Utjecaj načina hlađenja te sastava atmosfere na antioksidacijski kapacitet zapakiranih plodova malina tijekom skladštenja

Kordić, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:821714

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

prehrambeno biotehnološki fakultet

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno - biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Marija Kordić

6351/PT

UTJECAJ NAČINA HLAĐNJA TE SASTAVA ATMOSFERE NA ANTIOKSIDACIJSKI KAPACITET ZAPAKIRANIH PLODOVA MALINA TIJEKOM SKLADIŠTENJA

ZAVRŠNI RAD

Modul: Kemija i tehnologija voća i povrća

Mentor: prof. dr. sc. Branka Levaj

Zagreb, 2015.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu **Završni rad**

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo

Laboratorij za procese konzerviranja i preradu voća i povrća

Utjecaj načina hlađenja te sastava atmosfere na antioksidacijski kapacitet zapakiranih plodova malina tijekom skladštenja

Marija Kordić

6351/PT

Sažetak: Cilj istraživanja bio je odrediti utjecaj načina hlađenja te sastava atmosfere tijekom sedam dana skladištenja pri tri temperature na antioksidacijski kapacitet ploda maline. Ispitivan je način hlađenja vakuumom i konvencionalno hlađenje u hladnjaku. Skladištenje se provodilo na tri temperature: 1°C, 5°C i 10°C, nakon čega su uzorci zapakirani u vrećice s normalnom atmosferom i modificiranom atmosferom, te čuvani na istim temperaturama i analizirani prvi, četvrti i sedmi dan. Antioksidacijski kapacitet određen je DPPH metodom. Rezultati su pokazali kako modificirana atmosfera pozitivno utječe na očuvanje antioksidacijskog kapaciteta. Viši antioksidacijski kapacitet pokazuju maline čuvane na 5°C i 10°C nego na 0 °C.

Ključne riječi: maline, skladištenje, hlađenje, modificirana atmosfera, antioksidacijski kapacitet, DPPH

Rad sadrži: 27 stranica, 7 slika, 5 tablica, 26 literaturnih navoda, 0 priloga

Izvorni jezik: hrvatski

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

Mentor: *prof.dr.sc. Branka Levaj*

Pomoć pri izradi: Sanja Lončarić, mag.ing.

Rad predan: Rujan, 2015

BASIC DOCUMENTATION CARD

Final work

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Undergraduate studies Food Technology
Department of Food Engineering
Laboratory of Food Preserving and Fruit and Vegetable Processing

Effect of way of cooling and atmosphere composition on the antioxidant capacity of packed raspberries during storage

Abstract: The aim of this study was to determine the effect of way of cooling and composition of the atmosphe on the antioxidant capacity of raspberry during seven days of storage. Vacuum cooling and normal cooling in the refrigerator was used. Cooling is carried out at three temperatures: 1 °C, 5 °C and 10 °C, after which the samples were packed in bags with ambient atmosphere and MAP, and stored and analyzed in the first, fourth and seventh day. Antioxidant capacity was determined by DPPH method. The results showed that the modified atmosphere has a positive effect on the preservation of antioxidant capacity. The higher antioxidant capacity showed raspberry stored at 5 ° C and 10 ° C than at 0 ° C.

Keywords: raspberries, storage, cooling, modified atmosphere, antioxidant capacity, DPPH
Thesis contains: 27 pages, 7 pictures, 5 tables, 26 references, 0 suplements
Original in: Croatian
Final work in printed and electronic (pdf format) version is deposited in: Library of the faculty of Food Technology and Biotechnology, Kaļ iĺ eva 23, Zagreb
Mentor:*PhD. Branka Levaj, Full Professor*
Tehnical support and assistance: *Sanja Lončarić, mag.ing*
Thesis delivered: Rujan, 2015

Sadržaj:

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
2.1. Malina 2
2.2. Botaniļke karakteristike 4
2.3. Kemijski sastav i nutritivna vrijednost maline 6
2.4. Antioksidansi 8
2.5. HlaĽenje: 10
2.6. Modificirana atmosfera (MA): 12
3. EKSPERIMENTALNI DIO 13
3.1. Materijal 13
3.2. Priprema uzoraka - HlaĽenje, pakiranje i ļuvanje uzoraka 13
3.3. Metoda rada 15
3.3.1. OdreĽivanje antioksidacijskog kapaciteta DPPH metodom 15
4. REZULTATI 18
4.1. Rezultati antioksidacijskog kapaciteta 18
5. RASPRAVA 21
6. ZAKLJUĻAK 24
7. LITERATURA 25

1. UVOD

Maline su dobar izvor prirodnih antioksidanasa, bogate su vitaminima i mineralnim tvarima, te antocijanima, flavonoidima i fenolnim kiselinama. Zbog ugodne arome i okusa te velike biološke, a male energetske vrijednosti, malina ima široku primjenu u ljudskoj prehrani, a posjeduje i određena ljekovita svojstva. Plodovi se mogu koristiti u svježem, smrznutom ili prerađenom stanju.

Antioksidansi su skupina različitih prirodnih spojeva koji u organizmu čovjeka igraju važnu ulogu zaštite od štetnog djelovanja slobodnih radikala. Slobodni radikali su nestabilne i jako reaktivne molekule zato što imaju jedan ili više nesparenih elektrona. Dokazano je da antioksidansi imaju pozitivan učinak na zdravlje čovjeka tako što inhibiraju razvoj degenerativnih bolesti (Alzheimer, artritis itd.), smanjuju rizik od nastanka raka, usporavaju procese starenja, a imaju i brojne druge pozitivne učinke. U malinama su najzastupljeniji antioksidansi koji pripadaju skupini fenolnih spojeva.

Hlađenje je najčešće i najčešće primjenjivana metoda kratkotrajnog konzerviranja za razne vrste namirnica. Hlađenje (eng. chilling, cooling) je postupak konzerviranja namirnica držanjem na temperaturi od (najčešće) 4 do 6°C. Ovom metodom se najmanje mijenjaju izvorna svojstva namirnice. Provodi se do temperatura koje predstavljaju temperaturu smrzavanja staničnog soka namirnice. Izbor najprikladnijeg načina hlađenja ovisi o vrsti namirnice, brzini kojom se želi provesti hlađenje, temperaturi i trajanju čuvanja odnosno transporta.

Poznato je da se mnogi antioksidansi hrane znatno gube tijekom procesiranja hrane (sterilizacije, pasterizacije, dehidratacije), ali i tijekom skladištenja te rukovanjem hrane kod kuće kuhanjem, U ovom radu ispitati će se kako način hlađenja i sastav atmosfere utječu na antioksidacijski kapacitet maline tijekom skladištenja 7 dana pri tri temperature (1,5 i 10°C).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Malina

Malina (Rubus sp.) je višegodišnja biljka koja pripada skupini bobičastog voća. Bobičasto voće se konzumira zbog svoje atraktivne boje i posebnog okusa, a smatra se jednim od najbogatijih izvora prirodnih antioksidansa (Manganaris i sur., 2013.). Ustanovljeno je da je antioksidativna aktivnost maline za 50% veća od antioksidativne aktivnosti jagode, 10 puta veća od rajčice i 3 puta veća od kivija (Beekwilder i sur., 2005.).

Botanička klasifikacija maline (USDA, 2015.) :

Carstvo: *Plantae*
Odjeljak: *Spermatophyta (sjemene)*
Pododjeljak*: Angiosperme (golosjemenjače)*
Divizija: *Magnoliophyta (cvjetnice)*
Razred: *Magnoliopsida (dikotiledoni)*
Red: *Rosales*
Porodica: *Rosaceae (ruže)*
Potporodica: *Rosoideae*
Rod: *Rubus L.*
Vrsta: *Rubus idaeus L (Američka crvena malina)*



Slika 1: Malina

Povijest uzgoja

Malina se spominje još u kameno i brončano doba. Potječe iz Sjeverne Azije i Istočne Europe. Vjeruje se da je prvo pronađena na planini Ida u Grčkoj, tako su joj Rimljani dali i ime Idaeus što u prijevodu znači "sa planine Ida". U vrijeme Rimljana i Grka upotrebljavana je kao lijek. Smatra se da su upravo Rimljani zaslužni za njeno pojavljivanje u Europi.
Maline su se masovno počele uzgajati u XIX stoljeću, kada su se planskom selekcijom i hibridizacijom izdvojile i stvorile visokoproduktivne i visokokvalitetne sorte. U XX stoljeću dogodila se masovna proizvodnja kultiviranih sorti (Volčević,2005). Kultivirane sorte, uglavnom potječu od europske crvene maline (R. idaeus vulgatus Arrh.), američke crvene maline (R.idaeobatus strigosus Michx.) i crne maline (R.idaeobatus occidentalis)(Pritts, 2003.).

Vrste:

Do danas je poznato 195 vrsta malina, među kojima su najvažnije:

Europska malina (Rubus idaeobatus idaeus L., sin., R. ideaeus L., R. idaeus vulgatus Arrh.; 2n= 14), rasprostranjena u Europi i Aziji.

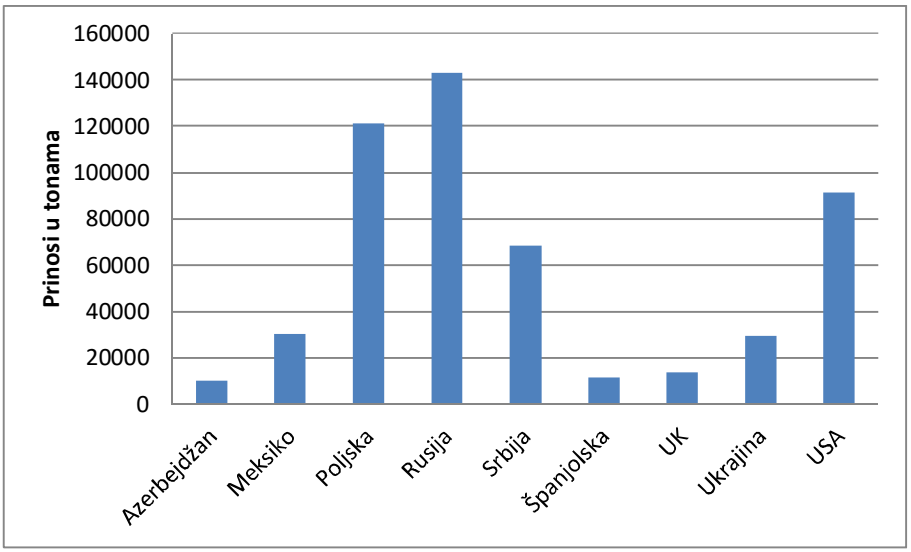
Crvena malina (R. idaeus strigosus Michx.-Michx., sin.R. idaeus L., R. Idaeus var. Strigosus Maxim., Ridaeus subsp. Strigosus Focke; 2n=14), rasprostranjena u Sjevernoj Americi iAziji.

Crna malina (R. Idaeus occidentalis L.), rasprostranjena u Sjevernoj Americi.

Ljubičasta malina (Rubus idaeus ssp. Neglectus Peck), rasprostranjena u Sjevernoj Americi, prirodni je hibrid između R.strigosus i R.occidentalis (Volčević, 2005).

Svjetska proizvodnja malina

Prema podatcima FAOSTAT-a za 2013. godinu, najveći svjetski proizvođači malina je Rusija s proizvedenih 143 000 t, zatim Poljska sa 121 040 t, Sjedinjene Američke Države sa 91 300 t, Srbija sa 68 458 t, Meksiko 30 411 t, Ukrajina 29 500 t, Španjolska 11 700 t, Azerbejdžan 10 000 t. To je prikazano u grafu ispod. Hrvatska je prema FAOSTAT-u 2013 godine imala proizvodnju približno 1000 t maline.



Slika 2: Najveći proizvođači malina u 2013.godini

2.2. Botaničke karakteristike

Malina je zeljasta biljka niskog rasta. Rodi odmah poslije sadnje, a punu rodnost doseže u trećoj godini. Može rađati jednom ili više puta godišnje. Živi u prosijeku 8-14 godina, a doseže starost i do 20 godina. Sadni materijal malina može se razvrstati u tri kvalitetne grupe: elitnu, specijalnu i standardnu. Sadi se od listopada do travnja zrelim sadnicama, a u lipnju zelenim. Najbolje joj odgovara nadmorska visina od 400-800 m. Podnosi niske zimske temperature do -26 °C. Ona ne ponosi jako suhe i tople predjele. Malina se lako i brzo razmnožava i svake godine rodi. Donosi rod već prve godine po sadnji a već u trećoj godini može dati prinos i do 10.000-15.000 kg/ha.

Dozrijeva krajem lipnja ili 25-30 dana od poļetka cvjetanja. Beru se kada je plod dobio karakteristiļnu boju sorte, lako se odvaja od loģe i ne gnjeļi se. Treba ju brati svakog drugog ili treĺeg dana, jer se time poveĺava prinos i to ujutro za vrijeme hladovine il za oblaļna vremena (Volļeviĺ, 2005).

2.3.Kemijski sastav i nutritivna vrijednost maline

Prema istraživanjima bobičasto voće, zbog količine prisutnih antioksidansa, vitamina, minerala, vlakana i drugih prisutnih fiziološki aktivnih tvari, znatno utječu na očuvanje zdravlja. Kemijski sastav bobica ima veliki utjecaj na njihov izgled boju, miris te okus. Ova vrsta voća ima sladak okus, voćni miris, te mekanu i sočnu konzistenciju. Kemijski sastav ploda svake sorte je uvelike pod utjecajem okolišnih čimbenika, zrelosti i uvjetima skladištenja (Castrejon, 2008., Giovanelli, Buratti 2009., Bobinaitė i sur, 2012.).

Kao i drugo svježe voće malina sadrži najviše vode koje ima 85,75%, zatim šećera 4,42 g (USDA, 2015). Vrijedan je izvor prehrambenih vlakana kojih sadrži 6,5 g/100 g maline. Energetska vrijednost joj je 52kcal/100g, što je jako nisko.

Tablica 1: Kemijski sastav u 100 g svježeg ploda maline (USDA, 2015)

Sastav	Jedinica	Vrijednost u 100g
Voda	g	85,75
Energija	kcal	52
Proteini	g	1,20
Ukupni lipidi	g	0,65
Ugljikohidrati	g	11,94
Vlakno	g	6,5
Šećeri	g	4,42

Maline su dobar izvor vitamina, pogotovo vitamina C (100g malina može osigurati 50% potrebnog dnevnog unosa vitamina C) (Haffner i sur., 2002., Pantelidis i sur., 2007). Prosječan sastav vitamina svježeg ploda maline prikazan je u tablici 2.

Tablica 2: Sastav vitamina svježeg ploda maline (USDA, 2015)

VITAMINI	Jedinica	Vrijednost u 100g
Vitamin C	mg	26,2
Tiamin	mg	0,032
Riboflavin	mg	0,038
Niacin	mg	0,598
Vitamin B6	mg	0,055
Folat, DFE	µg	21
Vitamin B12	µg	0,00
Vitamin A, RAE	µg	2
Vitamin A IU	IU	33
Vitamin E	mg	0,87
Vitamin D(D2+D3)	µg	0,0
Vitamin D	IU	0
Vitamin K	µg	7,8

Prema USDA podacima za mineralni sastav, malina je najbogatija kalijem, takoĽer je bogata kalcijem, magnezijem, ģeljezom (tablica 3).

Tablica 3. Mineralni sastav svježeg ploda maline (USDA, 2015.)

MINERALI	Jedinica	Vrijednost u 100g
Kalcij, Ca	Mg	25
Ģeljezo, Fe	Mg	0,69
Magnezij, Mg	Mg	22
Fosfor, P	Mg	29
Kalij, K	Mg	151
Natrij, Na	Mg	1
Cink, Zn	Mg	0,42

2.4. Antioksidansi

Antioksidansi su spojevi koji u biološkim sustavima neutraliziraju djelovanje slobodnih radikala, nabijenih molekula koje u vanjskoj ljusci imaju jedan ili više nesparenih elektrona, zbog čega su jako reaktivni pa u težnji da postignu stabilnu konfiguraciju narušavaju stabilnost drugih molekula (Percival, 1998). Tvari kao što su vitamin C, E, karotenoidi, fenolni spojevi, estrogeni biljnog podrijetla imaju antioksidativnu sposobnost (Gey i sur., 1991., Ziegler, 1991., Gaziano i sur., 1992).

Antiokidacijski spojevi u hrani imaju važnu ulogu prilikom zaštite zdravlja. Znanstveni dokazi upućuju na to da antioksidansi smanjuju rizik od bolesti kao što su tumori i srčane bolesti (Prakash i sur., 2011), pa je poželjno unositi antioksidanse hranom.

Maline su odličan izvor prirodnih antioksidansa, polifenolnih spojeva te obiluju i imaju jedinstven sadržaj elagitanina i antocijana što ih razlikuje od ostalih vrsta bobičastog voća (Kähkönen i sur, 2001). Elagitanini su odgovorni za 58% antioksidativnog kapaciteta maline (Bobinaite i sur, 2012).

Polifenolni spojevi su najvažnija grupa sekundarnih biljnih metabolita, široko rasprostranjeni u biljkama, sjemenkama, pokožici i mezokarpu voća i povrća, kori drveća, lišću i cvijeću te žitaricama. Karakterizira ih prisutnost više fenolnih jedinica. Do danas je poznato više od 8000 različitih struktura fenolnih spojeva, a prema osnovnoj kemijskoj strukturi dijele se na flavonoide i fenolne kiseline (Pandey i Rizvi, 2009). Polifenolni spojevi malina značajno pridonose ukupnom antioksidacijskom kapacitetu što je u organizmu izraženo kao antiupalno, antialergijsko te antikancerogeno djelovanje (Jakobek i sur, 2008).

Antocijani pripadaju grupi spojeva poznatih pod nazivom flavonoidi (McGhie, Walton 2007). Obuhvaćaju grupu od preko 500 različitih spojeva koja su odgovorna za crvenu, ljubičastu i plavu boju mnogih biljaka a posebno voća, povrća i žitarica. U prirodi je poznato šest osnovnih struktura antocijana: pelargonidin, cijanidin, delfinidin, peonidin, petunidin i malvidin, a razlikuju se po broju i vrsti supstituenata na postraničnom benzenskom prstenu što utječe i na razlike u boji (Belitz i sur. 2004).

Za određivanje antioksidacijskog kapaciteta razvijen je velik broj metoda koje se temelje na različitim mehanizmima djelovanja obrambenog sustava antioksidansa, poput uklanjanja ili inhibicije slobodnih radikala.

Jedna od najpoznatijih metoda za određivanje antioksidacijske aktivnosti koja je korištena u ovom radu je:

DPPH (radikal 2,2-difenil-2-pikrilhidrazil-„hvatači slobodnih radikala") metoda
To je brza, jednostavna i jeftina metoda koja se koristi za mjerenje ukupnog antioksidacijskog kapaciteta. Temelji na sposobnosti ekstrakta da smanji aktivnost DPPH radikala pri čemu dolazi do sparivanja nesparenog elektrona. Reakcija se očita promjenom boje iz ljubičaste u žutu, što je popraćeno padom apsorbancije pri 517 nm (Prakash i sur., 2001).

Utjecaj uvjeta skladištenja na prisutnost antioksidansa u malinama

Maline su lako kvarljivo voće, što je izraženo truljenjem, gubitkom čvrstoće i tamnjenjem boje. Zbog toga se treba skladištiti pri niskim temperaturama. Nekoliko je studija pokazalo da uz niske temperature, primjena kontrolirane ili modificirane atmosfere također može produžiti rok valjanosti crvenih malina (Mölder i sur, 2010)

U istraživanju u kojem su maline skladištene na 0, 10, 20 i 30°C kroz 8 dana kako bi se odredio utjecaj temperature skladištenja na antioksidacijsku aktivnost dokazano je povećanje antioksidacijskog kapaciteta pri temperaturama većim od 0°C i s prolaskom vrijeme vremena skladištenja, što je također bilo popraćeno povećanjem koncentracije ukupnih fenola i antocijana (Klat i sur, 1999).

2.5.Hlađenje:

HlaĽenje je nuģan postupak prilikom procesa proizvodnje gdje su sirovine lako kvarljive namirnice kao ģto su: jagodasto, bobiļasto voĺe itd. Sniģenjem temperature usporavaju se kemijske promjene u namirnicama, bilo da su posljedica aktivnosti autohtonih enzima ili drugih kemijskih agensa, bilo da nastaju djelovanjem mikroorganizama. Poznato je da se sniģenjem temperature za 10°C veĺina kemijskih i biokemijskih reakcija usporava za 2 do 3 puta. Prema tome, usporavaju se metabolizam ģivih tkiva, odnosno razliļiti procesi kao ģto je npr. dozrijevanje voĺa, kao i procesi katalizirani enzimima u mrtvim tkivima, te smanjuje aktivnost i rast mikroorganizama. Konzerviranje hlaĽenjem se realizira na temperaturama do iznad toļke smrzavanja staniļnog soka. Izbor (optimalne) temperature hlaĽenog skladiģtenja vrģi se prema vrsti namirnice (kod voĺa i prema sorti), eventualno prema fiziološkom stanju i svojstvima, namjeni i roku uporabe. U pravilu potrebno je provesti ohlaĽivanje pokvarljivih namirnica ģto brģe na odgovarajuću temperaturu i održavati (po potrebi) tu temperaturu tijekom transporta, skladiģtenja i prodaje do krajnje upotrebe. Osim temperature vaģno je tokom hlaĽenja održavati i odreĽenu relativnu vlaģnost zraka. Ukoliko je relativna vlaģnost atmosfere u kojoj se nalazi namirnica niska dolazi do dehidratacije, gubitka na teģini, smeđuranja i sliļno. Suviģe visoka relativna vlaģnost pogoduje razvitku plijesni i drugih mikroorganizama. Najļeģće se primjenjuje relativna vlaģnost zraka između 85 i 95 %.

Daljnje poveĺanje trajnosti nekih namirnica moģe se postići hlaĽenim skladiģtenjem u kontroliranoj atmosferi, tj. u atmosferi sa sniģenom koncentracijom kisika i poveĺanom koncentracijom CO2 u odnosu na zrak.

Kod voĺa i povrća ļesto se primjenjuje tzv. predhlaĽenje, kako bi se postigla veća trajnost prilikom transporta i manipulacije, te izbjegla fluktuacija temperature kod unoģenja u rashladne komore. PredhlaĽenje se ostvaruje strujom hladnog zraka, prskanjem ili uranjanjem u hladnu vodu, suhim ledom ili kratkotrajnom primjenom vakuuma (Jaģić, 2010).

Vakuum hlađenje:

Princip vakuum hlaĽenja se temelji na brzom isparavanju vlage sa površine i unutrašnje strane proizvoda. Kad voda ispari, proizvod treba apsorbirati toplinu kako bi održali visoku razinu energije u molekularnom kretanju u plinovitoj fazi. Količina potrebne energije naziva se latentna toplina. Zbog oslobaĽanja latentne topline isparavanja, temperatura namirnice pada

Temperatura pri kojoj voda počne isparavati izravno ovisi o okolnom tlaku pare. Na atmosferskom tlaku od 1atm, voda isparava na 100°C, ali voda ĺe isparavati na nižoj temperaturi kada se tlak smanji ispod 1atm (Sun i Zheng, 2006).

Prednosti

Vakuum hlaĽenje ima nekoliko prednosti. Proizvodi mogu biti ohlaĽeni u veoma kratkom vremenu. Zbog brzine hlaĽenja, vakuum hlaĽenje donosi mnogo dodatnih prednosti, dolazi do poveĺanja trajnosti, smanjenja potrošnje energije, smanjenja mikrobiološkog rasta za kuhano meso. Brzina vakuum hlaĽenja n ovisi o veličini proizvoda nego o poroznosti, sto ječini vakuum prikladan za velike količine proizvoda. Osim toga, vakuum hlaĽenje je higijenski povoljnije, budući da zrak ulazi u vakuum komoru na kraju procesa. TakoĽer, moguća je precizna kontrola temperature prilikom vakuum hlaĽenja

Mane

Unatoč navedenim izvrsnim prednosti, vakuum hlaĽenje takoĽer ima svoje nedostatke. Vakuum hlaĽenje je vrlo specifičan proces, koji je primjenjiv samo na vlažnim proizvodima s poroznom strukturom. Budući da se vakuum hlaĽenje postiže samo kroz isparavanje vode, samo proizvodi koji sadrže slobodnu vodu se mogu hladiti vakuumom (Sun i Zheng, 2006).

2.6.Modificirana atmosfera (MA):

Kontrolirana ili modificirana atmosfera (CA, MA) su pojmovi koji se odnose na dodavanje ili uklanjanje plinova iz prostorija, spremnika za transport ili ambalaže manjih dimenzija, kojim se regulira razina kisika, ugljikovog dioksida, dušika, etilena, itd., kako bi se postigao sastav atmosfere različit od onoga u normalnoj atmosferi (zraku). Pojam modificirane atmosfere se koristi kada sastav atmosfere nije u potpunosti «kontroliran», na primjer pri pakiranju u plastične filmove, dok se pojmom kontrolirana atmosfera označava upravljanje i održavanje sastava plinova u određenim granicama koncentracije. Modificirana atmosfera se postiže sniženjem udjela kisika (O_2) i povećanjem udjela ugljikovog dioksida (CO_2) ili dušika (N_2) (Lovrić, 2003).

Modificirana atmosfera može se postići aktivno ili pasivno. Aktivna modifikacija ï podrazumjeva ubrizgavanje smjese plinova određenog sastava prije zatvaranja ambalaže. Pasivna modifikacija - može se postići procesom disanja voća ili povrća (Zagory i Kader,1988.).

Prednosti korištenja modificirane atmosfere uključuju smanjeno disanje, proizvodnju etilena i osjetljivost na etilen; smanjenje omekšavanja proizvoda i promjene sastava, ublažavanje određenih fizioloških prmjena i smanjuje propadanje (Kader, Zagory, Kerbel i Wang 1989).

Pakiranje u modificiranoj atmosferi (MA) je tehnološki postupak u kojem se neki prehrambeni proizvod omata nepropusnim, odnosno slabo propusnim (ambalažnim) materijalom (folijom), pri čemu je zrak zamijenjen odgovarajućom smjesom plinova, kako bi se produžila trajnost proizvoda. Uloga smjese plinova je u smanjenju intenziteta disanja, rasta mikroorganizama i usporavanju enzimske aktivnosti ovisno o vrsti proizvoda (Lovrić, 2003).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijal

Za istraživanje je upotrijebljena malina sorte Tullamen.

Za pakiranje maline korištene su vrećice (Dora-Pak d.o.o., Hrvatska) sastavljene od **dvoslojne folije**, odnosno poliamida, **PA,** (koji djeluje kao nepropusni materijal) i polietilena, **PE,** koji osigurava termozavarivanje vrećice (PE/PA vrećice).
Kao modificirana atmosfera je korištena mješavina plinova 20%CO_2/ 5%O_2/ 75%N_2 (MAP) u boci nabavljenoj od dobavljača Messer Croatia Plin d.o.o.

Masa malina u pakovini je bila 150g.

Tablica 4. Karakteristike vrećica korištenih za pakiranje ohlađene maline

(PA 20/PE 70):

Karakteristike	Prazne
Debljina ukupna (µm)	90
Dimenzije vrećice (mm)	225x250

3.2. Priprema uzoraka - Hlađenje, pakiranje i čuvanje uzoraka

Maline nisu prane prije hlađenja i pakiranja budući da su preosjetljive.

Hlađenje se provodilo na dva načina:

Hlađenje voća u vakuumu do 10°C, jer je za daljnje sniženje temperature bilo potrebno povećati vakuum što je izazivalo nepoželjnu dehidrataciju plodova. Nakon hlađenja uzorci su zapakirani u vrećice s normalnom atmosferom i MAP-om, nakon čega su vrećice s voćem pohranjivane u iste hladnjake kao i „konvencionalno" ohlađeno voće.

Hlađenje u hladnjaku na temperaturu 1°C, 5°C i 10°C, nakon čega su uzorci zapakirani u vrećice s normalnom atmosferom i MAP-om. Kao kontrolni uzorak korišten je uzorak nezapakiranog voća izloženo atmosferi okoline hladnjaka.

Pakiranje je provedeno u:

a) normalnoj atmosferi (zraku) ï pasivna atmosfera (21%O_2/1%CO_2 (+Ar)/78%N_2);

b) modificiranoj atmosferi sastava 5%O_2/20%CO_2/75%N_2.

Pakiranje u modificiranoj atmosferi je provedeno u specijalnoj komori za pakiranje u MAP-u (DORADO, JUNIOR DIGIT) povezanoj s bocom s plinom odreĽenog sastava.

Skladiġtenje pripremljenih uzoraka provedeno je u hladnjacima pri temperaturama od 1^oC, 5^oC i 10^oC tijekom 7 dana. Analize su provoĽene prvi, ļetvrti i sedmi dan.

Tablica 5.Plan istraġivanja

Naļin hlaĽenja	Sastav atmosfere	Temp. skladiġtenja (^oC)	Dani analize (odreĽivanje antioksidacijskog kapaciteta DPPH metodom) tijekom skladiġtenja		
Konvencionalno hlaĽenje-nezapak.	Zrak	1	1	4	7
		5			
		10			
Konvencionalno hlaĽenje (C)	Zrak	1			
		5			
		10			
	MA	1			
		5			
		10			
Vakuum hlaĽenje VC	Zrak	1			
		5			
		10			
	MA	1			
		5			
		10			

3.3. Metoda rada

3.3.1. Određivanje antioksidacijskog kapaciteta DPPH metodom

Ova metoda razvijena je za odreĽivanje antioksidacijske aktivnosti spojeva u hrani uporabom stabilnog 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil radikala. DPPH radikal zbog nesparenog elektrona postiģe apsorpcijski maksimum u vidljivom dijelu spektra (517 nm) i ljubiļaste je boje. Promjena ljubiļaste boje u ģutu posljedica je sparivanja nesparenog elektrona DPPH radikala s vodikom antioksidansa, stvarajuĺi reducirani oblik DPPH-H. Promjena boje je u stehiometrijskom odnosu s brojem sparenih elektrona (Prior i sur., 2005; Braca i sur., 2001).

Aparatura i pribor:

1. Spektrofotometar (UV UNICAM HELIOS ϐ)
2. Staklene kivete
3. Tehniļka vaga Mettler (toļnosti ±0,01g)
4. Analitiļka vaga Kern ABT 220-4M
5. Povratno hladilo
6. Tronoģac
7. Plamenik
8. Azbestna mreģica
9. Erlenmeyerova tikvica sa ģlifom volumena 250 mL
10. Filter papir
11. Stakleni lijevci
12. Pipete, volumena 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL i 25 mL
13. Odmjerne tikvice, volumena 100 mL i 1 L
14. Menzura, volumena 200 mL i 1 L
15. Epruvete
16. Stalak za epruvete
17. Plastiļna laĽica za vaganje

<u>Reagensi:</u>

1. 0,5 mM otopina DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil radikal)

2. 100 % -tni metanol
3. Mravlja kiselina

Priprema reagensa

0,5 mM otopina DPPH

0,02 g 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil radikala (DPPH) odvaže se u plastičnoj laĎici za vaganje te kvantitativno prenese i otopi u 100 %-tnom metanolu te nadopuni do oznake 100 %-tnim metanolom u odmjernoj tkvici od 100 mL.

Priprema ekstrakata

Od 2 g uzorka pripremi se 10 ml ekstrakta. Ekstrakcija se provodi u ultrazvučnoj kupelji koja je prethodno zagrijana na 50°C. Otapalo za ekstrakciju je 1 % otopina mravlje kiseline u 80 % metanolu. Dobiveni ekstrakt se centrifugira 10 minuta pri 5500 okretaja/min, dekantira i nadopuni do 10 ml otapalom za ekstrakciju. Dobiveni ekstrakt se skladišti do analize na -18°C u atmosferi inertnog plina.

Postupak odreĎivanja

U epruvetu se otpipetira 2 mL ekstrakata, 2 mL metanola te 1 mL 0,5 mM otopine DPPH. Epruvete sa sadržajem stoje 20 minuta u mraku pri sobnoj temperaturi nakon čega se mjeri apsorbancija pri 517 nm, uz metanol kao slijepu probu.

Za svaki pojedini uzorak raĎene su dvije paralele.

Izmjerene apsorbancije nisu prelazile vrijednost 1,0 pa ekstrakte uzoraka nije bilo potrebno razrijeĎivati. Poželjne vrijednosti apsorbancije iznose od 0,1 do 0,9.

Izrada baždarnog pravca

Za pripremu baždarnog pravca pripremi se 100 mL 0,02 M otopine Troloxa (6-hidroksi-2,5,6,7,8-tetrametilkroman-2-karbonska kiselina) iz koje se pripreme razrijeĎenja u

koncentracijama 0, 25, 50, 100, 200 i 300 εM na način da se u odmjerne tikvice volumena 50 mL redom otpipetira 0; 6,25; 125; 250; 500 i 750 εL alikvot otopine troloxa te do oznake nadopuni 100%-tnim metanolom.

U epruvetu se otpipetira redom 200 µL odgovarajuće otopine Troloxa, 3,8 mL metanola i 1 mL 0,5 mM otopine DPPH. Sadržaj se promiješa i ostavi stajati 20 minuta u mraku na sobnoj temperaturi nakon čega se mjeri apsorbancija na 517 nm uz metanol kao slijepu probu.

Izračunavanje

Iz izmjerenih vrijednosti apsorbancije otopina Troloxa nacrta se baždarni pravac pomoću računala (program Microsoft Office Excel) s vrijednostima koncentracije Troloxa (εM) na apscisi i vrijednostima apsorbancije nanesenim na oordinati.

Na temelju dobivenih rezultata, jednadžba pravca glasi:

$$Y = - 0{,}00123814 \times X + 1{,}2031$$

$$R^2 = 0{,}9965$$

Iz pripadajuće jednadžbe pravca izračuna se antioksidacjski kapacitet (X) ekstrakta na temelju izmjerenih apsorbancija određenih DPPH metodom.

gdje je:

Y = apsorbancija uzorka pri 517 nm

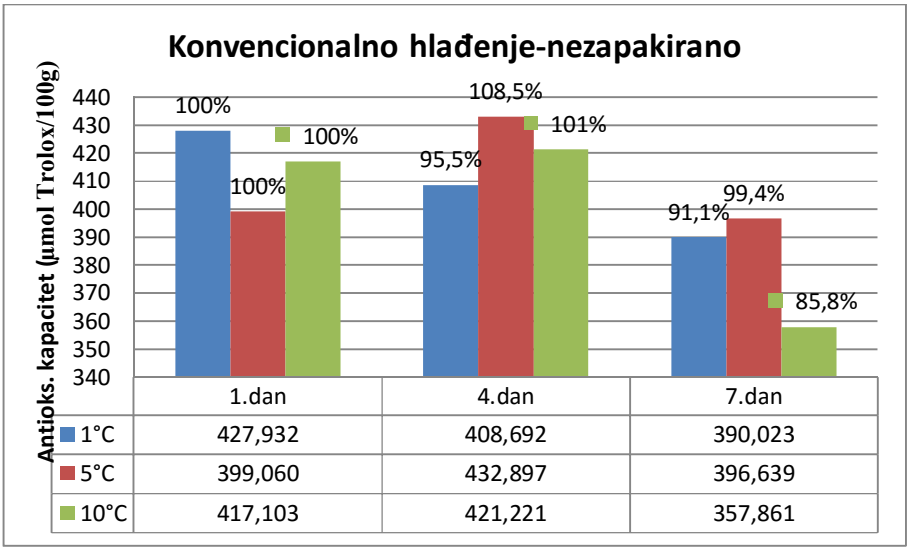
X = ekvivalent Troloxa (εmol/L)

1,2031 = odsječak pravca na osi Y

Antioksidacijska aktivnost uzorka µmol Troloxa/100g uzorka preračuna se uzevši u obzir odvagu uzorka i razrjeđenje.

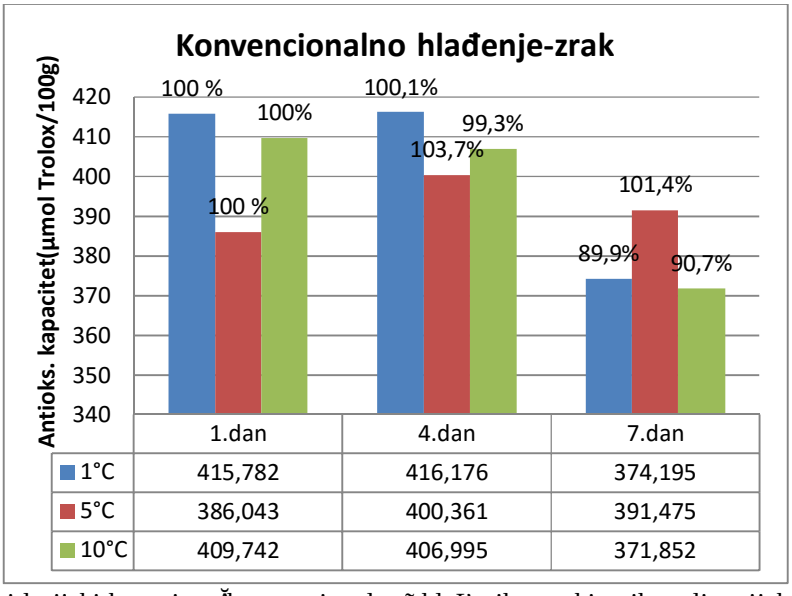
4. REZULTATI

4.1.Rezultati antioksidacijskog kapaciteta



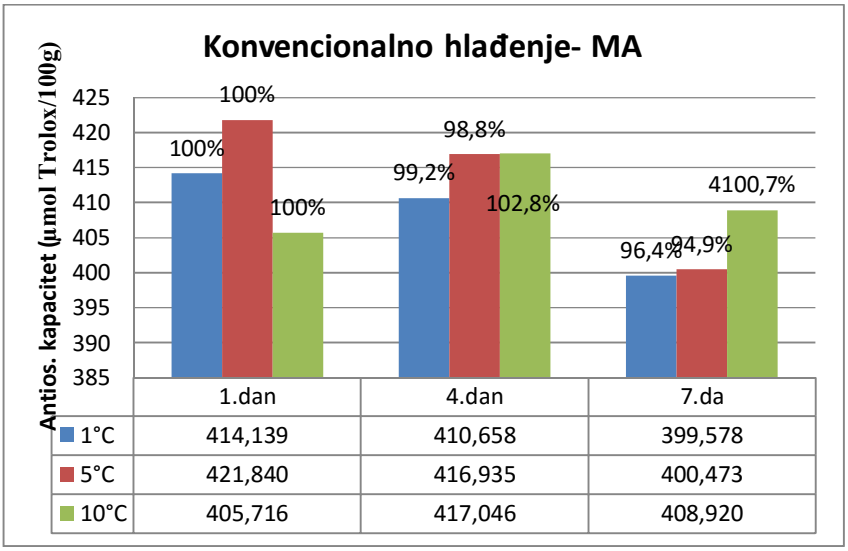
	1.dan	4.dan	7.dan
1°C	427,932	408,692	390,023
5°C	399,060	432,897	396,639
10°C	417,103	421,221	357,861

Slika 3: Antioksidacijski kapacitet nezapakiranih malina tijekom skladiġtenja

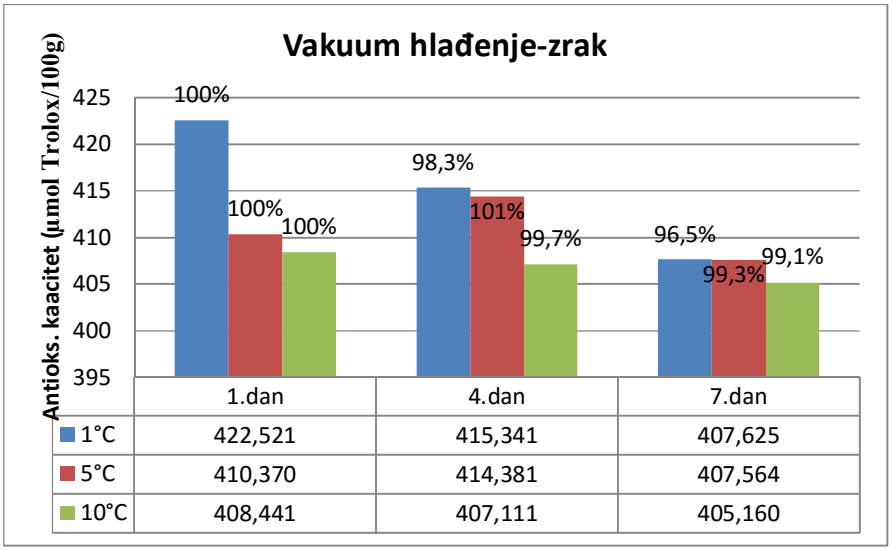


	1.dan	4.dan	7.dan
1°C	415,782	416,176	374,195
5°C	386,043	400,361	391,475
10°C	409,742	406,995	371,852

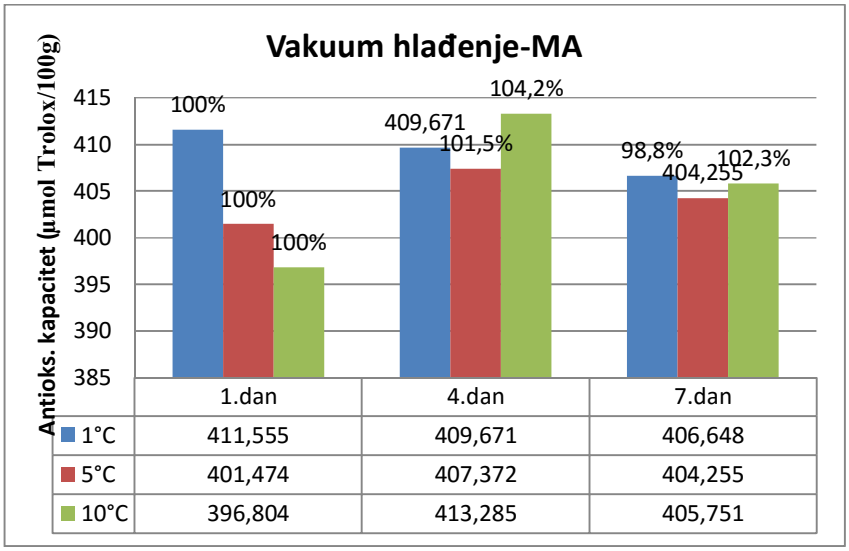
Slika 4: Antioksidacijski kapacitet Ăkonvencionalnoñ hlaĽenih zapakiranih malina tijekom skladiġtenja



Slika 5. Antioksidacijski kapacitet Äkonvencionalnoñ hlaĽenih malina zapakiranih u MA tijekom skladiġtenja



Slika 6. Antioksidacijski kapacitet vakuum-hlaĽenih, zapakiranih malina tijekom skladiġtenja



Slika 7. Antioksidacijski kapacitet vakuum-hlaĽenih, zapakiranih malina u MA tijekom skladiġtenja

5. RASPRAVA

Iz rezultata dobivenih ovim istraġivanjem vidi se da antioksidacijski kapacitet kroz 7 dana skladiġtenja mijenja od 427,931 ε mol/100g (1.dan skladiġtenja pri 1°C-nezapakirane maline) do minimalne vrijednosti 357,860 ε mol/100g (3 dan skladiġtenja pri 10°C-nezapakirane maline), pri ļemu je maksimalna vrijednost postignuta pri 5ęC u konvencionalno hlaĽenim nezapakiranim malinama.

Konvencionalno hlaĽenje ï nezapakirane maline : u prvom periodu skladiġtenja je doġlo do poveĺanja antioksidacijskog kapaciteta kod 5 i 10°C, dok je kod 1°C doġlo do smanjenja antioksidacijskog kapaciteta. U drugom periodu je doġlo do smanjenja antioksidacijskog kapaciteta i to sve viġe s poveĺanjem temperature.

Konvencionalno hlaĽenje ï pakirane maline u atmosferi zraka: u prvom periodu skladiġtenja nije doġlo do promjene antioksidacijskog kapaciteta, osim kod 5°C gdje je doġlo do malog poveĺanja. U drugom periodu skladiġtenja doġlo je do sniġenja antioksidacijskog kapaciteta.

Konvencionalno hlaĽenje ï pakirane maline u MA: antioksidacijski kapacitet kontinuirano pada pri 7 dana pri 1 i 5ęC, dok pri 10ęC raste pa pada temperature prvom periodu raste a u drugom periodu pada.

Vakuum-hlaĽenje ï pakirane maline u atmosferi zraka: pri 1 i 10°C doġlo je do kontinuiranog sniġenja antioksidacijskog kapaciteta, dok je pri 5°C u prvom periodu doġlo do poveĺanja, a u drugom do sniġenja antioksidacijskog kapaciteta i to veĺeg s porastom temperature.

Vakuum-hlaĽenje ï pakirane maline u MA: u prvom periodu skladiġtenja pri 5 i 10ęC doġlo je do rasta antioksidacijskog kapaciteta, a u drugom periodu skladiġtenja doġlo je do smanjenja antioksidacijskog kapaciteta i to veĺeg s porastom temperature. Pri 1ęC doġlo je do kontinuiranog sniġenja antioksidacijskog kapaciteta.

Ukupno gledajuĺi utjecaj temperature primjeĺuje se da pri 1ęC kontinuirano dolazi do sniġenja antioksidacijske aktivnosti plodova dok pri 5 i 10ęC u veĺini uzoraka dolazi prvo do porasta, a zatim sniġenja. NajveĺaodreĽena vrijednost nakon 7 dana skladiġtenja bila je u plodovima konvencionalno hlaĽenim pakiranim u MA i skladiġtenim pri 10ęC. TakoĽer su

vrlo visoke vrijednosti 7. Dana odreLene u vakuum hlaLenim plodovima pakiranim u atmosferi zraka i skladigtenim pri 1 i 5ęC, te u vakuum hlaLenim plodovia pakiranim u atmosferi zraka i skladigtenim pri 1 i 5ęC, te u vakuum hlaLenim plodovima pakiranim u MA i skladigtenim pri 1ęC.

Mullen i suradnici(2002) su istraživali utjecaj hlađenja i skladištenja na fenole, elagitanine, flavanoide i antioksidacijski kapacitet crvene maline. Istraživanje je pokazalo kako skladištenje pri niskim temperaturama nije imalo utjecaja na antioksidacijski kapacitet. Maline su skladištenje na 4°C u periodu od 3 dana, te na 18°C kroz 24h. Kada su maline bile skladištene pri 4°C 3 dana i na 18°C 24h, razina antocijanina je bila ne promijenjena dok je se razina vitamina C malo snizila, a razina elagitanina lagano povećala. Zaključeno je da nema razlika u antioksidacijskom kapacitetu između maline koja je skladištena pri niskim temperaturama i one koja je skladištena pri povišenim temperaturama.

Kalt i suradnici(1999) su istraživali utjecaj temperature skladištenja maline na antioksidacijski kapacitet i ukupne fenole, antocijane i askorbinsku kiselinu. Maline su bile skladištene na 0, 10, 20 i 30°C. Rezultati su pokazali porast antioksidacijskog kapaciteta prilikom skladištenja na temperaturama višim od 0°C, što je rezultiralo porastom koncentracije fenola i antocijana, a došlo je do sniženja koncentracije askorbinske kiseline. Rezultati su također pokazali da su na antioksidacijski kapacitet maline najviše utjecali antocijani i fenoli, dok askorbinska kiselina nema velikog utjecaja na antioksidacijski kapacitet.

U radu koji su objavili Moor i suradnici(2009) cilj je bio odrediti utjecaj modificirane atmosfere na kvalitetu maline Polka. Maline skladištene u normalnoj atmosferi su služile kao kontrolni uzorak. Maline su skladištene 3 dana na 1.6°C, onda se pola vrećica prebacilo u modificiranu atmosferu na 6ºC, a pola je ostalo još 3 dana na 1,6°C. Istraživanje je pokazalo da modificirana atmosfera pozitivno utječe na očuvanje boje i također na očuvanje antioksidacijskog kapaciteta.

Nađi rezultati za sedam dana su pokazali da postoji razlika između konvencionalno hlađenih malina ili u vakuumu te skladištenih pri različitim temperaturama i u različitim uvjetima. Antioksidacijski kapacitet je kontinuirano padao kroz sedam dana prilikom skladištenja pri 1ęC dok pri 5 i 10ęC u većini uzoraka dolazi prvo do porasta, a zatim sniženja. U vakuum hlađenim plodovima sedmog dana uočene su vrlo male razlike antioksidacijskog kapaciteta neovisno o temperaturi skladištenja i atmosferi u pakiranjima. U konvencionalno hlađenim malinama uočen je veći utjecaj i temperature skladištenja i atmosfere u pakiranju s tim da su niže temperature imale negativan učinak, a modificirana atmosfera pozitivan. U nezapakiranim konvencionalno hlađenim plodovima neovisno o temperaturi skladištenja određene su najmanje vrijednosti antioksidcijskog kapaciteta.

6. ZAKLJUČAK

Prema izmjerenim podacima za antioksidacijski kapacitet plodova maline koji su hlaĽeni razliļitim metodama prije pakiranja u razliļitim uvjetima i skladiģteni kroz sedam dana pri tri temperature moģe se zakljuļiti:

- Vrijednosti antioksidacijskog kapaciteta bile su od 427,931 ɛmol/100g (1.dan skladiģtenja pri 1°C-nezapakirane maline) do 357,860 ɛmol/100g (3 dan skladiģtenja pri 10°C-nezapakirane maline).
- Najslabija saļuvanost antioksidacijskog kapaciteta sedmog dana odreĽena je u nezapakiranim plodovima neovisno o temperaturi skladiģtenja.
- Najbolja saļuvanost antioksidacijskog kapaciteta sedmog dana skladiģtenja je pri 10°C za konvencionalno hlaĽenje u uvjetima modificirana atmosfere (408,920 µmol/100g),a pribliģne vrijednosti odreĽene su i vakuum hlaĽenim plodovima i to pakiranim u atmosferi zraka i skladiģtenim pri 1 i 5ęC (407,625 i 407,564 µmol/100g), te pakiranim u MA i skladiģtenim pri 1 ęC (407,648µmol/100g).
- U konvencionalno hlaĽenim malinama viģa temperatura skladiģtenja i modificirana atmosfera imaju pozitivan utjecaj na antioksidacijski kapacitet, dok u vakuum hlaĽenim plodovina nije uoļen veĺi utjecaj ni temperature niti atmosfere skladiģtenja.

7. LITERATURA

1. Bobinaitā R., Viģkelis P. Venskutonis, P. R. 2012. Variation of total phenolics, anthocyanins, ellagic acid and radical scavenging capacity in various raspberry (Rubus spp.) cultivars, Food Chem. **132**,1495-1501.
2. Castrejón A., Eichholz I., Rohn S., Kroh L. W., Huyskens-Keil S. 2008. Phenolic profile and antioxidant activity of highbush blueberry (Vaccinium corymbosum L.) during fruit maturation and ripening, Food Chem. **109**, 564-572.
3. FAOSTAT (2015.) Food and Agriculture Organization of the United Nations, Statistics division< http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E>Pristupljeno 27,07,2015
4. Gaziano, J.M., Manson, J.E., Buring, J.E., Henneksen, C.H. (1992) Dietary antioxidants and cardiovascular disease, *Ann. New York Acad Sci*. **669**, 249-259.
5. Gey, K.F., Puska, P., Jordan, P. and Moser, U.K. (1991) Inverse correlation between plasma Vitamin E and mortality from ischemic-heart-disease in cross cultural epidemiology. *Am. J. Clin. Nutr.* **53**, 326ï 334.
6. Giovanelli G., Buratti S. 2009. Comparison of polyphenolic composition and antioxidant activity of wild Italian blueberries and some cultivated varieties, Food Chem. **112,** 903908.
7. Haffner, K.; Rosenfeld, H.J., Skrede, G., Wang, L. (2002). Quality of red raspberry Rubus idaeus L. cultivars after storage in controlled and normal atmospheres. Postharvest Biology and Technology, Vol.24, pp. 279-289, ISSN 0925-5214.
8. Jakobek L. i su., Antioksidacijska aktivnost polifenola iz borovnice i jagode, Pomologia Croatica Vol.14-2008.,br 1
9. Kalt W, Forney CF, Martin A, Prior RL. (1999) Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics, and anthocyanins after fresh storage of small fruits. *J. Agric. Food. Chem.***47**,4638-44. DOI: 10.1021/jf990266t
10. LovriĺĆ, T. (2003.): Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inģenjerstva, Hinus, Zagreb
11. Manganaris G. A., Goulas V., Vicente A. R. and Terry L.A. (2014) Berry antioxidants: small fruits providing large benefits, *J. Agric. Food. Chem*, **94**,825ï 833
12. McGhie TK, Walton MC.(2007) The bioavailability and absorption of anthocyanins: towards a better understanding., Mol. Nutr. Food. Res.**51**,702-13.

13. Mölder, Moor, Tõnutare and Põldma (2010) Postharvest quality of óGlen ampleô raspberry as affected by storage temperature and modified atmosphere packaging., J. Fruit Ornam. Plant Res. **19**, 145-153
14. Moor, U., et al. "The effect of modified atmosphere storage on the postharvest quality of the raspberry óPolkaô." *ISSN 1406-894X* 12.3 (2009): 745-752.
15. Mullen W, Stewart , A. J., Lean E. J. (2002) Effect of Freezing and Storage on the Phenolics, Ellagitannins, Flavonoids, and Antioxidant Capacity of Red Raspberries, *J. Agric. Food Chem.* **50**, 5197ï 5201; DOI: 10.1021/jf020141f
16. Pandey K. B. and Rizvi S. I., ñPlant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease,ò Oxidative Medicine and Cellular Longevity, **2**, 270ï 278, 2009.
17. Pantelidis, G.E.; Vasilakakis, M., Manganaris, G.A. and Diamantidis,Gr. (2007). Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries and Cornelian cherries. Food Chem. **102**, 777-783, ISSN 0308-8146
18. Percival M., Antioxidants; 1996 Advanced Nutrition Publications, Inc., Clinical Nutrition Insights, 1998
19. Prakash, A., Rigelhof, F. and MIller, E. ñAntioxidant Activity. Available from World Wide Webò: http://www.medlabs.com/downloads/antiox_acti_.pdf. 2011.
20. R. Bobinaitā, P. Viġkelis , A. Ġarkinas & P.R. Venskutonis (2013) Phytochemical composition, antioxidant and antimicrobial properties of raspberry fruit, pulp, and marc extracts, CyTA ï J. Food Sci. **11**, 334-342, DOI: 10.1080/19476337.2013.766265
21. Stiles, Edmund W. 1980. Patterns of fruit presentation and seed dispersal in bird-disseminated woody plants in the Eastern deciduous forest. American Naturalist. **116**, 670-688.
22. USDA (2015.) United States Department of Agriculture ï Natural Resources Conservation Service, <http://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/2419> Pristupljeno 27.07.2015
23. Volļ eviĺ B., Jagoda, malina, kupina, Bjelovar: Neron, 2005
24. Zagory K., Kader A., Kerbel A., C.Y. Wang.;Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables., Critical Reviews in J. Food. Sci. Volume 28, Issue 1, 1989., DOI: 10.1080/10408398909527490
25. Zagory K., Kader A., Modified atmosphere packaging of fresh produce, Food Technology **42**: 70-74 & 76-77, Instute of Food Technologists 1988

26. Ziegler, R.G. (1991) Vegetables, fruits and carotenoids and the risk of cancer. *Am. J. Clin. Nutr.* **53**, 251ï 259.