o karakteristikama sirovine uz pravilno održavanje temperature, relativne vlage i brzine radnog medija (zraka) (Plietić, 2020).

Maline je potrebno sušiti na nižim temperaturama jer visoke temperature sušenja mogu uzrokovati nepoželjne gubitke u vidu degradacije vitamina, gubitaka biološki aktivnih komponenti te promjena u boji i okusu proizvoda.

Postupak prerade malina u prah, obuhvaća tri faze, i to: odstranjivanje vode iz sirovine, mljevenje suhe sirovine i pakiranje praha u prikladnu ambalažu. Odstranjivanje vode iz sirovine obavlja se u kontroliranim uvjetima u sušnicama. Mljevenje suhe sirovine u prah obavlja se u mlinovima. Tako dobiveni prah se dodaje različitim prehrambenim proizvodima kao što su čajevi, peciva, žitarice, jogurti, konditorski proizvodi i slično.

1.1. Cilj rada

Cilj ovog rada je oblikovati tehnologiju proizvodnje praha od malina što uključuje sušenje plodova i njihovu preradu u brašno (prah, pulver). Također, cilj je utvrditi kvalitativne (fizikalno - kemijske) karakteristike plodova prije i nakon termičkog procesa konvekcijskog sušenja, kao i utjecaj temperature sušenja na kvalitetu finalnog proizvoda.

2. Pregled literature

2.1. Malina

Malina je višegodišnja biljka koja daje rod više puta u godini, ovisno od sorte. Plodovi se konzumiraju u svježem stanju, mogu se zamrzavati, sušiti ili preraditi u džemove, sokove i slične proizvode. u svježem i smrznutom stanju ili u obliku prerađevina poput džemova i sokova (Šilić, 1990).

Listovi su bogati taninima i vitaminom C te se od njih mogu pripremati čajevi koji su vrlo blagi i koriste se kod ublažavanja probavnih tegoba (Godet, 2000).

Od sjemenki malina, koje ostaju kao nusprodukt proizvodnje soka, hladnim prešanjem dobiva se biljno ulje koje nalazi primjenu u pripravcima za zaštitu kože od sunca, budući da ima sposobnost apsorpcije UV zraka.

2.1.1. Sistematika i morfološke karakteristike maline

Malina - *Rubus sp.*, višegodišnja biljka, pripada redu *Rosales*, obitelji *Rosaceae*, podobitelji *Rosaideae*, rodu *Rubus*, podrodu *Idaeobatus*.

Taksonomija:

CARSTVO:	<i>Plantae</i>
ODJELJAK:	<i>Magnoliophyta</i>
KOLJENO:	<i>Magnoliopsida</i>
RED:	<i>Rosales</i>
PORODICA:	<i>Rosaceae</i>
ROD:	<i>Rubus</i>
PODROD:	<i>Idaeobatus</i>
VRSTA:	<i>Rubus idaeus</i>
SINONIMI:	<i>Rubus fragrans. Salisb., Rubus obtusifolius Willd</i>

Malina je listopadni grm koji stvara uspravne ili savijene, šibolike, zelene izboje obrasle sitnim trnjem, visoke do 2 metra. One do zime odrvene, time posmeđe a u drugoj godini se produžuju, u luku povine, cvatu i donose plod.

Korijen je dobro razvijen, puzajuć, dug do 1 metar, iz brojnih adventivnih pupoljaka neprestano izbijaju novi izdanci.

Kora mladih grana je zelenkastosiva i dlakava, starija postane smeđa i drvenasta.

Pupovi su spiralni, sjedeći, usko jajasti, konusno ušiljeni, imaju nekoliko svijetlosmeđih, golih ljuski, vršni pupovi su najčešće veći pod postranih, postrani pupovi su uskojajasti, na vrhu zaobljeni ili blago ušiljeni, ukoso otklonjeni od izboja.

Listovi su naizmjenično raspoređeni, dužine 5-12 cm, neparno perasti s po 3-5 pilasto nazubljenih, sjedećih lisaka koje su na vrhu ušiljene, na licu tamnozeleno i glatke, na naličju dlakave i svijetle.

Cvjetovi su pravilni, dvospolni, jednodomni, promjera oko 1 cm, pognuti, nalaze se na stapkama i skupljeni su u grozdaste cvatove. Dvostrukog su ocvijeća, sastavljeni su od čaške koju čine pet zelenih, široko trokutastih, ušiljenih, dlakavih lapova obrubljenih u bijelo, u početku uspravni a kasnije nazad povinuti. Vjenčić je sastavljen od pet bijelih, golih, uskojajastih do duguljastih latica. Prašnici su mnogobrojni i prašnice su im bjelkaste, tučka također ima mnogo, plodnica je nadržala. Cvjetove uglavnom oprašuju pčele i solitarne pčele, cvatu u svibnju i lipnju (Umeljić, 2004; Grljić, 1990).

Danas je poznato oko 195 vrsta malina od kojih su najznačajnije:

- europska malina (*Rubus idaeobatus idaeus L.*) rasprostranjena u Europi i Aziji,
- crvena malina (*Rubus idaeus strigosus Michx.*) rasprostranjena u Aziji i Sjevernoj Americi,
- crna malina (*Rubus idaeus occidentalis L.*) rasprostranjena u Sjevernoj Americi.

Prema povijesnim podacima Palladiusa, rimskog botaničara, malina je domestificirana u 4. stoljeću (Volčević, 2002.). Danas je u uzgoju proširen velik broj sorti malina. Po prirodi rodosti dijelimo ih na jednorodne i dvorodne. Jednorodne daju rod jedan puta godišnje na početku ljeta, a dvorodne dva puta i to na početku ljeta i u jesen. Osim toga razlikujemo vrlo rane, srednje rane i kasnodozrijevajuće sorte (Miljković, 2005). Također maline se dijele prema boji, stoga razlikujemo sorte crvenih plodova, žutih i crnih plodova.

2.1.2. Plodovi

Plodovi maline su izduženog ili loptastog bobičastog oblika crvene boje. Težina ploda kreće se od 1,7 do 8,4 g, a katkad i do 12 g, ovisno o sorti. Struktura bobica daju nam osnovna obilježja svake sorte. Od godine do godine se struktura bobica i kemijski sastav mijenja zbog utjecaja vremenskih prilika i agrotehnike koji utječu na ciklus biljke. Plod nastaje zametanjem i razvojem bobica iz cvijeta. U početku razvoja plod je krut, čvrst i svijetlo zelene boje.



Slika 2.1. Plod maline

Izvor : Đurić (2022)

U fazi zriobe plod doseže masu od oko 4 grama te je krupan, crvene boje i lagano se odvaja od peteljke. Malina najveći prinos daje u trećoj godini. Okus ploda je kiselkasto slatki.



Slika 2.2. Zreli plod maline

Izvor : Đurić (2022)

Kemijski sastav ploda označava udio svih tvari koji se nalaze u njemu. Međusobne interakcije i količina pojedinih spojeva utječu na njegovu biološku i nutritivnu vrijednost. Varijabilnost kemijskog sastava ploda ovisi o sorti, načinu uzgoja, ekološkim uvjetima, agrotehnici i dr. Pored toga, na kemijski sastav ploda veliku važnost ima vrijeme berbe, stupanj zrelosti ploda te način na koji se plod skladišti. Suha tvar je parametar prema kojem se definira kvaliteta proizvoda, što je udio suhe tvari veći to je veća kvaliteta proizvoda (Jenić, 2019).

2.1.3. Kemijski sastav plodova maline

Masa od 100 g svježih plodova maline sadrži u prosjeku 85,75% vode, 11,49 g ugljikohidrata od čega 4,42 g šećera. Od ukupnih šećera sadrži najviše ima fruktoze (2,36 g), zatim glukoze (1,86 g) te saharoze (0,20 g). Plodovi maline sadrže vrlo malo masti te imaju nisku energetska vrijednost od 3564,8 kJ (852 kcal) (USDA, 2019). Od mineralnih tvari plodovi malina sadrže najviše kalija (151 mg) i u manjim količinama fosfora, magnezija i kalcija. Od vitamina u najvećoj mjeri zastupljeni su vitamin C (26.2 mg), A (33 UI) i Lutein + zeaksanthin (136 µg).

Maline također posjeduju raznolik sastav flavonoida, od kojih su najviše zastupljeni antocijani, flavanoli i flavonoli, fenolne kiseline od kojih su najzastupljenije hidroksibenzojeve kiseline i hidroksicimetne kiseline, te tanini (galotanini i elagitanini) koji se dijele na tanine (proantocijanidine) i hidrolizirane tanine (Ferlami i Lamari., 2016). Od antocijana prisutno je 11 različitih spojeva od kojih su najzastupljeniji cijanidin 3-O-soforid, pelargonidin 3-O-soforozid i Cijanidin 3-O-glukoizid. Od flavonola najzastupljeniji su (-)-Epikatehin i (+)- katehin, dok su od flavonola najzastupljeniji kvercetin 3- O-rutinozid, kvercetin 3-O-glukoizid i kempferol 3-O-glukoizid. Od hidroksibenzojevih kiselina najviše je zastupljeno sanguina H-6, lambertina C, te nešto manji udio sadrži elaginska kiselina arabinosid (p-arabinosid) i elaginska kiselina. Najmanji udio imaju hidroksicimetne kiseline, od kojih najviše ima p-kafeliquinske kiseline, p-kumarinske kiseline 4-O-glukoizid i pkumarinske kiseline. Od flavan-3-ola najzastupljeniji su epikatehin (3,5 mg) i katehin (1,3 mg), dok je od antocijanidina najzastupljeniji cijanidin (45,8 mg) (USDA, 2019). Plodovi maline zbog raznolikog kemijskog sastava predstavljaju kvalitetan nutritivni izvor. U odnosu na drugo jagodasto voće u malinama je utvrđena veća prisutnost elaginske kiseline i elagitanina (Buricova i sur., 2011; Anttonen i Karjalainen, 2005; Beekwilder i sur., 2005; Määtä-Riihinen i sur., 2004; Kähkönen i sur., 2012). Fenoli su u najvećoj mjeri nositelji antioksidacijske aktivnosti, prvenstveno elagitanini koji čine 58% antioksidacijske aktivnosti (Bobinaite i sur., 2012; Ferlami i sur., 2016), antocijani koji čine oko 25% antioksidacijske aktivnosti te vitamin C i od minerala kalij (Beekwilder i sur., 2005).

Wang i Lin, (2000) navode kako antioksidacijska aktivnost uvelike ovisi o zrelosti plodova. Kod nezrelih plodova ona je oko 50% manja u usporedbi sa zrelim plodovima. Isti autori navode da se s dozrijevanjem plodova količina antocijana povećava, dok se količina elaginina smanjuje. Mullen i sur. (2002) navode da nakon dužeg skladištenja ili smrzavanja duljeg od 12 mjeseci količina vitamina C se smanjuje za 35-55%, dok se količina elaginske kiseline smanjuje između 14-21%.

2.1.4. Agroekološki uvjeti

Kod uzgoja malina potrebno je pronaći odgovarajuće čimbenike određenoj sorti, a to su klima i tlo. S obzirom da malina ima plitki korijen osjetljiva je na niske temperature od -12 do -14 °C. Proljetni mrazovi ne štete cvjetovima maline jer cvate tek u svibnju, izboji maline

moгу podnijeti niske temperature od -16 do -26 °C. Malini ne odgovara klima vrućih ljeta i hladnih zima. Zahtjeva puno svjetla za rast, te joj ne odgovara položaj u zasjeni niti se može saditi u međuredove u voćnjacima. Kovačević (2016) navodi da je za uspješan uzgoj malina vrlo važna i količina oborina koja mora biti veća od 800 mm godišnje od čega bi barem polovica trebala pasti u vegetacijskom razdoblju.

Malinu je najpoželjnije uzgajati na blago nagnutim terenima koji omogućavaju strujanje zraka. Zadržavanje hladnog zraka u proljeće ne pogoduje rastu maline, a zadržavanje vlage tijekom rasta i zriobe pogoduje razvoju bolesti. Za uzgoj malina nisu pogodni ni jaki vjetrovi koji mogu nanijeti znatne štete jer malina ima vrlo krhke šibe (Kovačević, 2016). Za optimalan prinos malina potrebno je osigurati dobro tlo, odnosno tlo bogato humusom i dobrog vodozračnog režima. Jaki vjetrovi loše utječu na maline zbog krhkih šiba koje se lako lome.



Slika 2.3. Nasad malina

Izvor : <https://ramski-vjesnik.ba>

2.2. Sušenje

2.2.1. Vlažnost biljnog materijala

Voda ulazi u sastav svih živih stanica, a većim dijelom se nalazi u međustaničnom prostoru (u mikro i makro kapilarama). Kako je voda u neposrednom dodiru sa stjenkom stanice koja je polupropusna, dolazi do kretanja tvari u oba smjera. Organska tvar iz stanica difundira i sa vodom čini otopine različitog sastava i koncentracije. Zbog toga je porozna struktura biljnog materijala popunjena otopinom vode i organske tvari, koje se ponašaju kao koloidi.

Voda koju biljni materijal sadrži nema istu ulogu, pa je različito i vezana. Energija veza vode sa suhom tvari je veća što je viša temperatura okoline, a također je ovisna od vrsti i građi materijala. Izraz za određivanje energija veza glasi (Mujumdar, 2000):

$$E = R_0 T \ln \varphi$$

gdje su:

- E – energija veza vode sa suhom tvari (kJ/mol)
- R_0 – opća plinska konstanta (8.314,4 J/mol K)
- T – apsolutna temperatura zraka (K)
- φ – relativna vlažnost zraka (%)

Veze vode sa suhom tvari svrstane su u tri osnovna oblika, prema Rebinderu, i to (Židko i sur., 1982):

1. Kemijski vezanu vodu - sa suhom tvari nalazi se u obliku hidroksilnih iona, a sama veza sa suhom tvari izuzetno je jaka. Židko i sur. (1982), Katić i Plietić (1997) navode da kemijski vezana voda ne predstavlja poseban problem te je nije potrebno odstranjivati sušenjem te da je za razbijanje kemijskih veza vode i suhe tvari potrebno utrošiti veliku količinu energije, pri čemu se bitno mijenja i struktura materijala.
2. Fizikalno-kemijski vezanu vodu - higroskopna ili fizikalno-kemijski vezana voda sa suhom tvari dijeli se na adsorpcijsku vodu i osmotsku vodu. Adsorpcijski vezana voda temelji se na procesu adsorpcije plina (pare) na površinu krutog tijela (suhe tvari). Biljni materijal predstavlja kapilarno porozno tijelo s vrlo razvijenom unutarnjom površinom i izuzetno snažnim adsorpcijskim svojstvima. Služeći se s dipolnim svojstvom molekula vode na površini tvari adsorbira se prvi monomolekularni sloj, a potom i niz drugih takvih slojeva. Prvi sloj je najčvršće vezan za površinu tvari, dok veze slabe s povećanjem udaljenosti. Što je relativna vlažnost zraka veća kod iste temperature, to je energija veze manja. Adsorpcijski vezana voda može biti vrlo štetna tijekom procesa čuvanja te ju je potrebno sušenjem ukloniti. Bit procesa osmoze je difuzija molekula vode kroz polupropusne opne unutar biljnog tkiva. Količina vode koja se veže u ovoj fazi znatno je veća od adsorpcijski vezane vode. Mnogi sastavni dijelovi biljnog materijala u dodiru s vodom upijaju vodu, odnosno bubre i tako popunjavaju pore i kapilare stanica. Kapilarna voda može biti makrokapilarna (nalazi se u kapilarama promjera većeg od 10^{-5} cm) i mikrokapilarna (u kapilarama promjera manjeg od 10^{-5} cm). Voda koja je upijena procesom osmoze ne razlikuje se po svojim osobinama od slobodne vode. Ta voda gubi se sušenjem na temperaturi od 105 °C. Postupak odstranjivanja vode obrnut je od procesa osmoze pri kojem se voda ne pretvara u paru već se kreće u obliku vode (Katić i Plietić, 1997).
3. Mehanički vezanu vodu - ona voda koja putem molekularne privlačnosti prijanja uz površinu materijala pri njegovom vlaženju do stalne mase. Ta je voda najslabije vezana sa biljnim materijalom i odvaja se lako već i ishlapljivanjem. Sušenjem se odstranjuje

sva voda vezana na ovaj način. Mehanički vezana voda sa suhom tvari dijeli se na kapilarnu i površinsku vodu. Kapilarno vezana voda nastaje kao posljedica površinske napetosti tekućine u kapilarno-poroznoj koloidnoj strukturi materijala. Razlikuje se makrokapilarna i mikrokapilarna voda. Makrokapilarna voda je ona koja se nalazi u kapilarama promjera većeg od 2×10^{-5} cm, dok se mikrokapilarna voda pojavljuje u kapilarama promjera manjeg od 2×10^{-5} cm (Katić i Pliestić, 1997).

2.2.2. Sušenje biljnog materijala

Sušenje podrazumijeva dovođenje određene količine topline potrebne za isparavanje i odvođenje vode. Prije sušenja plodove je potrebno pripremiti, tj. potrebno je primijeniti određene tehnološke postupke koji ovise o vrsti proizvoda koji će se sušiti. Tehnologija sušenja se sastoji iz sljedećih postupaka:

1. prihvat,
2. skladištenje svježih plodova,
3. sušenje i
4. skladištenje osušenog proizvoda.

Pod pojmom pripreme za sušenje podrazumijeva se čitav niz različitih tehnoloških postupaka koji se provode s ciljem dobivanja finalnog proizvoda što bolje kvalitete. Koji će se postupak primijeniti ovisi o voćnoj vrsti. Ti postupci su sljedeći:

1. sortiranje,
2. skidanje peteljke,
3. guljenje,
4. rezanje (na kriške, ploške, kolutiće ili polovice),
5. blanširanje - obavlja se uz pomoć vodene pare ili potapanjem u otopinu natrijeve lužine (NaOH),
6. sumporenje (Babić i Babić, 2000).

Pripremljeno voće može se sušiti se u sušnicama različitih izvedbi. Postupak sušenja voćnih plodova temelji se na sposobnosti vode da se uz pomoć topline pretvori u paru, i da u takvom stanju prelazi na radni medij (zrak), a i to tako da u masi materijala iz zona koje su jače zasićene vodenom parom, prelazi u zone manjeg zasićenja.

Voda s površine materijala ishlapljuje, čime se smanjuje vlažnost površine materijala i zbog nastale razlike koncentracije, voda difundura iz unutrašnjosti prema površini materijala. Ovaj se vrlo složen proces sastoji od nekoliko dijelova:

- predaje topline radnog medija (zraka) materijalu – vođenje (kondukcija), prijenos (konvekcija), zračenje (radijacija)
- kretanje vode u tekućem obliku unutar zona (tzv. difuzija – razlika koncentracija i tlakova),

- isparavanje vode sa vanjskog sloja materijala,
- kretanje vode unutar materijala,
- pare kroz šupljine između materijala,
- odstranjivanje vode iz mase materijala.

Istovremeno se s ovim procesom u materijalu odvijaju razni fizikalni i fiziološki procesi, koji imaju znatan utjecaj na osobine samog materijala i njegovu kakvoću. (Pliestić, 2020.)

Temeljen navedenog, a ovisno o načinima izmjene topline između radnog medija i materijala postupka sušenja dijeli se na konvencijsko, kondukcijsko i radijacijsko sušenje. U svakom postupku sušenja zastupljena su sva tri oblika izmjene topline, no naziv sušenja određuje se prema najdominantnijoj izmjeni (Pliestić, 2020.).

Zadatak tehnike i tehnologije sušenja je da sušenjem obavi konzerviranje poljoprivrednih proizvoda i to:

- sa što je moguće manjim promjenama kakvoće proizvoda,
- sa što manjim oštećivanjem proizvoda,
- sa što manjim utroškom energije za sušenje,
- uz što manje zagađivanje okoliša prilikom sušenja (Katić, 1997).

Kod prerade proizvoda mora se voditi računa o određenim zahtjevima kakvoće, jer samo kvalitetno svježe voće može dati kvalitetni suhi proizvod. Zato postoje tehnološke značajke o kojima ovisi kakvoća prerađenog proizvoda, a to su:

- stupanj zrelosti,
- mehanički sastav,
- iskorištenje ili randman,
- kemijski sastav.

Glavni parametri za sušenje su temperatura zraka, zasićenost vodom i brzina zraka. Ovi parametri nisu u određenom vremenskom intervalu konstantni. Zbog uklanjanja veće količine vode sa površine proizvoda na početku sušenja temperatura zraka za sušenje je viša uz povećanu brzinu zraka. Za vrijeme sušenja, voda iz unutrašnjosti sirovina dolazi sporije do površine, pa je temperaturu zraka potrebno smanjiti, da se površine proizvoda ne bi toplinski oštetile.

Malina je jedna od najzahtjevnijih voćnih kultura za sušenje. Najčešći način sušenja maline je sublimacijsko sušenje (tj. liofilizacija) kojim se obično dobivaju proizvodi zadovoljavajuće kvalitete. Međutim, veliki nedostatak ove metode sušenja je cijena gotovih proizvoda (Ratti, 2001). Jedan od glavnih razloga visoke cijene proizvoda osušenih zamrzavanjem je visoka potrošnja energije (Stamenković i sur. 2016). Najznačajnija stavka među troškovima proizvodnje sušenog voća odnosi se na troškove energenata. Sette i sur., (2016) te Kowalski i sur. (2016) navode da proces konvekcijskog sušenja, kao jedan od najčešće korištenih načina sušenja, rezultira proizvodima nešto slabije ali ipak zadovoljavajuće kvalitete.

2.2.3. Konvekcijsko sušenje

Konvekcija može biti prirodna i prisilna. Kod prirodne konvekcije razlike u temperaturama uzrokuju razlike gustoća, koje zatim dovode do kretanja većih masa fluida. Kod prisilne konvekcije se kretanje fluida postiže mehaničkim putem. Toplina se vlažnom materijalu dovodi strujanjem zraka ili nekog drugog plina iznad njegove površine. Toplina potrebna za isparavanje konvekcijom se predaje izloženoj površini materijala, a isparena voda se potom odvodi pomoću medija za sušenje (uglavnom zrak, ali mogu biti i plinovi izgaranja, pregrijana para i sl.).

Što je temperatura sušenja veća to je sušenje brže. Međutim, temperatura sušenja mora se podešavati prema osobinama materijala koji se suši. Visoke temperature zraka za sušenje kroz dulji vremenski period oštećuju proizvod te narušavaju njegove fizikalne i kemijske karakteristike. Oštećenjem proizvoda smanjuje se njegova hranidbena vrijednost, površina postaje tvrda i mijenja boju. Proizvod postaje neukusan zbog promjene sastava i mikroorganizmi djelomično prelaze u stabilnije i trajnije oblike koji se poslije u idealnim temperaturnim uvjetima ponovno razvijaju u aktivne i štetne bakterije. Osim toga, više temperature uzrokuju veće troškove sušenja. Sušenje proizvoda kod nižih temperatura od propisanih, produžava vrijeme sušenja, a uzročnici truleži imaju dovoljno vremena za razmnožavanje i djelovanje na plodove koji se suše, što dovodi do gubitka kakvoće proizvoda.

Povećanjem brzine strujanja zraka povećava se isparavanje vode, ali do određene granice. Brzina strujanja radnog medija - zraka ograničena je prijenosom vode unutar proizvoda. Pri velikoj brzini strujanja radnog medija, voda iz unutrašnjosti ne dopire dovoljno brzo do površine. Kolika treba biti brzina strujanja zraka pri sušenju ovisi o karakteristikama sušenog proizvoda.

Proces sušenja poljoprivrednih proizvoda podijeljen je u nekoliko teorijskih faza:

- I faza – početak sušenja (uhodavanje, zagrijavanje materijala). Početak sušenja kada je gubitak vode najveći i kada brzina isparavanja raste dok se ne postigne ravnotežna vlažnost između proizvoda i zraka. U ovoj fazi ispari najveći dio slobodne vode.
- II faza – konstantna brzina sušenja. Voda s površine materijala se odvaja kontinuirano. Istovremeno se putem kapilara voda iz unutrašnjosti materijala kreće prema površini. U ovoj fazi sušenja površina proizvoda je zasićena vodom i brzina isparavanja je ista ili čak nešto manja od brzine difundiranja vode iz unutrašnjih slojeva prema površini. Vlažna površina ponaša se i u ovoj fazi kao slobodna površina vode i brzina isparavanja je neposredno proporcionalna količini topline koju zagrijani zrak prenese na površinu isparavanja, kao i količina vode koja iz unutarnjih dijelova dopiše na površinu. Za vrijeme transporta vode kroz materijal ono zadržava konstantnu temperaturu koja uvjetuje da se isto ne pregrije. Brzinu tehnološkog procesa sušenja materijala uvjetuje prohodnost (transport) vode iz unutrašnjosti materijala prema površini, a da se pri tome materijal ne pregrije.

- III faza – linearno smanjenje procesa sušenja. U slučaju kada transport vode kroz kapilare nije tako intenzivan, brzina sušenja linearno pada, a temperatura raste.
- IV faza – progresivno padajuća brzina sušenja. Izdvajanje vode iz materijala postaje sve teže. Ovo stanje uzrokuje djelomični tlak u materijalu kojim se voda u njemu drži što ima za posljedicu daljnje zagrijavanje materijala. U tom slučaju može doći do oštećenja (napuknuća) koja su uzrokovana nepovratnim promjenama u strukturi materijala.

2.3. Proizvodnja praha

Usitnjavanje ili mljevenje proces je dijeljenja krupne sirovine na manje pojedinačne sirovine, pri čemu se svladavaju molekularne sile prijanjanja mehaničkim načinom. U tom se procesu stvaraju nove površine na usitnjenim dijelovima. Sirovine koje se žele usitnit imaju različita fizikalna svojstva:

- veličinu,
- oblik,
- tvrdoću i
- ostalo (Katić, 1982).

Strojevi kojima se usitnjava moraju zadovoljiti određene kriterije:

- moraju biti univerzalni (mljeti suhe i vlažne namjernice, tvrde i mekane sirovine),
- moraju se dati lagano i brzo podesiti na mljevenje,
- visok stupanj iskorištenja pogonske energije,
- sirovina se tijekom mljevenja ne smije pregrijati,
- mljeti da u meljavi ima što manje finih i grubih čestica.

Usitnjavanje može biti:

- lomljenjem – koristi se za krupnije sirovine,
- trenjem (mljevenjem) - primjenjuje se kod usitnjavanja žitarica, a ne kod masnih sirovina,
- tješćenjem (prešanjem) – primjenjuje se kod vlažnih sirovina,
- razbijanjem - koristi se načelo razbijanja pretvaranjem kinetičke energije, koju ima rotirajući element stroja (čekić) prilikom sudara sa materijalom u potencijalnu energiju. Ako pretvaranje energije prilikom sudara nije dovoljno da razbije česticu, ova će primiti dio energije i nastaviti kretanje vlastitom brzinom u smjeru rezultante sila (Katić, 1992).

Klasifikacija meljave po veličini čestica:

- gruba meljava (srednja veličina čestica je 2,0 mm, a čestice su od 1,5 – 2,5 mm),
- srednja meljava (srednja veličina čestica je 1,5 mm, a čestice su od 1,0 – 2,0 mm),
- fina meljava (srednja veličina čestica je 1 mm, a čestice su od 0,5 – 1,5 mm) (Krička i sur., 2012).

3. Materijali i metode

3.1. Biljni materijal

Za analize je korištena sorta malina Himbo-Top®. To je jesenska sorta napravljena u Švicarskoj i na tržištu je prisutna od 2008. godine. Nastala je križanjem američke sorte 'Autumn Bliss' (U.S. Plant Pat. No. 6 597) i 'Raftazer' (nije licencirana u SAD-u i prodaje se pod nazivom 'Himbo Queen'). Sortu 'Himbo Top' karakteriziraju veliki plodovi i otpornost prema fitoftori koja uzrokuje trulež korijena. Ima snažan rast i manji broj stolona. Cvjetovi su bijele boje i cvatu od travnja do svibnja. Plodovi su veličine 6-8 g, svijetlo crvene boje. Dozrijevaju od srpnja do rujna, berba traje 6-8 tjedana. Od drugih sorata ima za oko 50% veći prinos. Sorta je samooplodna i za uzgoj joj odgovaraju sunčani položaji sa dobro dreniranim tlima koja imaju pH 6-6.8.

Plodovi korišteni za analize ubrani su u optimalnom roku berbe (lipanj – listopad 2021. godine) na području grada Zagreba. Nakon berbe dio plodova je odvojen za analizu u svježem stanju, a dio je smrznut te nakon toga osušen i samljeven u prah. Sušenje te analize svježih i zamrznutih plodova kao i praha provedeni su u laboratoriju Zavoda za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.



Slika 3.1. Svježi plodovi malina sorte Himbo Top

Izvor : Đurić (2022)



Slika 3.3. Laboratorijski sušionik „INKO” ST 40

Izvor : Đurić (2022)



Slika 3.4. Sušenje plodova malina

Izvor : Đurić (2022)

Tijekom postupka svakih sat vremena vršena su mjerenja mase uzorka, kako bi se utvrdio tijek procesa sušenja. Prosječna masa svježeg ploda po uzorku, stavljenog na sušenje iznosila je 230 g po repetitiji. Analize su provedene u 4 repetitije ($n=4$) a rezultati prikazani kao srednja vrijednost dobivenih rezultata.

Tijekom sušenja u svim ponavljanjima brzina radnog medija bila je u prosjeku 1,0 m/s i mjerena je anemometrom Windmesser (Njemačka).

U postupku sušenja plodovi su postavljeni jednako udaljeni jedan od drugog na rešetkastom okviru dimenzija 420 x 300 mm. Na okvire je postavljena gaza kako bi se spriječilo kapanje i gubitak soka iz plodova.

Početna, kao i konačna vlaga plodova maline bila je određivana prema standardnoj metodi (AOAC, 1995) u laboratorijskoj sušnici na temperaturi 105 °C tijekom 90 (60 + 30) minuta do konstantne mase.

Osušeni plodovi usitnjeni su u prah (veličina čestica manja od 1 mm) štapnim mikserom „Mixsy Zepter International“ (Švicarska), te su skladišteni u staklenu ambalažu u hladnom prostoru nakon čega je provedena analiza kemijskog sastava praha.

3.3. Fizikalno - kemijske analize

3.3.1. Određivanje dimenzija ploda

Dimenzije plodova maline izmjerene su digitalnom pomičnom mjerilom. Analize su provedene na 30 plodova (n = 30), a rezultati prikazani kao srednja vrijednost mjerenja. Dimenzije su iskazane u milimetrima (mm).

3.3.2. Određivanje mase plodova

Masa plodova izmjerena je na analitičkoj vagi Sartorius, tip BP221S, razreda točnosti I., te je izražena u gramima (g). Analize su provedene na 30 plodova, a rezultati prikazani kao srednja vrijednost mjerenja

3.3.3. Određivanje ukupne suhe tvari

Ukupnu suhu tvar čini cjelokupna količina tvari iz sastava proizvoda koja ne isparava pod definiranim uvjetima. Ovisno o sastavu proizvoda, za određivanje ukupne suhe tvari koriste se različite metode, a u ovom radu korištena je metoda sušenja na 105 °C. Ovim postupkom određuje se ostatak uzorka nakon sušenja na 105 °C do konstantne mase (AOAC 1995.).

Aparatura i pribor:

- staklene posudice s poklopcima,
- eksikator sa sredstvom za sušenje,
- analitička vaga (Sartorius, tip BP221S),
- laboratorijski sušionik (INKO ES3R).

Postupak određivanja:

U osušenu i izvaganu staklenu posudicu s poklopcem stavi se oko 2,5 g uzorka te se suši u sušioniku pri 105 °C oko dva sata sa skinutim poklopcem. Nakon sušenja posudica se zatvori

poklopcem te se hladi u eksikatoru, a zatim se izvaže s točnošću ± 0.0002 g. Nakon hlađenja i vaganja sušenje se nastavlja toliko dugo dok razlika između dva uzastopna sušenja, u razmaku od pola sata, ne bude manja od 0.001 g. Važe se ponovno s točnošću ± 0.0002 g.

Račun:

$$\text{Suha tvar} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \text{ [\%]}$$

Gdje su:

- m_0 – masa prazne posudice (g),
- m_1 – masa posudice s ispitivanim uzorkom prije sušenja (g),
- m_2 – masa posudice s ostatkom nakon sušenja (g).

3.3.4. Određivanje topljive suhe tvari

Određivanje se temelji na očitavanju topljive suhe tvari izravno na ljestvici refraktometra (AOAC, 1995).

Aparatura i pribor:

- stakleni štapić
- refraktometar (Krüss, Optronic, Njemačka)

Postupak određivanja:

Uzorak se stavi na donju učvršćenu prizmu refraktometra. Preko nje se odmah stavi gornja pokretna prizma. Izvor svjetlosti se postavi tako da dobro osvjetli vidno polje. Topljiva suha tvar izravno se očitava na ljestvici refraktometra.

3.3.5. Određivanje ukupne kiselosti

Metoda se temelji na potenciometrijskoj titraciji otopinom natrijevog hidroksida. Primjenjuje se za određivanje ukupne kiselosti u voću i povrću i proizvodima od voća i povrća (AOAC, 1995).

Aparatura i pribor:

- graduirana pipeta, volumena 25 i 100 mL,
- odmjerna tikvica, volumena 250 mL,
- analitička vaga,
- potenciometar sa staklenom elektrodom,
- automatska bireta,
- filter papir.

Reagensi:

- otopina natrijevog hidroksida $c = 0,1 \text{ mol/L}$,
- puferna otopina poznatog pH.

Priprema uzoraka:

Uzorak se homogenizira i odvagne se 20 g, te se prenese u odmjernu tikvicu volumena 200 mL, tikvica se dopuni do oznake destiliranom vodom i njezin se sadržaj dobro promućka i profiltrira. pH-metar se baždari pomoću stadardne puferne otopine. Otpipetira se 20 mL pripremljenog uzorka i prenese u čašu u koju se prethodno stavi magnet koji će pospješiti miješanje sadržaja. Miješalica se pusti u rad, a zatim iz birete dodaje otopina natrijevog hidroksida dok se ne postigne pH vrijednost u rasponu od 7,90 - 8,01.

Račun:

$$\text{Ukupna kiselost (\%)} = \frac{V \times F \times G}{D} \times 100$$

Gdje su:

- V (mL) - volumen otopine NaOH utrošene pri titraciji,
- F* - faktor otopine NaOH $c = 0,1 \text{ mol/L}$,
- G (g/mL) - faktor najzastupljenije kiseline u uzorku,
- D (g) - masa uzorka u 25 mL razrijeđenog homogeniziranog uzorka.

Određivanje faktora otopine natrijevog hidroksida:

Za pripremu otopine natrijevog hidroksida $c = 0,1 \text{ mol/L}$ koristi se volumetrijski standard natrijevog hidroksida $0,1 \text{ mol/L}$ čiji je faktor jednako 1 ($F=1,0000$).

3.3.6. Određivanje pH vrijednosti

Mjerenje pH vrijednosti provodi se na pH-metru uranjanjem kombinirane elektrode u homogenizirani uzorak i očitavanjem vrijednosti.

Aparatura i pribor:

- čaša volumena 25 mL,
- magnet za miješanje,
- magnetska miješalica,
- pH-metar (Mettler Toledo, SevenMulti, Švicarska)
- analitička vaga.

Priprema uzoraka:

Uzorci se najprije profiltriraju kako bi se uklonile balastne tvari, a zatim slijedi postupak određivanja pH-vrijednosti.

Postupak određivanja:

Prije mjerenja pH-metar je potrebno baždariti pufernom otopinom poznate pH vrijednosti kod sobne temperature. pH vrijednost određuje se uranjanjem elektrode u ispitivani uzorak.

3.3.7. Određivanje L- askorbinske kiseline (vitamina C)

L-askorbinsku kiselinu 2,6-diklorindofenol oksidira u dehidroksiaskorbinsku kiselinu, dok boja reagensa ne prijeđe u bezbojnu leukobazu, pa služi istovremeno i kao indikator ove redoks reakcije. Ova se metoda primjenjuje za određivanje askorbinske kiseline u proizvodima od voća i povrća (AOAC, 2002).

Aparatura i pribor:

- homogenizator,
- analitička vaga,
- odmjerna tikvica volumena 100 mL,
- čaše volumena 100 mL,
- bireta 50 mL.

Reagensi:

- 2,6-diklorindofenol.

Priprema uzoraka:

Na odmjernu tikvicu od 100 mL postavi se lijevak te se preko njega u tikvicu izvaže 10 g uzorka na tehničkoj vagi. Takav se uzorak kvantitativno prenese u tikvicu pomoću 2 %-tne otopine oksalne kiseline. Odmjerna se tikvica nadopuni do oznake otopinom oksalne kiseline.

Postupak određivanja:

Sadržaj iz odmjerne tikvice se profiltrira, a filtrat služi za određivanje askorbinske kiseline. Otpipetira se 10 mL filtrata koji se titrira otopinom 2,6-diklorindofenola i to do pojave ružičaste boje koja mora biti postojana barem pet sekundi. Iz volumena 2,6- diklorindofenola utrošenog za titraciju filtrata, izračuna se količina L-askorbinske kiseline (vitamina C) u uzorku, koja se izražava u mg/100 g svježe mase.

Račun:

$$\text{Vitamin C (mg/100 g)} = \frac{V \times F}{D} \times 100$$

Gdje su:

- V - mL utrošenog 2,6-diklorindofenola pri titraciji,
- F* - faktor otopine 2,6-diklorindofenola,
- D - masa uzorka u filtratu u gramima.

Određivanje faktora otopine 2,6-diklorindofenola:

Za određivanje faktora otopine 2,6-diklorindofenola potrebno je napraviti otopinu askorbinske kiseline koja će se titrirati s otopinom 2,6-diklorindofenola. Prema očitanoj volumenu potrebnog 2,6-diklorindofenola izračuna se faktor te otopine. U odmjernu tikvicu od 50 mL na analitičkoj vagi odvagane se $\pm 0,0100$ g askorbinske kiseline, a tikvica nadopuni do oznake 2 %-tnom otopinom oksalne kiseline. U Erlenmeyerovu tikvicu od 50 mL otpipetira se 5 mL 2 %-tne otopine oksalne kiseline i 5 mL pripremljene otopine askorbinske kiseline te se titrira s otopinom 2,6-diklorindofenola do pojave ružičaste boje koja mora biti postojana. Iz podatka utrošenog volumena otopine 2,6-diklorindofenola potrebnog za titraciju određene mase askorbinske kiseline izračuna se faktor otopine 2,6-diklorindofenola.

3.3.8. Određivanje sadržaja ukupnih fenola

Metoda se zasniva na obojenoj reakciji koju fenoli razvijaju s Folin-Ciocalteu reagensom (Ough i Amerine, 1988).

Aparatura i pribor:

- tehnička vaga,
- konusna tikvica,
- odmjerna tikvica (50 i 100 ml),
- obični lijevak,
- filter papir,
- povratno vratilo,
- pipete (1, 2, 5, 10 i 25 ml),
- kivete,
- spektrofotometar (Schimadzu, UV 1650 PC).

Kemikalije:

- etanol (80%),
- Folin-Ciocalteu reagens,
- zasićena otopina natrijeva karbonata (Na_2CO_3).

Postupak određivanja:

Izrada baždarnog pravca: Za pripremu baždarnog pravca odvažuje se 500 mg galne kiseline, otopi u 80 %-om etanolu i nadopuni u odmjernoj tikvici od 100 mL do oznake. Od

pripremljene otopine galne kiseline pripreme se razrjeđenja u odmjernim tikvicama od 100 mL, tako da se otpipetira redom 0, 1, 2, 3, 5 i 10 mL standarda (stock otopina) u svaku tikvicu i potom se nadopunjavaju do oznake 80 %-im etanolom. Koncentracije galne kiseline u tikvicama iznose 0, 50, 100, 150, 250 i 500 mg/L. Iz svake tikvice otpipetira se 0,5 mL uzorka u odmjerne tikvice od 50 mL. Potom se dodaje redom 30 mL destilirane vode, 2,5 mL Folin-Ciocalteu reagensa i 7,5 mL zasićene otopine natrijevog karbonata. Dobro se izmiješa i nadopunjava destiliranom vodom do oznake. Uzorci se ostave dva sata na sobnoj temperaturi. Nakon toga mjeri se apsorbancija pri valnoj duljini 750 nm uz destiliranu vodu kao slijepu probu. Iz izmjerenih vrijednosti apsorbancija nacrtava se baždarni pravac tako da se na apscisi nanese koncentracija galne kiseline (mg/L), a na ordinati izmjerene vrijednosti apsorbancije.

Ekstrakcija fenolnih spojeva: 10 g uzorka se izvaže s točnošću $\pm 0,01$ g i homogenizira se s 40 mL 80 %-tnog etanola. Homogena smjesa kuha se 10 minuta uz povratno hladilo. Dobiveni ekstrakt se filtrira u odmjernu tikvicu od 100 mL. Zaostali talog zajedno s filter papirom se prebaci s 50 mL 80 %-tnog etanola u tikvicu sa šlifom i dodatno kuha uz povratno hladilo još 10 min. Dobiveni ekstrakt se spoji s prethodno dobivenim ekstraktom i nadopuni do oznake s 80 %-tnim etanolom. U odmjernu tikvicu od 50 mL otpipetira se 0,5 mL ekstrakta i redom dodaje 30 mL destilirane vode i 2,5 mL Folin-Ciocalteu reagensa i 7,5 mL otopine zasićenog natrijeva karbonata. Sadržaj tikvica dobro se izmiješa i nadopuni destiliranom vodom do oznake te se ostavi dva sata na sobnoj temperaturi. Nakon toga mjeri se apsorbancija (optička gustoća otopine) pri valnoj duljini 750 nm uz destiliranu vodu kao slijepu probu.

Račun:

Baždarni pravac nacrtava se pomoću računala u programu Microsoft Excel, te se izračuna jednadžba pravca prema kojoj se izračuna koncentracija ukupnih fenola.

$$y = 0,001 x + 0,0436$$

Gdje su:

- y – apsorbancija na 750 nm
- x – koncentracija galne kiseline (mg/ L)

3.3.9. Određivanje flavonoida i neflanonoida

Za taloženje flavonoidnih fenolnih spojeva preporuča se upotreba formaldehida. Formaldehid reagira s C-6 ili C-8 pozicijom na 5,7-dihidroksi flavonoidu stvarajući metilol derivate koji dalje reagiraju s drugim flavonoidnim spojevima također na C-6 ili C-8 poziciji. Pri tome nastaju kondenzirane molekule koje se uklone filtriranjem. Ostatak neflavonoidnih fenola određuje se po metodi za ukupne fenole (Ough i Amerine, 1988). Razlika ukupnih fenola i neflavonoida daje količinu flavonoida.

Aparatura i pribor:

- filter papir,
- stakleni lijevci,
- Erlenmeyer-ova tikvica sa šlifom i čepom volumena 25 mL,
- pipete volumena 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL i 25 mL,
- analitička vaga,
- staklene kivete,
- spektrofotometar (Schimadzu, UV 1650 PC).

Kemikalije:

- klorovodična kiselina, HCl 1: 4 (konc. HCl razrijedi se vodom u omjeru 1: 4),
- formaldehid (13 mL 37 %-tnog formaldehida u 100 mL vode),
- dušik za propuhivanje uzorka,
- zasićena otopina natrijeva karbonata,
- Folin-Ciocalteu reagens,
- 80 %-tni etanol.

Priprema uzoraka:

Ekstrakt ukupnih fenola (opisan u poglavlju 3.2.8.) koristi se i za određivanje flavonoida i neflavonoida.

Postupak određivanja:

Otpipetira se 10 mL ekstrakta u tikvicu od 25 mL i doda 5 mL otopine HCl (1:4) te 5 mL formaldehida. Smjesa se propuše dušikom, zatvori i ostavi stajati 24 sata na sobnoj temperaturi u mraku. Sljedeći dan se profiltrira preko filter papira i slijedi isti postupak kao za određivanje ukupnih fenola.

Račun:

Koncentracija neflavonoida izračunava se na isti način kao i koncentracija ukupnih fenola uzimajući u obzir i dodatna razrjeđenja. Iz razlike količine ukupnih fenola i neflavonoida odredi se količina ukupnih flavonoida.

3.3.10. Određivanje sadržaja antocijana

Određivanje sadržaja antocijana metodom izbjeljivanja disulfitom temelji se na principu da se HSO_3^- ion veže na 2' položaj molekule antocijana te tako prevodi obojeni kation antocijana u bezbojni leuko oblik. Istovremeno se kontrolni uzorak tretira s destiliranom vodom, a zatim se kolorimetrijski određuje razlika apsorbancije u oba uzorka. Dobivena razlika pokazuje količinu antocijana u nekom uzorku (Ough i Amerine, 1988).

Aparatura i pribor:

- analitička vaga (s točnošću $\pm 0,0001$),
- staklena čaša volumena 50 mL, pipete (2, 5, 10 i 20 mL),
- epruvete,
- kivete,
- spektrofotometar (Schimadzu, UV 1650 PC),
- centrifuga (HETTICH, ROTOFIX 32).

Kemikalije:

- 0,1 % HCl s 96%-im etanolom (0,1 mL koncentrirane HCl nadopuni se s 96 %-tnim etanolom do 100 mL),
- 2 %-tna otopina HCl,
- 15 %-tna otopina natrij-hidrogensulfita (NaHSO_3)

Priprema uzorka:

U kivetu se odvaže 2 g uzorka s točnošću $\pm 0,0001$, otpipetira se 2 mL 0,1 % HCl s 96 %-im etanolom i 40 mL 2 %-ne otopine HCl. Dobro se promiješa i kivete se stave na centrifugiranje 10 minuta pri 4500 okretaja u minuti. Nakon centrifugiranja bistri dio otopine se od dekantira i dalje koristi za analizu sadržaja antocijana.

Postupak određivanja:

Nakon centrifugiranja od bistrog dijela otopine, otpipetira se po 10 mL u dvije epruvete. U jednu epruvetu doda se 4 mL destilirane vode, a u drugu 4 mL 15 %-og natrijeva hidrogensulfita. Epruvete se ostave 15 minuta na sobnoj temperaturi nakon čega se na spektrofotometru izmjeri apsorbancija pri 520 nm. Slijepa proba je 2 %-na otopina HCl-a.

Račun:

$$A_c \text{ (mg/L)} = 615 \times (A_1 - A_2)$$

Gdje su:

- A_c - količina antocijana u ispitivanom uzorku (mg/L),
- 615 - faktor preračunavanja,
- A_1 - apsorbancija uzorka kojem je dodana voda,
- A_2 - apsorbancija uzorka kojem je dodana 15 %-tna otopina natrijeva hidrogensulfita.

3.3.11. Određivanje antioksidacijskog kapaciteta ABTS metodom

Određivanje antioksidacijskog kapaciteta ABTS metodom temelji se na gašenju stabilnog plavo-zelenog radikal-kationa 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolin-6-sulfonska kiselina) (ABTS^{•+} radikal-kationa) koji se oblikuje bilo kemijskom ili enzimskom oksidacijom otopine ABTS-a čiji je karakterističan adsorpcijski maksimum pri valnoj duljini od 734 nm. U prisutnosti antioksidansa ABTS^{•+} kation se reducira u ABTS, a reakcija se očituje obezbojenjem plavo-zelene otopine. Udio uklonjenih ABTS radikala koji „gase“ različiti antioksidansi mjeri se praćenjem smanjenja apsorbancije ABTS radikala te se uspoređuje sa smanjenjem apsorbancije koju uzrokuje dodatak određene količine Troloxa (6-hidroksi-2,5,6,7,8-tetrametilkroman-2-karbonska kiselina) pri istim uvjetima (Miller i sur., 1993; Re i sur., 1999).

Priprema reagensa:

1.dan:

- 140 mM otopina kalijeva persulfata, $K_2S_2O_8$ (0,1892 g $K_2S_2O_8$ izvaže se i otopi u 5 mL destilirane vode u odmjernoj tikvici od 10 mL
- 7 mM ABTS otopina (0,0192 g ABTS reagensa otopi se u 5 mL destilirane vode u odmjernoj tikvici od 10 mL)
- stabilna ABTS^{•+} otopina (88 μ L $K_2S_2O_8$ otopine (140 mM) prenese se u tikvicu u kojoj se nalazi 5 mL otopine ABTS-a; sadržaj tikvice se dobro promiješa, zatvori, obloži aluminijskom folijom i ostavi stajati 12-16 sati pri sobnoj temperaturi; stajanjem intenzitet plavo-zelene boje se pojačava)

2. dan:

Na dan provođenja svih analiza priprema se 1%-na otopina ABTS^{•+} (1 mL ABTS^{•+} otopine otpipetira se u odmjernu tikvicu od 100 mL i nadopuni 96%-im etanolom do oznake. Nakon toga mjeri se apsorbancija 1%-ne otopine ABTS^{•+} pri 734 nm koja mora iznositi $0,70 \pm 0,02$. Ako apsorbancija otopine ne iznosi 0,734 onda ju je potrebno namjestiti, odnosno ako je apsorbancija premala u tikvicu od 100 mL pripremljene 1%-ne otopine ABTS^{•+} treba dodati još par kapi stabilne ABTS^{•+} otopine, a ako je apsorbancija prevelika onda treba razrijediti odnosno u tikvicu (100 mL) dodati još 96 %-tog etanola.

NAPOMENA: Isti dan kada se pripremi 1%-na otopina ABTS^{•+} s podešenom apsorbancijom na $0,70 \pm 0,02$ treba napraviti i sve analize uzoraka (i baždarni pravac ako je to potrebno) jer je ABTS^{•+} otopina nestabilna i nepostojana već unutar 24 sata.

Priprema uzoraka za analizu:

Procedura ekstrakcije iz uzoraka ista je kao i u protokolu određivanja fenola Folin-Ciocalteu metodom. ABTS metodu najbolje je provesti kada se rade i fenoli te iz pripremljenih fenolnih ekstrakata napraviti analizu i za fenole i za ABTS tako da se poslije rezultati sadržaja fenola i ABTS-a mogu korelirati.

Postupak određivanja (spektrofotometrijski):

160 μ L uzorka (ekstrakta) pomiješa se s 2 mL 1 %-ne otopine ABTS+ te se nakon 5 min mjeri apsorbancu pri 734 nm. Za slijepu probu se koristi 96 % etanol.

Izrada baždarnog pravca:

Za izradu baždarnog pravca u ABTS metodi koristi se Trolox koji uzrokuje smanjenje boje ABTS+ otopine. Točke određene za izradu baždarnog pravca su sljedeće: 0, 100, 200, 400, 1000, 2000 i 2500 μ mol/dm³. Najprije se pripremi „stock“ otopina i to tako da se u odmjernu tikvicu od 25 mL izvaže 0,0156 Trolox-a, a tikvica se 80 %-im etanolom nadopuni do oznake. Iz „stock“ otopine uzimaju se sljedeći volumeni Trolox-a za pripremu daljnjih razrjeđenja koja se pripremaju u odmjernim tikvicama od 25 mL:

- 0 → 0 mL Trolox (samo EtOH),
- 100 → 0,4 mL,
- 200 → 0,8 mL,
- 400 → 1,6 mL,
- 1000 → 4 mL,
- 2000 → 8 mL,
- 2500 → 10 mL.

Nakon pripreme navedenih koncentracija Trolox-a iz svake tikvice u kojoj je navedena koncentracija Trolox-a uzima se 160 μ L otopine Trolox-a i dodaje 2 mL 1%-ne ABTS+ otopine podešene apsorbance ($0,70 \pm 0,02$). Nakon što pomiješamo dodanu koncentraciju Trolox-a i 1 %-ne ABTS+ otopine izmjeri se apsorbancu pri 734 nm. I tako za svaku točku koncentracije Troloxa. Temeljem izmjerenih vrijednosti apsorbancu za svaku točku napravi se baždarni pravac.

4. Rezultati i rasprava

4.1. Rezultati fizikalnih analiza

Iz provedenih mjerenja (tablica 4.1.) vidljivo je da su plodovi sorte Himbo Top nešto veće mase u odnosu na neke od najvažnijih sorti malina koje se uzgajaju na našem području. Plodovi su stožastog oblika, svijetlo-crvene boje. Prosječna masa svježeg uzorka ploda maline iznosila je 4,02 g. Sveukupno gledajući masa plodova analizirane sorte Himbo top je nešto veća od plodova sorti Heritage (prosječne mase 2 g), Glean Lyon (prosječne mase 2,5 g), Camby (prosječne mase 3,5 g), Glean Moy (prosječne mase 3,5 g), Lloyd George (prosječne mase 3,5

g), September (prosječne mase 3,5 g), Rossana (prosječne mase 3,5 g), približno je slična sortama Meeker (prosječne mase 4 g) i Malling Promise (prosječne mase 4 g), dok je nešto manja nego kod plodova sorti Malling Exploid (prosječne mase 5 g) i Tulameen (prosječne mase 5 g) (Miljković, 2005). Prosječna širina plodova iznosila je 17,85 mm a visina 16,28 mm.

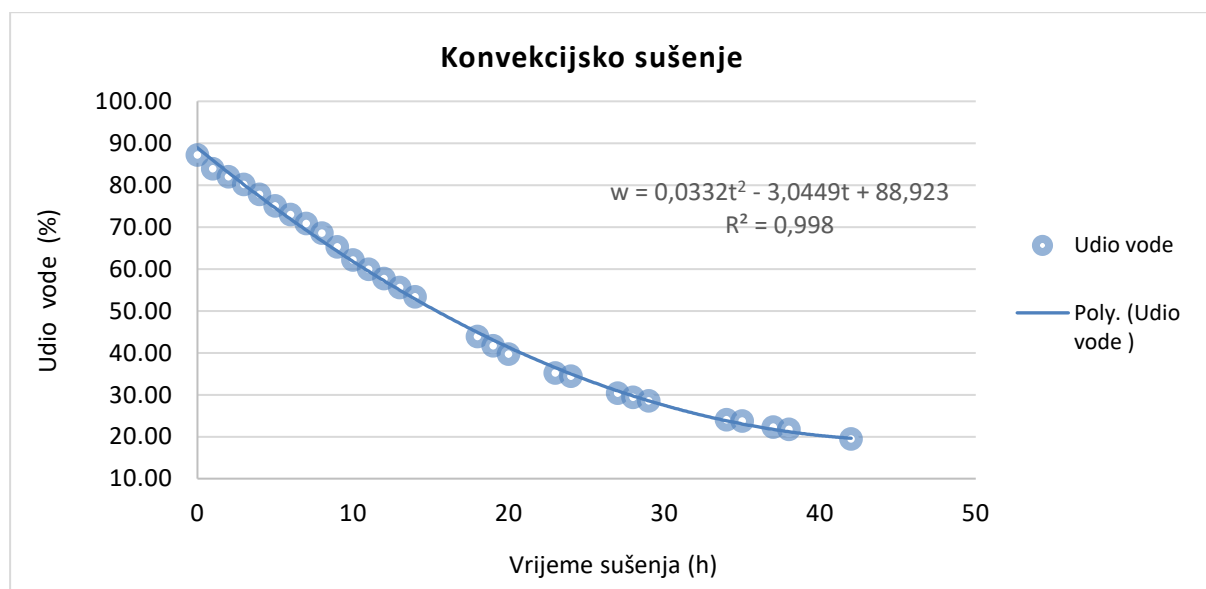
Tablica 4.1. Fizikalne karakteristike svježih plodova maline

	Vanjske dimenzije			Unutarnje dimenzije	
	Masa (g)	Širina (mm)	Visina (mm)	Širina (mm)	Dubina (mm)
Sr. Vrijednost	4,02	17,85	16,28	7,28	10,23
St. Dev.	0,50	1,58	1,79	1,13	1,44
Min	3,24	14,31	13,07	5,03	8,07
Max	5,15	20,75	19,79	9,44	12,91

Nakon određivanja mase i dimenzije plodova ostatak uzoraka za pokuse zamrznut je i čuvan na temperaturi do -18 °C do daljnjih analiza. Prije početka sušenja provedene su analize zamrznutog proizvoda s ciljem utvrđivanja zamrzavanja na kemijski sastav plodova.

4.2. Proces konvekcijskog sušenja

Prije konvekcijskog sušenja u sušnici određen početni udio vode u plodovima koji je iznosio 87,17 %. Smanjenje sadržaja vode tijekom konvekcijskog sušenja malina prikazano je na grafikonu 4.1.



Grafikon 4.1. Gubitak sadržaja vode (%) tijekom konvekcijskog sušenja plodova maline

Pri temperaturi od 40 °C sušenje plodova maline odvijalo se prema izrazu $w = 0,0332t^2 - 3,0449t + 88,923$, uz koeficijent determinacije $R^2 = 0,998$. Visoki koeficijenti determinacije od

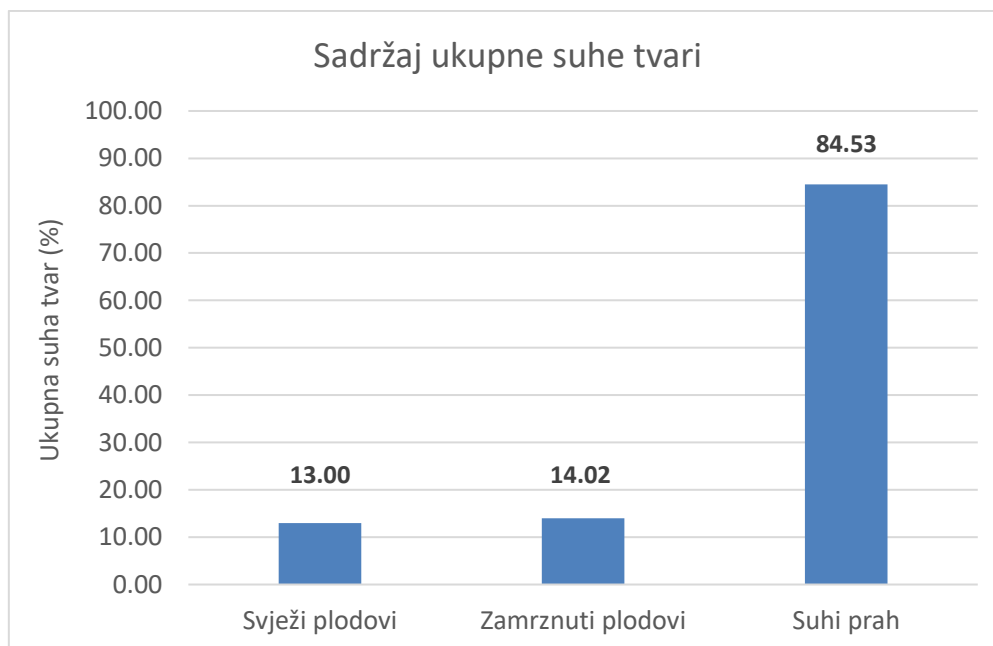
0,998 pokazuje vrlo jaku povezanost između promatranih varijabli te dobru prilagodbu jednadžbe krivulje sušenja kao funkcije izjednačenja što prikazuje da je postupak otpuštanja vode iz plodova malina proveden precizno. Ukupno vrijeme sušenja do željenog udjela vode od približno 15 % trajalo je 42 h.

4.3. Rezultati analize kemijskog sastava

Sve analize kemijskog sastava provedene su u 3 repeticije (n=3) a rezultati prikazani kao srednja vrijednost dobivenih mjerenja.

4.3.1. Sadržaj ukupne suhe tvari

Prosječne vrijednosti suhe tvari maline u svježem uzorku iznosile su 13,00 %. Nakon zamrzavanja ista vrijednost se povećala na 14,02 %, a nakon sušenja na 84,53 % (grafikon 4.2.). Prema Sousa i sur. (2006) povećanje suhe tvari kod zamrznutog proizvoda može se objasniti činjenicom da je postupak zamrzavanja uzrokovalo određena strukturna oštećenja i dehidraciju što je utjecalo na smanjenje tvrdoće plodova i povećanje postotka suhe tvari.



Grafikon 4.2. Sadržaj ukupne suhe tvari (%)

4.3.2. Sadržaj topljive suhe tvari

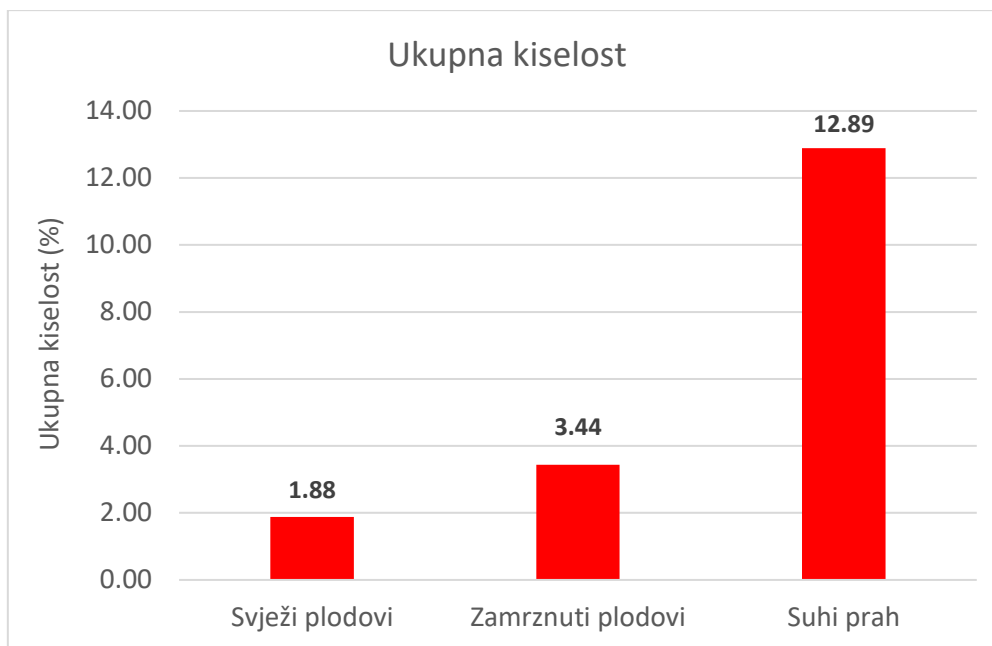
Sadržaj topljive suhe tvari u svježim uzorcima maline iznosio je 10,23 % a nakon zamrzavanja nije došlo do njegove značajnije promjene. Gonzalez i sur. (2002) navode da kod bobičastog voća postupak zamrzavanja može uzrokovati promjene sadržaja topljive suhe tvari u ranim sortama te smanjenje iste vrijednosti u kasnijim sortama. Isti autori također navode kako je smanjenje topljive suhe tvari u zamrznutim plodovima najvjerojatnije posljedica gubitka topljivih tvari u vodi.



Grafikon 4.3. Sadržaj topljive suhe tvari (%)

4.3.3. Ukupna kiselost

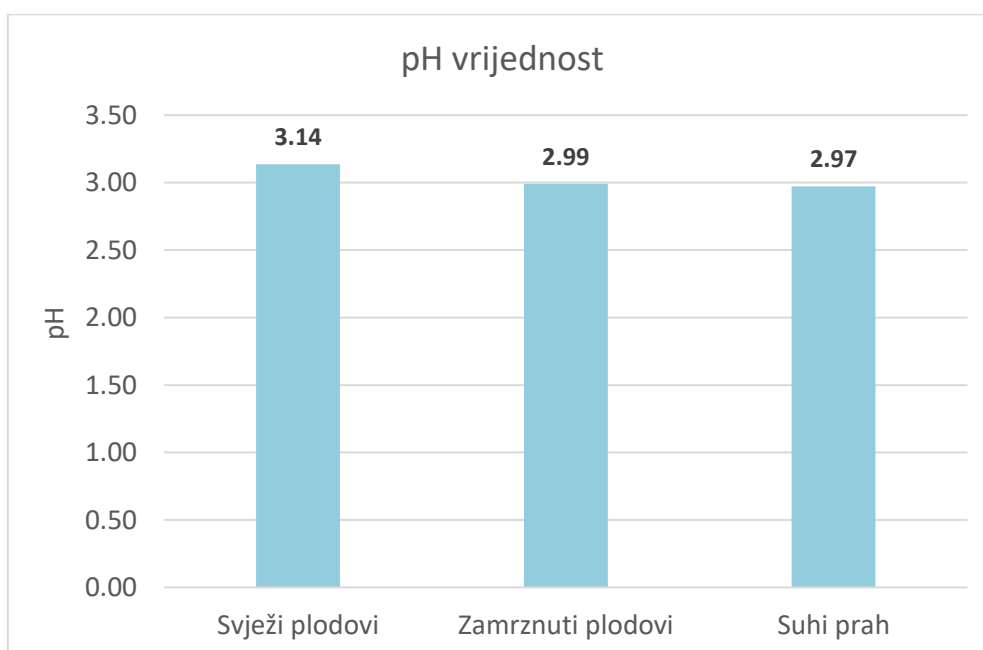
Sadržaj ukupnih kiselina u svježim uzorcima maline iznosio je 1,88 %, nakon zamrzavanja sadržaj se povećao na 3,44 %, a nakon sušenja na 12,89 %.



Grafikon 4.4. Ukupna kiselost (%)

4.3.4. pH vrijednost

pH - vrijednost plodova maline u svježem uzorku iznosila je 3,14, nakon zamrzavanja pH se smanjio za 4,77 %, a nakon sušenja za 5,41 %. Gonzalez i sur. (2002) navode da u svježim plodovima maline pH- vrijednost varira od 2,87 do 3,84 ovisno o sorti maline što je u skladu s rezultatima dobivenim u ovom istraživanju.



Grafikon 4.5. pH vrijednost

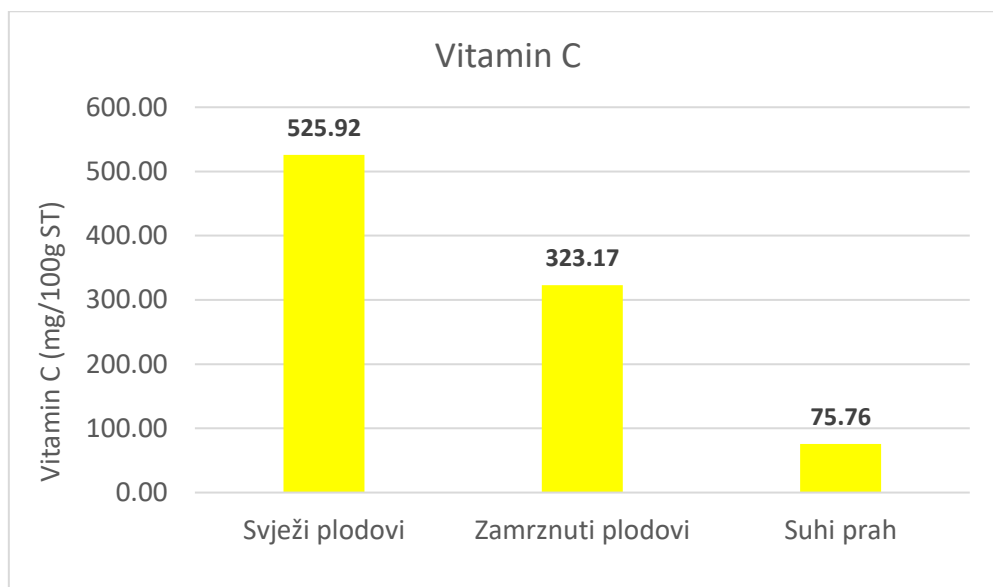
4.3.5. Sadržaj L- askorbinske kiseline (vitamina C)

Zbog lakše usporedivosti dobivenih rezultata, konačne koncentracije sadržaja vitamina C preračunate su na suhu tvar uzorka (mg/100g suhe tvari). Sadržaj vitamina C (grafikon 4.6.) u svježem uzorku plodova iznosio je 525,92 mg/100 g ST, nakon zamrzavanja njegov sadržaj se smanjio za 38,55 %, a nakon sušenja smanjio se za 85,59 % u odnosu na svježu sirovinu. Kamiloglu i sur. (2016) navode je vitamin C jedan od spojeva koji posjeduje antioksidativna svojstva te kao takav ima pozitivan učinak na očuvanje zdravlja ljudi. Beekwilder i sur. (2005) navode da vitamin C može činiti oko 20 % ukupnog antioksidacijskog kapaciteta plodova maline.

Tijekom prerade voća i povrća vitamin C se može lako razgraditi stoga mnoge studije o metodama konzerviranja hrane uzimaju vitamin C kao pokazatelj kvalitete (Santos i Silva, 2008).

Ancos i sur. (2000) navode da plod maline može sadržavati oko 20 do 30 mg vitamina C na 100 g plodova što su skoro u pola manje vrijednosti od rezultata dobivenih ovim istraživanjima. Isti autori također navode da se sadržaj vitamina C može smanjiti do 50 % nakon skladištenja u zamrznutom stanju što je u skladu s rezultatima dobivenim u ovom istraživanju.

Smanjenje udjela vitamina C od 85,59 % tijekom postupka sušenja može se objasniti činjenicom da je on nestabilan pri povišenim temperaturama, lako se razgrađuje oksidacijom, i gubi se tokom prerade, a njegov udio se smanjuje i tijekom skladištenja. Sveukupno gledajući može se zaključiti da zamrzavanje i sušenje dovode do značajnog gubitka sadržaja vitamina C u plodovima maline.



Grafikon 4.6. Sadržaj vitamina C (mg/100 g ST)

4.3.6. Sadržaj fenolnih spojeva

Fenolni spojevi imaju vrlo važnu ulogu u biljci, imaju obrambeni mehanizam te pomažu prilagodbi u nepovoljnim uvjetima, dok kod ljudskog organizma veliku ulogu ima njihovo antioksidacijsko djelovanje u uklanjanju slobodnih radikala (Lovrić, 2014). Rezultati određivanja ukupnih fenola, flavonoida i neflavonoida prikazani su na grafikonu 4.7. Zbog lakše usporedivosti dobivenih rezultata konačne koncentracije sadržaja fenolnih spojeva preračunate su na suhu tvar uzorka i prikazane kao mgGAE/100g ST.

Sadržaj ukupnih fenola u svježim plodovima maline iznosi 2411,36 mg GAE/100 g suhe tvari, nakon zamrzavanja iznosio je 2254,95 mg/100 g suhe tvari, odnosno smanjio se za 6,48 % u odnosu na svježu sirovinu, a nakon sušenja 1632,10 mg GAE/100 g suhe tvari, odnosno smanjio se za 32,32 % u odnosu na svježu sirovinu.

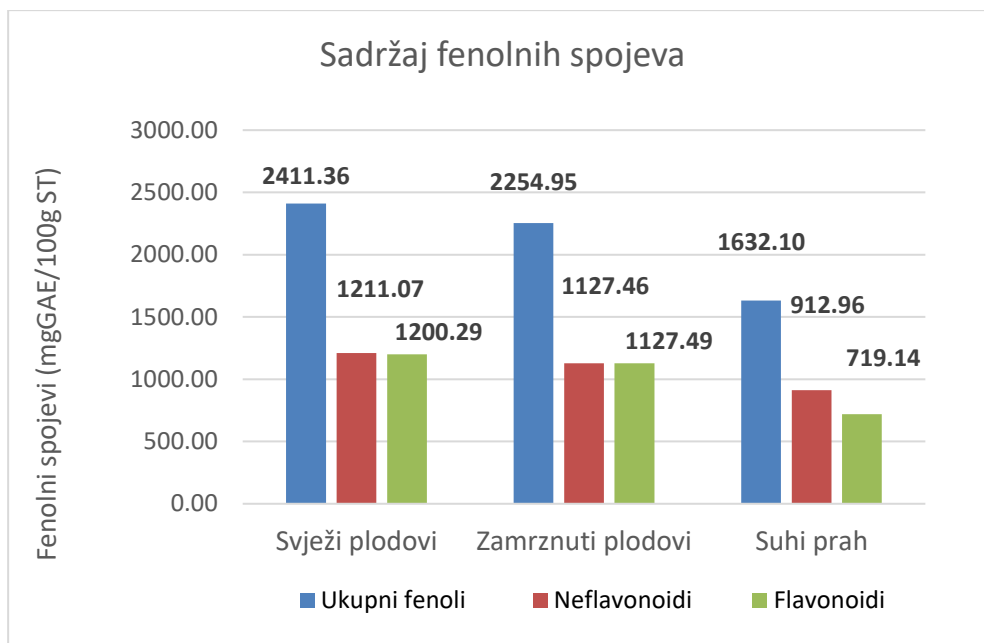
Kivi i sur. (2014) u svojim istraživanjima navode se sadržaj fenola, antocijana i antioksidacijske sposobnosti znatno razlikuje u različitim sortama maline. Isti autori navode da je postupak zamrzavanja smanjio sadržaj ukupnih fenola što se ne poklapa s rezultatima ovog istraživanja.

Sadržaj ukupnih neflavonoida u svježem uzorku maline iznosio je 1211,07 mg GAE/100 g suhe tvari, nakon zamrzavanja iznosio je 1127,47 mg GAE/100 g suhe tvari, a nakon sušenja 912,96 mg GAE/100 g suhe tvari.

Sadržaj ukupnih flavonoida u svježem uzorku maline iznosio je 1200,29 mg GAE/100 g suhe tvari, nakon zamrzavanja iznosio je 1127,49 mg GAE/100 g suhe tvari, a nakon sušenja 719,14 mg GAE/100 g suhe tvari.

Iz dobivenih podataka možemo zaključiti da je proces sušenja uzrokovao smanjenje ukupnih fenola za 32,32 %, neflavonoida za 24,61 % i flavonoida za 40,09 % u odnosu na svježe plodove što je vjerojatno posljedica njihove toplinske degradacije.

Kahkonen i sur. (1999) u svom radu iznose da biljne sirovine koje sadrže ukupne fenole u koncentracijama većim od 20 mg/g suhe tvari predstavljaju bogat izvor tih biološki aktivnih komponenti. Sukladno tome možemo reći da su svježi i zamrznuti plodovi bogat izvor fenolnih spojeva, dok je postupak sušenja rezultirao značajnijim smanjenjem njihove koncentracije.



Grafikon 4.7. Sadržaj fenolnih spojeva (mgGAE/100g ST)

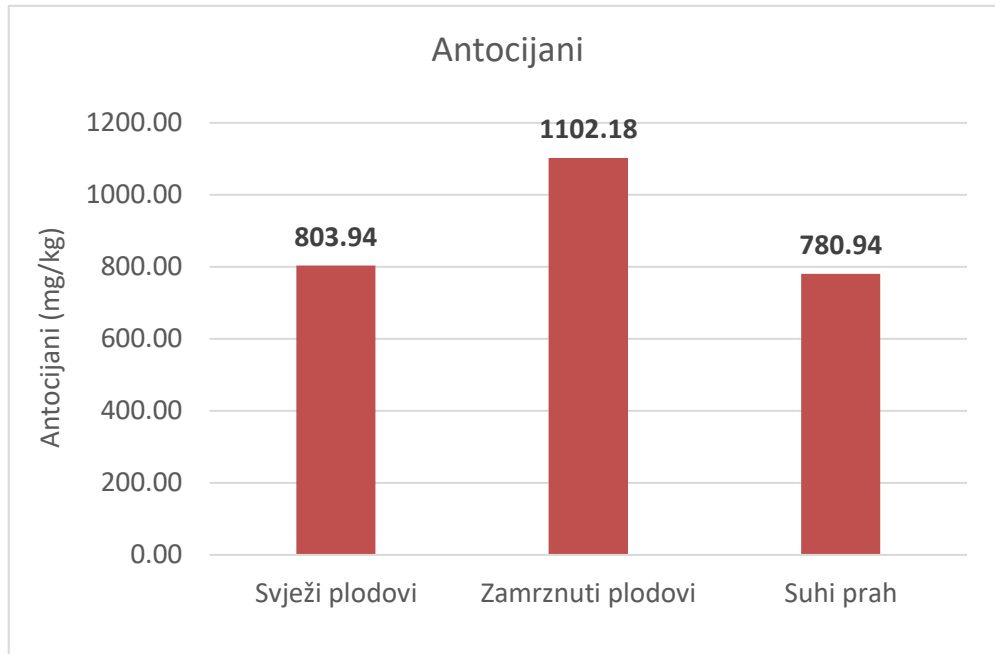
4.3.7. Sadržaj antocijana

Antocijani su biljni pigmenti koji pripadaju flavonoidima, skupini fenolnih spojeva odgovorni za plavu, ljubičastu i crvenu boju. U prirodi dolaze u obliku glikozida, vezani su uz molekulu šećera. Nositelji su crvene, ljubičaste i plave boje u voću, povrću i cvijeću, a u građi ploda nalaze se u eidermalnom i hipodermalnom sloju kože ploda (Katalinić, 2006). Čine najveću grupu pigmenta topljivih u vodi s više od 600 različitih spojeva (Marinčić, 2015). Ovi spojevi se međusobno razlikuju po stupnju hidroksilacije, što ima više -OH skupina to je spoj obojaniji (Katalinić, 2006). Imaju jako antioksidacijsko svojstvo što ima veliku ulogu u prevenciji raznih oboljenja.

Oancea i Calin (2016) navode da su jagodaste voćne vrste poznate po visokom sadržaju antioksidativnih spojeva, posebno antocijana, koji imaju pozitivan učinak na ljudsko zdravlje

U provedenim istraživanjima sadržaj antocijana (grafikon 4.8) u svježem uzorku maline iznosio je 803,94 mg/kg ST, nakon zamrzavanja iznosio je 1102,18 mg/kg ST, a nakon sušenja 780,94 mg/kg ST. Prema Beekwilder i sur. (2005) prosječni sadržaj antocijana u svježem plodu maline je od 200 do 300 mg na 100 g svježe tvari što su nešto manje vrijednosti od onih dobivenih u ovom istraživanju. Ancos i sur. (2000) analizirali su utjecaj zamrzavanja na rane i kasne sorte maline te su otkrili da u ranim sortama zamrzavanje rezultira povećanim sadržajem antocijana, dok kod kasnijih sorti uzrokuje smanjenje. Isti autori su navode da pH ploda, udjel organskih kiselina i koncentracija šećera mogu značajno utjecati na očuvanje antocijana tijekom zamrzavanja. Scibiz i Mitek (2007) navode da je povećani udio antocijana u zamrznutom proizvodu rezultat njihove lakše ekstrakcije zbog utjecaja zamrzavanja na tkivo biljnog materijala.

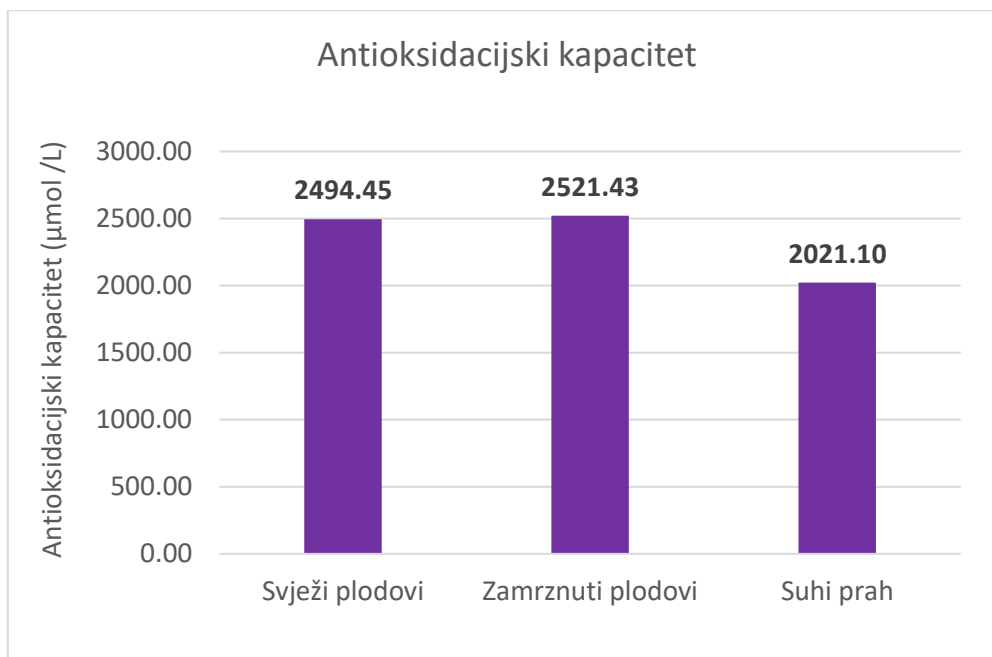
Usporedbom sadržaja ukupnih antocijana vidljivo je da je njihova najniža koncentracija utvrđena u suhim uzorcima. Dobiveni rezultati potvrđuju podatke o njegovoj podložnosti degradaciji pri izloženosti određenim faktorima poput povišene temperature, svjetlosti i drugih.



Grafikon 4.8. Sadržaj antocijana (mg/kg ST)

4.3.8. Antioksidacijski kapacitet

Antioksidacijski kapacitet (grafikon 4.9.) u svježem uzorku maline iznosio je 2494,45 $\mu\text{mol TE/L}$, nakon zamrzavanja neznatno se promijenio i iznosio je 2521,43 $\mu\text{mol TE/L}$, a nakon sušenja 2021,10 $\mu\text{mol TE/L}$ što je smanjenje od 18,97 % u odnosu na sviježi uzorak.



Grafikon 4.9. Antioksidacijski kapacitet (µmol/L)

Kazazić (2004) navodi da flavonoidi mogu djelovati kao antioksidansi na više načina od kojih je najznačajniji način djelovanja kao hvatači slobodnih radikala čime zaustavljaju lančanu reakciju slobodnog radikala. Autor također navodi da antioksidansi moraju zadovoljiti sljedeće uvjete: ako je prisutan u maloj koncentraciji u odnosu na tvar podložnu oksidaciji mora usporiti ili spriječiti oksidaciju i iz njega nastali radikal mora biti stabilan kako ne bi poticao lančanu reakciju.

Beekwilderu i sur. (2005) navode da malina ima veću antioksidacijsku aktivnost od voćnih vrsta kao što su jagode, kiviji i jabuke, te znatno veću od nekih povrtnih vrsta kao što su brokula i rajčica. Slične rezultate iznose Šic Žlabur i sur. (2016) koji navode da malina ima 50% veću antioksidacijsku aktivnost u usporedbi s jagodom.

Imajući na umu da se antioksidacijski kapacitet nekog uzorka prvenstveno odnosi na sadržaj pojedinih antioksidacijskih spojeva (vitamini, fenoli, biljni pigmenti) smanjenje udjela tih spojeva u uzorku značajno utječe i na smanjenje antioksidacijskog kapaciteta. To je vidljivo i iz rezultata ovih istraživanja koja su pokazala da osušeni prah sadrži najmanji udio vitamina C, fenolnih spojeva i antocijana a sukladno tome i najmanji antioksidacijski kapacitet.

5. Zaključak

Himbo top je relativno nova sorta malina u Hrvatskoj koja ima veliki potencijal zbog otpornosti na niske temperature, visokog prinosa, relativne otpornosti na sušu, te zbog zreanja plodova već u lipnju pa sve do prosinca.

Plodovi himbo top maline analizirani u svježem stanju imali su izrazito visoke vrijednosti vitamina C, ukupnih fenolnih spojeva, te antioksidacijskog kapaciteta.

Analizom kemijskog sastava svježih i zamrznutih plodova te suhog praha vidljivo je da su procesi zamrzavanja i sušenja značajno utjecali na smanjenje udjela većine bioaktivnih spojeva kao i antioksidacijskog kapaciteta.

U zamrznutom proizvodu zabilježeno je smanjenje udjela vitamina C za 38,55 %, ukupnih fenola za 6,49 %, flavonoida za 6,07 %, neflavonoida za 6,90 %. Dok je zabilježeno povećanje antioksidacijskog kapaciteta od 1,08 % i udjela antocijana od 37,44 % što je vjerovatno rezultat njihove lakše ekstrakcije zbog utjecaja zamrzavanja na tkivo biljnog materijala.

U suhom prahu kao finalnom proizvodu zabilježeno je smanjenje udjela vitamina C za 85,59 %, ukupnih fenola za 32,32 %, flavonoida za 40,09 %, neflavonoida za 24,61 %, antocijana za 2,78 % i antioksidacijskog kapaciteta za 18,98 % u odnosu na svježe plodove. Iz čega se može zaključiti da parametri sušenja značajno utječu na sadržaj pojedinih bioaktivnih spojeva.

Imajući na umu da se antioksidacijski kapacitet nekog uzorka prvenstveno odnosi na sadržaj pojedinih antioksidacijskih spojeva (vitamini, fenoli, biljni pigmenti) promjena udjela tih spojeva u uzorku značajno utječe i na promjenu antioksidacijskog kapaciteta.

6. Popis literature

1. Ancos B., Ibanez E., Regloro G., Cano M.P. (2000). Frozen Storage Effects on Anthocyanins and Volatile Compounds of Raspberry Fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48, 873-879.
2. Ancos B., Gonzalez E.M., Cano M.P. (2000). Ellagic acid, Vitamin C, and total Phenolic Contents and Radical Scavenging Capacity Affected by Freezing and Frozen Storage in Raspberry Fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48, 4565-4570.
3. Anttonen M. J., Karjalainen R. O. (2005). Environmental and genetic variation of phenolic compounds in red raspberry. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18(8), 759–769.
4. AOAC (1995). *Official methods of Analysis* (16th ed.). Association of Official Analytical Chemists. Washington, USA.
5. AOAC (2002). *Official methods of Analysis* (17th ed.). Association of Official Analytical Chemists. Washington, USA.
6. Babić Lj., Babić M. (2000). Sušenje i skladištenje, udžbenik, Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Novom Sadu, Novi Sad.
7. Beekwilder J., Hall R. D., Ric Vos C. H. D. (2005). Identification and dietary relevance of antioxidants from raspberry. *BioFactors*, 23(4), 197–205.
8. Beekwilder J., Hall R.D., Ric de vos C.H. (2005.) Identification and Dietary Relevance of Antioxidants From Raspberry. *Plant Research International*. Wageningen.
9. Beekwilder J., Jonker H., Meesters P., Hall R. D., van der Meer I. M., Ric de Vos, C. H. (2005). Antioxidants in Raspberry: On-Line Analysis Links Antioxidant Activity to a Diversity of Individual Metabolites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (9), 3313–3320.
10. Buricova L., Andjelkovic M., Cermakova A., Reblova Z., Jurcek O., Kolehmainen E., Kvasnicka F. (2011). Antioxidant capacities and antioxidants of strawberry, blackberry and raspberry leaves. *Czech Journal of Food Sciences*.
11. Ferlemi A.V., Lamari F. (2016). Berry Leaves: An Alternative Source of Bioactive Natural Products of Nutritional and Medicinal Value. *Antioxidants*, 5(2), 17.
12. Godet J. D. (2000). *Drveće i grmlje: cvjetovi, listovi, pupovi i kora : Godetov vodič*, Naklada C, Zagreb
13. Gonzalez E., Begona A., Cano M. (2002.) Relation Between Bioactive Compounds and Free Radical-Scavenging Capacity in Berry Fruits During Frozen Storage. *J. Sci. Food Agric*. 83. 722-726.
14. Grlić Lj. (1990). *Enciklopedija samoniklog jestivog bilja*, August Cesarec, Zagreb
15. Jenić M. (2019). *Bioaktivni spojevi u listu, sjemenci i plodu maline (Rubus idaeus L.)*. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet
16. Kähkönen M. P. A., Hopia I., Vuorela H. J., Rauha J. P. Pihlaja K., Kujala T. S., Heinonen M. (1999). Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *J Agric Food Chem*. 47 (10), 3954-3962.
17. Kähkönen M., Kylli P., Ollilainen V., Salminen J.-P., Heinonen M. (2012). Antioxidant Activity of Isolated Ellagitannins from Red Raspberries and Cloudberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60 (5), 1167–1174.
18. Kamiloglu S., Toydemir G., Boyacioglu D., Beekwilder J., Hall R., Capanoglu E. (2016). A review on The Effect of Drying on Antioxidant Potential of Fruits And Vegetables. *Critical Reviews In Food Science And Nutrition*. 56, 110-129.

19. Katalinić V. (2006). Kemija mediteranskog voća i tehnologija prerade. Skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split.
20. Katić Z. (1982). Industrijska proizvodnja krmnih smjesa, skripta, Agronomski fakultet, Zagreb.
21. Katić Z. (1997). Sušenje i sušare u poljoprivredi, Multigraf, Zagreb.
22. Kazazić P. (2004). Antioksidacijska i antiradikalna aktivnost flavonoida. Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, 55 (4), 279-290.
23. Kivi A., Sartipnia N., Babai M. (2014). Effect Of Storage Temperatures On Antioxidant Capacity And Bioactive Compounds In Raspberry Fruit. Faculty Of Science. Islamic Azad University.
24. Kovačević A. (2016). Analiza tržišnih mogućnosti proizvodnje malina u Republici Hrvatskoj, Diplomski rad, Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet
25. Kowalski J. S., Pawlowski A., Szadzinska J., Lechtanska J., Stasiak M. (2016). High power airborne ultrasound assist in combined drying of raspberries. Innovative Food Science and Emerging Technologies. 34, 225-233.
26. Krička T., Kiš D., Matin A., Brlek T., Bilandžija N. (2012). Tehnologija mlinarstva, udžbenik, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet.
27. Lovrić S. (2014). Fiziološka i ekološka značajnost fenolnih spojeva u biljci. Završni rad. Poljoprivredni fakultet u Osijeku
28. Määttä-Riihinen K. R., Kamal-Eldin A., Törrönen A. R. (2004). Identification and Quantification of Phenolic Compounds in Berries of *Fragaria* and *Rubus* Species (Family Rosaceae). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52 (20), 6178–6187.
29. Marinčić M. (2015). Određivanje ukupnih fenola i antocijana u komini grožđa sorte Merlot. Završni rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb.
30. Miller N. J., Diplock A. T., Rice-Evans C., Davies M. J., Gopinathan V., Milner A. (1993). A novel method for measuring antioxidant capacity and its application to monitoring the antioxidant status in premature neonates. Clinical Science, 84 (4): 407–412.
31. Miljković I. (2005). Uzgoj malina, Glasnik zaštite bilja, 28 (4), 50-64.
32. Mullen W., Lean M. E. J., Crozier A. (2002). Rapid characterization of anthocyanins in red raspberry fruit by high-performance liquid chromatography coupled to single quadrupole mass spectrometry. J Chromatogr A. 966 (1-2), 63-70.
33. Nasad malina <<https://ramska-vjesnik.ba/dogadaj/strucno-predavanje-o-suvremenoj-tehnologija-uzgoja-malina>> Pristupljeno: 27.5.2022.
34. Oancea S., Calin F. (2016). Changes In Total Phenolics And Anthocyanins During Blackberry, Raspberry And Cherry Jam Processing And Storage. University Of Bucharest. Romania. 21 (1).
35. Ough C. S., Amerine M. A. (1988). Methods for Analysis of Musts and Wines. John Wiley and Sons, New York, USA.
36. Plietić, S. (1997). Vлага i važnost zrnja- poglavlje /Sušenje i sušare u poljoprivredi /Katić, Zvonko. Zagreb: Agronomski fakultet u Zagrebu 1997. Multigraf, 1997.
37. Plietić, S., Galić, A., Dobričević, N., Voća, S., Šic Žlabur, J. (2014). Tehnološki postupci prerade voća i povrća u hranidbi konja, Zbornik radova Krmiva 2014., Zagreb.
38. Plietić, S., Galić, A., Dobričević, N., Voća, S., Šic Žlabur, J. (2017). Tehnološki postupci prerade lista koprive (*urtica dioica* L.) kao komponente krmne smjese za hranidbu peradi, Zbornik radova Krmiva 2017., Zagreb.

39. Pliestic S., (2020). Strojevi, uređaji i oprema u proizvodnji, doradi i preradi ljekovitog i aromatičnog bilja priručnik, Samobor, 2020: Pučko otvoreno učilište Samobor, Samobor.
40. Ratti C. (2001). Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. *Journal of Food Engineering*. 49, 311-319.
41. Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. A. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26 (9-10): 1231-1237.
42. Santos P., Silva M.A. (2008). Retention Of Vitamin C In Drying Processes Of Fruits And Vegetables. A Review. *Drying Technol.* 26, 1421-1437.
43. Ścibisz I., Mitek M. (2007). The changes of antioxidant properties in highbush blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.) during freezing and long-term frozen storage. *Acta Sci.Pol. Technol. Aliment.* 6 (4), 75-81
44. Sette P., Salvatori D., Schebor C. (2016). Physical and mechanical properties of raspberries subjected to osmotic dehydration and further dehydration by air and freeze-drying. *Food and Bioproducts Processing*. 100, 156-171.
45. Sousa M., Canet W., Alvarez M. D., Tortosa M. (2006). Effect Of Processing On The Texture And Structure Of Raspberry And Blackberry. *Eur. Food Res. Technol.* 223, 517-532.
46. Stamenković Z., Babić M., Pavkov I., Marković B., Bikić S., Radojčin M. (2016). Kinetics of osmotic solution regeneration in the evaporator iur 20. *Journal on processing and energy in agriculture*. 20 (2), 51-57.
47. Šic Žlabur J., Voća S., Dobričević N., Pliestic S., Galić A., Skendrović-Babojelić M., Petrović M. (2016). The usability potential of raspberry organic residue. 5. Simpozij s međunarodnim sudjelovanjem Kopački rit jučer, danas, sutra 2016.
48. Šilić Č. (1990). Atlas drveća i grmlja, Svjetlost, Sarajevo
49. Umeljić V. (2004). U svijetu cvijeća i pčela: atlas medonosnog bilja, Ilija Borković, Split
50. United States Department of Agriculture (USDA). (2019) <<https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/09302>> Pristupljeno 23. 08. 2022.
51. Volčević B. (2002) Jagoda, malina, kupina, Neron, Bjelovar
52. Wang S. Y., Lin, H.S. (2000). Antioxidant Activity in Fruits and Leaves of Blackberry, Raspberry, and Strawberry Varies with Cultivar and Developmental Stage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (2), 140–146.
53. Židko V. I., Rezčikov V. A., Ukolov V. G. (1982). Zernosušenie i zernosušilki, Izdateljstvo Kolos, Moskva, Rusija, 50-51.

POPIS SLIKA, GRAFIKONA I TABLICA

Slika 2.1. Plod maline (Izvor: Đurić, 2022)

Slika 2.2. Zreli plod maline (Izvor: Đurić, 2022)

Slika 2.3. Nasad malina (Izvor: <https://ramski-vjesnik.ba>)

Slika 3.1. Svježi plodovi malina sorte Himbo Top (Izvor: Đurić, 2022)

Slika 3.2. Modificirani dijagram toka proizvodnje praha od malina (izvor: Pliestic i sur., 2017.)

Slika 3.3. Laboratorijski sušionik „INKO” ST 40 (Izvor: Đurić, 2022)

Slika 3.4. Sušenje plodova malina (Izvor: Đurić, 2022)

Grafikon 4.1. Gubitak sadržaja vode (%) tijekom konvekcijskog sušenja plodova maline (Izvor: Đurić, 2022)

Grafikon 4.2. Sadržaj ukupne suhe tvari (%) (Izvor: Đurić, 2022)

Grafikon 4.3. Sadržaj topljive suhe tvari (%) (Izvor: Đurić, 2022)

Grafikon 4.4. Ukupna kiselost (%) (Izvor: Đurić, 2022)

Grafikon 4.5. pH vrijednost (Izvor: Đurić, 2022) (Izvor: Đurić, 2022)

Grafikon 4.6. Sadržaj vitamina C (mg/100 g ST) (Izvor: Đurić, 2022)

Grafikon 4.7. Sadržaj fenolnih spojeva (mgGAE/100g ST) (Izvor: Đurić, 2022)

Grafikon 4.8. Sadržaj antocijana (mg/kg ST) (Izvor: Đurić, 2022)

Grafikon 4.9. Antioksidacijski kapacitet ($\mu\text{mol/L}$) (Izvor: Đurić, 2022)

Tablica 4.1. Fizikalne karakteristike svježih plodova maline (Izvor: Đurić, 2022)

Životopis

Sebastian Đurić rođen je 10. ožujka 1998. godine u Osijeku. Osnovno-školsko obrazovanje započinje u Đakovu te završava u Zagrebu (2005.-2013). Srednju Drvodjeljsku školu u Zagrebu upisuje 2013. godine, smjer tehničar zaštite prirode, te ju završava 2017. godine i iste godine maturira. 2017. godine upisuje prediplomski studij (Bs) Poljoprivredna tehnika na Agronomskome fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, te 2020. godine završava preddiplomski studij i stječe akademski naziv: Sveučilišni prvostupnik inženjer poljoprivredne tehnike. Nastavlja sa svojim obrazovanjem na dotičnom fakultetu i upisuje diplomski studij Poljoprivredna tehnika – Mehanizacija. Uz uobičajene studentske obveze radi kao dostavljač hrane, te pomaže na jednom obiteljskom gospodarstvu. Područje njegovog interesa je poljoprivreda, priroda, bicikl, konji, video igre i kampiranje.