Utjecaj različitih šećera na temperaturu staklastog prijelaza osmotski dehidratirane kore naranče

Bušnja, Monika

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:941293

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Monika Bušnja

UTJECAJ RAZLIČITIH ŠEĆERA NA TEMPERATURU STAKLASTOG PRIJELAZA OSMOTSKI DEHIDRATIRANE KORE NARANČE

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan, 2015.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za tehnologiju voća i povrća
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje:	Biotehničke znanosti
Znanstveno polje:	Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet:	Tehnologija prerade sirovina biljnog podrijetla II
Tema rada	je prihvaćena na X redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2014./2015. održanoj 14.07.2015.
Mentor:	izv. prof. dr. sc. Nela Nedić Tiban

Utjecaj različitih šećera na temperaturu staklastog prijelaza osmotski dehidratirane kore naranče

Monika Bušnja, 219-DI

Sažetak: Osmotska dehidratacija, osobito uz prethodnu obradu ultrazvukom značajno utječe na termofizička svojstva, fazne prijelaze i stanje vode u hrani. Pomoću diferencijalne motridbene kalorimetrije (DSC) mogu se dobiti osnovne informacije o faznim prijelazima kao što je staklasti prijelaz, koji pojašnjava pojam stabilnosti hrane tijekom procesiranja i skladištenja. Cilj rada bio je istražiti utjecaj različitih šećera (fruktoze, saharoze) i njihovih kombinacija s trehalozom (45% F + 10% T i 45% F + 20% T; 45% S + 10% T i 45% S + 20% T) te narančinog sirupa (65% NS) na temperaturu staklastog prijelaza osmotski dehidratirane i liofilizirane kore naranče. Također je praćen njihov utjecaj na boju (albeda i flaveda) i teksturu kore naranče. Obrada je provedena u uvjetima atmosferskog tlaka uz miješanje (OD), vakuuma (PVOD) i vakuuma s primjenom ultrazvuka (UZPVOD). Utjecaj trehaloze na porast T_g bio je najveći (oko 15 °C) na primjeru obrada sa kombinacijama saharoze i trehaloze. Povećanje koncentracija šećera imalo je značajan utjecaj na indeks učinkovitosti procesa osmotske dehidratacije (DEI). Pad L* vrijednosti kod svih obrada bio je veći u više poroznom albedu. Ultrazvučna pulsirajuća vakuum obrada (UZPVOD) je značajnije utjecala na omekšavanje teksture od osmotske dehidratacije pri atmosferskom tlaku (OD) i pulsirajuće vakuum obrade (PVOD).

Ključne riječi:	Osmotska dehidratacija, vakuum, ultrazvuk, staklasti prijelaz, DSC, kora naranče
Rad sadrži:	64 stranice
	22 slike
	11 tablica
	38 literaturnih referenci
Jezik izvornika:	hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

1.	izv. prof. dr. sc. Mirela Kopjar	predsjednik
2.	izv. prof. dr. sc. Nela Nedić Tiban	član-mentor
3.	doc. dr. sc. Anita Pichler	član
4.	izv. prof. dr. sc. Jurislav Babić	zamjena člana
Datum obrane:	28. rujan 2015.	

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of food technology
Subdepartment of fruit and vegetable technology
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Food Engineering

Scientific area:	Biotechnical Sciences
Scientific field:	Food Technology
Course title:	Technology of Plant- Basid Raw materials II
Thesis subject	was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. X held on July 14, 2015.
Mentor:	*Nela Nedić Tiban,* PhD associate prof.

INFLUENCE OF DIFFERENT SUGARS ON THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF OSMOTIC DEHYDRATED ORANGE PEEL

Monika Bušnja, 219-DI

Summary: Osmotic dehydration, especially with pre-treatment ultrasound significantly affects the thermo-physical properties, phase transitions and the state of water in foods. Using differential scanning calorimetry (DSC) can be obtained by the basic information of phase transitions such as the glass transition, which illustrates the concept of the stability of the food during processing and storage. The aim of this study was to investigate the effect of different sugars (fructose, sucrose) and their combination with trehalose (45% F + T 10% and 45% F + 20% T, 45% S + 10% T and 45% S + 20% T) and orange syrup (65% DC) on the glass transition temperature osmotically dehydrated and freeze-dried orange peel. It is also accompanied by their effect on the color (albedo and flavedo) and texture of orange peel. Treatment is carried out under atmospheric pressure with stirring (AT), a vacuum (PVOD) and with vacuum application of ultrasound (UZPVOD). Effect of trehalose on the increase was highest Tg (about 15 ° C) for example by treatment with a combination of sucrose and trehalose. Increasing the concentration of sugar had a significant impact on the index of efficiency of the process of osmotic dehydration (DEI). Decline of L * values in all treatment was higher in the more porous albedo. Ultrasound pulsed vacuum processing (UZPVOD) has materially affected on the softening texture of osmotic dehydration at atmospheric pressure (OD) and pulsed vacuum processing (PVOD).

Key words:	Osmotic dehydration, vacuum, ultrasound, glass transition, DSC, orange peel
Thesis contains:	64 pages
	22 figures
	11 tables
	38 references
Original in:	Croatian

Defense committee:

1.	Mirela Kopjar, PhD, associate prof.	chair person
2.	Nela Nedić Tiban, PhD, associate prof.	supervisor
3.	Anita Pichler, PhD, assistant prof.	member
4.	Jurislav Babić, PhD, associate prof.	stand-in

Defense date: September 28, 2015.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Neli Nedić Tiban na odabranoj temi, na velikoj pomoći, susretljivosti i savjetima tijekom izrade diplomskog rada.

I veliko HVALA mojim bližnjima na velikoj potpori i razumijevanju tijekom svih ovih godina.

Sadržaj

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. NARANČA 4

2.1.1. Kora naranče 5

2.1.2. Kemijski sastav 6

2.2. TEKSTURA 7

2.3. ŠEĆERI 9

2.3.1. Fruktoza 9

2.3.2. Saharoza 9

2.3.3. Trehaloza 10

2.4. OSMOTSKA DEHIDRATACIJA 12

2.5. ULTRAZVUK 16

2.6. VAKUUM IMPREGNACIJA 18

2.7. LIOFILIZACIJA 19

2.8. DIFERENCIJALNA MOTRIDBENA KALORIMETRIJA (DSC) 23

2.8.1. Staklasti prijelaz 26

2.8.2. Određivanje temperature staklastog prijelaza 28

3. EKSPERIMENTALNI DIO 33

3.1. ZADATAK 34

3.2. MATERIJAL I METODE 34

3.2.1. Mjerenje parametara teksture 36

3.2.2. Postupak liofilizacije 37

3.2.3. Mjerenje boje 38

3.2.4. Termička analiza 40

4. REZULTATI I RASPRAVA 43

4.1. IZRAČUN PARAMETARA OSMOTSKE DEHIDRATACIJE 44

4.2. REZULTATI MJERENJA BOJE 48

4.3. REZULTATI MJERENJA PARAMETARA TEKSTURE 52

4.4. REZULTATI TERMIČKE ANALIZE 56

5. ZAKLJUČCI 59

6. LITERATURA 61

Popis oznaka, kratica i simbola

u - masa suhe tvari (g)

u_0 - početna masa suhe tvari (g)

w – masa (g)

w_0 – početna masa (g)

X – sadržaj vode

X_0 – početni sadržaj vode

WL – gubitak vode

SG- porast suhe tvari

WR- smanjenje mase

NMC- normaliziran sadržaj vode

NSC- normaliziran sadržaj suhe tvar

DEI- indeks učinkovitosti osmotske dehidratacije

a_w- aktivitet vode

DMK- diferencijalna motridbena kalorimetrija

DTA- diferencijalna toplinska analiza

T_g- staklasti prijelaz

T_m- endotermni pik taljenja

Cp- specifični toplinski kapacitet

H- entalpija

V- volumen

OD- osmotska dehidratacija

PVOD- pulsirajuća vakuum osmotska dehidratacija

UZ PVOD - ultrazvučna pulsirajuća vakuum osmotska dehidratacija

1. UVOD

Naranča je suptropska biljka iz porodice *Rutaceae.* Plod je ukusan i sočan, ovalnog oblika. Sadrži obilje vitamina C, minerala kalcija i kalija, te folnu kiselinu, flavonoide i karotenoide. Značajan antioksidativni potencijal imaju kora i sjemenke naranče. Visoki sadržaja pektina u kori naranče je zaslužan za kontrolu glikemijskog indeksa, sniženja kolesterola, prevenciju karcinoma, te održanje ravnoteže mineralnih tvari u ljudskom organizmu.

Uz poznate načine iskorištenja kore naranče kao što su proizvodnja pektina i citrus baza, dobivanje aromatičnih tvari i eteričnih ulja, prerada u kandirano voće, potencijalni otpad bi se mogao vrlo jednostavno iskoristit i preraditi u proizvode koji će biti prisutniji u različitim granama prehrambene industrije (pekarstvo, konditorska i mliječna industrija, i dr.) Kora naranče kao stabilan proizvod povećane slatkoće i poboljšanih organoleptičkih, ali i značajnih nutritivnih i zdravstveno korisnih svojstava ima potencijal razvoja u proizvode od voća koji će biti dostupniji potrošačima i značajno „skratiti“ proces proizvodnje (minimalno procesiranih, smrznuti i dehidratirani proizvodi, želirani osmotski dehidratirani proizvodi, i dr.).

Primjena osmotske dehidratacije značajno poboljšava kvalitetu smrznute ili dehidratirane hrane. Iz literature je poznato da osmotska dehidratacija, osobito uz prethodnu obradu ultrazvukom značajno utječe na termofizička svojstva i stanje vode u hrani. Zahvaljujući primjeni diferencijalne motridbene kalorimetrije (DSC) mogu se dobiti osnovne informacije o faznim prijelazima kao što je staklasti prijelaz, koji pojašnjava pojam stabilnosti hrane tijekom procesiranja i skladištenja.

Cilj rada bio je istražiti utjecaj različitih šećera i njihovih kombinacija (saharoze, fruktoze, trehaloze) na temperaturu staklastog prijelaza osmotski dehidratirane i liofilizirane kore naranče u uvjetima atmosferskog tlaka, odnosno vakuuma sa/bez primjene ultrazvuka. Također je praćen njihov utjecaj na boju i teksturu (čvrstoću) kore naranče.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. NARANČA

Naranča pripada porodici *Rutaceae,* rodu *Citrus.* Suptropska je biljka koja se uzgaja u krajevima s toplom klimom poput koja je karakteristična za Sredozemlje, Južnu Afriku, zapad SAD (Kalifornija), i dr.. Naranča je zimzeleno drvo s mirisnim bijelim cvjetovima i okruglim, ukusnim i sočnim plodovima sa žućkastom i crvenkastom korom koja štiti u unutrašnjost ploda te kašastim sadržajem podjeljenim u kriške koji može i ne mora sadržavati sjemenke ovisno o sorti. Stablo naranče je visoko od 6 do 12 m, a listovi su ovalni, tamnozelene boje, veličine 4 – 10 cm sa karakterističnim mirisom. Jedno stablo u povoljnim uvjetima može roditi i do 1000 plodova, a najčešće daje 500 plodova godišnje. Plodovi rastu od studenog do svibnja te se ovo citrusno voće svrstava u najplodnije voće poslije grožđa i banana. (Hogson, 1967.)

Različite vrste roda *Citrus*, prvenstveno limuni (*Citrus limon (L.) Burm*. f.), gorka (*Citrus aurantium L.*) i slatka (*Citrus sinensis (L.)* Osbeck) naranča te četruni (*Citrus medica L.*), uzgajaju se uzduž jadranske obale još od srednjeg vijeka.

Postoji više sorata naranči koje se razlikuju po svojoj boji, veličini i kakvoći (Kimball, 1999.).

Od naranče se koriste plod, cvijet, list i kora. Plod naranče se upotrebljava svjež, kao desert, dodatak voćnim salatama, te kao sok. Naranča se koristi i za proizvodnju ulja za kondicioniranje drvenog namještaja, u proizvodnji parfema i dr. (Mesaroš-Kanjski, 2002.).

Ljekovitost naranče

Ljekovitost narančinog ploda je mnogostruka. Koncentracija antioksidanasa je među najvećima u biljnom svijetu. Sadrži obilje vitamina C, minerala, folnu kiselinu, kao i brojne flavonoide sa širokim spektrom djelovanja te karotenoide. Bogatim vitaminskim sadržajem naranča održava pravilne metaboličke procese. Osim toga, naranča povećava apsorpciju svih minerala iz hrane. Preporučuje se u prevenciji anemije jer pospješuje apsorpciju željeza. Minerali koji se nalaze u visokom postotku u naranči. Magnezij i kalij, igraju važnu ulogu u funkcioniranju našeg krvožilnog sustava, dok je kalcij zadužen za zdravlje kostiju i zuba. Tradicionalno se naranča preporučuje za poboljšanje probave. Kako potiče rad limfnog sustava, pospješuje i obrambeni sustav organizma. Dokazano je da hesperidin**,** antioksidans prisutan u narančinom soku, poboljšava funkcije krvnih žila te smanjuje rizik od razvoja

srčanih i krvožilnih bolesti. Djeluje na povišeni tlak, povišen nivo kolesterola te ima jak protuupalni efekt. Naranča djeluje kao unutarnji antiseptik. Neki sastojci iz narančine kore uništavaju bakterije i gljivice (web 1).

2.1.1. Kora naranče

Voće citrusa se često obrađuje u sok, smrznute koncentrate, pektin, kandiranu koru, sjemeno ulje i kašu. Sok iz kore naranče se upotrebljava kao previrući ugljikohidrat za proizvodnju hrane za kvasce, industrijski alkohol, ocat, mliječnu kiselinu. Kora naranče se koristi se u procesima proizvodnje citrus proizvoda. Kora ima svojstva prirodnog i zdravog, čemu pridonose komponente kao pektin, flavonoidi, karotenoidi. Među zdravim prednostima, efekt pektina je u kontroli glikemijskog indeksa, koncentracije kolesterola, prevenciji karcinoma, kontroli ravnoteže mineralnih tvari. Kora naranče sastoji se od dva dijela: albedo, koji je unutarnji spužvasti, bijeli dio, i flavedo ili vanjski obojeni dio. Albedo je glavni izvor pektina, a sastoji se od velikih parenhimskih stanica s vrlo poroznom strukturom. Flavedo sadrži karotenoide i esencijalna ulja, od kojih najveći sadržaj pripada limonenu (Chafer i sur., 2001.).

2.1.2. Kemijski sastav

Tablica 1. Kemijski sastav naranče (Bampidis i Robinson, 2006.)

Sadržaj naranče	Narančina kora (svježa)	Narančina kora (silaža)		Pulpa naranče (silaža)	Osušena pulpa naranče
n	2	1	1	7	5
DM[b] (g/kg)	233 ± 16,6	193	154	192 ± 3,5	902 ± 10,1
OM (g/kg DM)	975	954	-	965 ± 1,4	909 ± 3,0
CP (g/kg DM)	58 ± 7,3	81	109	64 ± 4,6	72 ± 2,1
Sirove masti (g/kg)	-	-	-	40 ± 5,7	30 ± 9,6
Lignini (g/kg DM)	-	-	-	13 ± 1,1	5 ± 2,0
Ph	3,64	3,10	3,50	3,70	-
Mlječne kiseline (g/kg)	23,0	83,6	21,9	1,1	-
Octena kiselina (g/kg)	20,0	64,3	29,8	3,3	-
Propinoska kiselina (g/kg)	0,3	3,3	2,9	1,1	-
Izomaslačna kiselina (g/kg)	0,6	3,6	-	-	-
Maslačna kiselina (g/kg)	-	1,3	0,5	0,2	-

*DM- suhe tvari; OM- organska tvar; CP- sirove bjelančevine

Pigmenti su prirodne tvari koje se nalaze u stanicama i tkivima biljaka i životinja (Potter, 1978.). Obojenje može biti rezultat prisustva organskih pigmenata u tkivima ili optičkih efekata zraka svijetlosti (Peterson i Johnson, 1978.).

Pigmenti odgovorni za boju agruma su klorofil (zelena), karotenoidi (žuta, narančasta), te skupina flavonoidnih pigmenata. Tijekom rasta, zrenja i dozrijevanja prevladava klorofil. Zbog prisutnosti klorofila, nezreli plodovi su sposobni za fotosintezu. Klorofil u agrumima se sastoji od dva pigmenta, klorofila a i klorofila b, u omjeru 2:1, koja je u pratnji istovremenim gubitkom klorofila.

Prevladavajući flavonoidi u agrumima su hespiridin, naringin i neohespiridin. Općenito, koncentracija flavonoida smanjuje se dozrijevanjem plodova. Hesperidin je najprisutniji flavonoid naranče. Hesperidin se sastoji od ramnoze i glukoze, zbog čega nema gorak okus. Hesperidin se može naći u membrani u obliku bijele točke / kristali u zamrznutim narančama i u obliku bijelih mrlja u smrznutom koncentriranom soku od naranče. Maksimalna

koncentracija hesperidina može biti početkom sezone voća, u plodovima koji imaju promjer oko 2,5-5 cm (Ladaniya, 2008.).

Razvijanje pigmenta i boje uglavnom ovisi o vremenskim uvjetima i sorti citrusa. U toplim i vlažnim područjima obilje je crvenih antocijana, dok je u suhim područjima intenzitet boje manji. Koncentracija antocijana povećava se u voću što je ono zrelije (Ladaniya, 2008.).

Karotenoidni pigmenti daju voću i povrću žuto, narančasto, crveno i žuto-crveno obojenje. Nalaze se najviše u kori citrusa, u kromoplastima u vidu lipoproteinskog kompleksa vezane na masti. Ovi spojevi ne sudjeluju u fotosintezi, ali pomažu prijenosu energije na klorofile. Karotenoidi dolaze kao prateći pigmenti u plodovima ili nekim drugim vegetativnim organima koji su poradi većeg prisustva klorofila obojeni zeleno ili zbog prisutnosti antocijana crveno ili ljubičasto. Po kemijskom sastavu su tetraterpeni čija je osnovna izgradbena jedinica izopren. Karotenoidni pigmenti se dijele na karotene i ksantofile. Ksantofili su karotenoidi koji u svojoj molekuli sadrže hidroksilnu grupu, pa se mogu smatrati i hidroksiderivati beta-karotena. Najpoznatiji karotenoidi su α-, β- i γ- karoten te likopen (Katalinić,2006.). β-karoten je nutritivno važan zbog vitaminske aktivnosti. Ukupni sadržaj karotenoida, klorofila i likopena uvelike varira u različitim vrstama agruma. Sa zrenjem, karotenoidi se povećavaju u kori i pulpi. Kora naranče je područje značajne koncentracije karotenoida jer 50-75% ukupnih karotenoida naranče postoji u kori naranče. Postoji nekoliko čimbenika koji reguliraju stvaranje karotenoida tijekom dozrijevanja agruma. Sinteza ksantofila (svijetlo narančasta) potiče dnevna niska temperatura (20 °C), i hladne noći (7 °C), s temperaturom tla oko 12 °C (Ladaniya, 2008.).

2.2. TEKSTURA

Tekstura utječe na procesiranje, rukovanje s proizvodom, na trajnost, te na prihvatljivost proizvoda od strane potrošača. Neke od definicija teksture su (Bourne, 2002.):

· Tekstura se sastoji od svojstava koja proizlaze iz strukturalnih elemenata hrane i načina na koji ih mi percipiramo pomoću osjetila.

· Tekstura se može definirati kao senzorska manifestacija strukture hrane i način na koji ta struktura reagira s primijenjenim silama.

· Tekstura je svojstvo koje je rezultat kombinacije fizikalnih svojstava, a percipira se osjetilom dodira, vida i sluha. Fizikalna svojstva mogu uključivati veličinu, oblik, broj, prirodu i konformaciju strukturalnih elemenata.

· Tekstura predstavlja percepciju koja sadrži ocjenu fizikalnih svojstava hrane na osnovi dodira ili osjećaja mišića u usnoj šupljini, s time da se osjećaj za temperaturu i bol izuzimaju iz te definicije.

· Tekstura je način na koji su različiti sastojci i strukturalni elementi ujedinjeni u mikro i makrostrukturu i vanjska manifestacija te strukture u obliku tečenja i deformacija.

· Tekstura je svojstvo koje je rezultat kombinacije fizikalnih svojstava koja se percipiraju osjetilima dodira (uključujući usta, vid i sluh). Svojstva uključuju veličinu, oblik, broj, prirodu i konformaciju strukturalnih elemenata.

· Tekstura je ljudska fiziološko-psihološka percepcija brojnih reoloških i drugih svojstava hrane i njihova interakcija.

· Tekstura je jedno od tri osnovnih senzorskih svojstava hrane koje se u potpunosti odnosi na osjetilo dodira te se stoga može objektivno mjeriti mehaničkim sredstvima u fundamentalnim jedinicama, mase ili sile.

Mnogi procesi u prehrambenoj industriji su usmjereni ka promjeni teksturalnih svojstava hrane. Općenito se može reći da su usmjereni ka slabljenju strukture kako bi se hrana lakše probavila. Procesi koji su potrebni da bi se postigla željena struktura hrane mogu biti vrlo skupi. Većina procesa je namjerno dizajnirana da se modificiraju teksturalna svojstva, ali ima i primjera gdje su promjene teksturalnih svojstava popratni rezultat procesiranja. Te promjene teksture su obično nepoželjne. Dobar primjer toga su jako omekšavanje i degradacija teksture prilikom konzerviranja, zamrzavanja ili radijacije kao procesa konzerviranja voća i povrća. Hrana se može podijeliti u dvije kategorije ovisno o lakoći kontroliranja teksture, a to su prirodna hrana kojoj originalna struktura ostaje netaknuta i formulirana hrana koja se dobiva iz niza sastojaka kako bi se dobio prehrambeni proizvod koji se ne može naći u prirodi (Kopjar, 2007.).

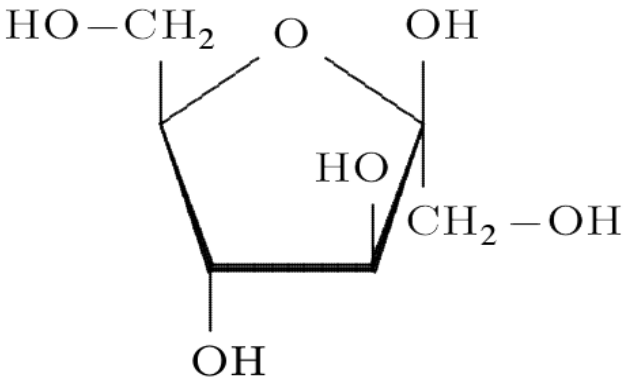
2.3. Šećeri

2.3.1. Fruktoza

Fruktoza je prisutna u mnogim vrstama voća. Nalazi se u medu i u invertnom šećeru i sprječava njihovu kristalizaciju. Oko 1,3 do 1,7 puta je slađa od saharoze, a komercijalno se najviše proizvodi izomerizacijom glukoznog sirupa koji se dobiva hidrolizom škroba (Van der Maarel i sur., 2002.).

Fruktoza je keto-heksoza i ubraja se u jednostavne šećere. U usporedbi sa glukozom i saharozom više je higroskopna i lakše topljiva. Zbog cijene, slatkoće i funkcionalnih svojstava koja pozitivno utječu na aromu i stabilnost proizvoda fruktoza se sve više upotrebljava u proizvodnji prehrambenih proizvoda, naročito napitaka. Pored zaslađivača, fruktoza ima ulogu konzervansa u različitim voćnim proizvodima.

U ljudskom organizmu resorpcija fruktoze i transport do stanice ne ovisi o inzulinu te se stoga može koristiti u proizvodnji hrane za dijabetičare (Pichler, 2012.).



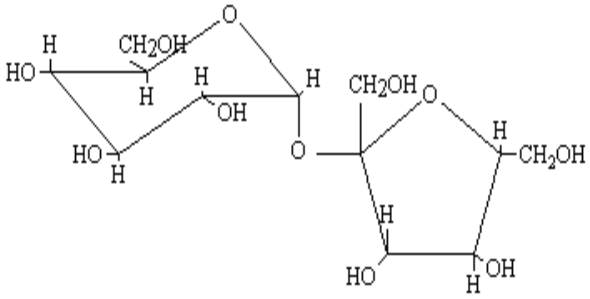
Slika 1 Strukturni prikaz molekule β-D-fruktoze

2.3.2. Saharoza

Saharoza je disaharid široko rasprostranjen u biljnom svijetu. Nalazi se u staničnom soku mnogih biljaka, a tehnički se uglavnom proizvodi iz šećerne repe i šećerne trske. Konzumni šećer, odnosno kristalna saharoza je najvažnije sladilo u ljudskoj prehrani. Ima vrlo visoku energetsku vrijednost (1650 J/100 g), a uz masti je jedan od najjeftinijih izvora energije. Saharoza je nereducirajući šećer, sastoji se od α-D-glukoze i β-D-fruktoze (**Slika 2**) povezanih

glikozidnom vezom. Kristalizira u monoklinskom sustavu i daje hemimorfne kristale. Kristal saharoze je vrlo složen i predstavlja kombinaciju šest kristalografskih oblika.

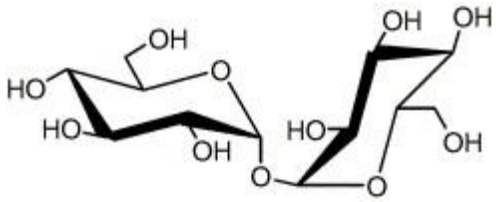
Saharoza je prije svega sladilo, zatim i sredstvo za konzerviranje brojnih prehrambenih proizvoda, a podjednako se upotrebljava u prehrambenoj industriji i kućanstvima. Dobro je topljiva u vodi, ima ugodan sladak okus, a u organizmu se potpuno i brzo resorbira (Pichler, 2011.).



Slika 2 Strukturni prikaz molekule saharoze

2.3.3. Trehaloza

Trehaloza ili α, α-trehaloza je disaharid koji se sastoji od dvije molekule D-glukoze vezane α-1,1-glikozidnom vezom.



Slika 3 Strukturni prikaz molekule trehaloze

Budući da je reducirajući kraj glikozidnog ostatka vezan sa drugim, trehaloza je nereducirajući šećer koji se ne hidrolizira lako djelovanjem kiselina, te se glikozidna veza ne može cijepati pod utjecajem α-glukozidaze. Molekulska formula je $C_{12}H_{22}O_{11}$, a molekulska masa 342,21. Pročišćena se obično nalazi u obliku dihidrata ($C_{12}H_{22}O_{11}$ x $2H_2O$) i predstavlja tipični komercijalni proizvod. Fizikalna svojstva koja čine trehalozu jedinstvenom su visoki stupanj optičke rotacije ([α]D2 + 178°) i njezino ponašanje tijekom taljenja. Trehaloza se počinje taliti pri 97 °C. Dodatna toplina uklanja vodu kristalizacije sve dok se materijal ponovno ne skrutne pri 130 °C, te se zatim anhidrat trehaloze tali pri 230 °C. Kombinacija

molekulske strukture i fizikalno-kemijskih svojstava rezultira vrlo stabilnim disaharidom. Pregledom utjecaja trehaloze u živim sustavima dobije se uvid u moguće pozitivno djelovanje trehaloze na svojstva prehrambenih i farmaceutskih proizvoda. Osim zaštitne uloge, trehaloza ima i druga pozitivna svojstva koja proizlaze iz prirode stabilne veze. Jedno od tih svojstava je niska higroskopičnost. Sadržaj vode trehaloza dihidrata je konstantan (9,54%) sve do relativne vlažnosti do 92%. Trehaloza ima topljivost i osmotski profil sličan maltozi. U usporedbi s drugim šećerima, trehaloza je stabilnija pri širokom rasponu pH vrijednosti (3,5 – 10) i temperature. Trehaloza ima slatkoću oko 40 – 45% slatkoće saharoze. Zbog te slatkoće, koristi se u prehrambenoj industriji kao zaslađivač (Zhou i sur., 2006.).

Mehanizam djelovanja

Mehanizam stabilizacije trehalozom tijekom zamrzavanja-odmrzavanja, zagrijavanja-hlađenja i/ili dehidratacije-rehidratacije je vjerojatno povezan s njezinom molekulskom konformacijom. Otopine trehaloze i saharoze su upotrijebljene za liofilizaciju dviju različitih vrsta bakterija. Oba šećera su pomogla pri održavanju bakterija nakon rehidratacije, ali je djelovanje trehaloze bilo 15% učinkovitije. Izlaganjem uzoraka svijetlu i zraku utvrđeno je da trehaloza ima značajniji utjecaj za razliku od saharoze. Autori su ovaj zaštitni efekt pripisali stabilizaciji proteina i lipida membrana (Leslie i sur., 1995.). Postoje tri mehanizma pomoću kojih se objašnjava zaštitni učinak trehaloze: zamjena vode, staklasti prijelaz i kemijska stabilnost. Ova tri mehanizma se međusobno ne isključuju, već vjerojatna njihova kombinacija doprinosi stabilizirajućem efektu trehaloze. Teorijom zamjene vode se predlaže da se sve biološke makromolekule stabiliziraju pomoću vode tako što dolazi do stvaranja vodikove veze između vode i tih makromolekula. Čini se da trehaloza ima veću fleksibilnost glikozidne veze između dvije glukoze u usporedbi s ostalim disaharidima. To svojstvo omogućava trehalozi konformaciju s polarnim grupama makromolekula (Colacco i Roser, 1995.). Teorija staklastog prijelaza predlaže da se šećeri u otopini transformiraju u/ili zadržavaju staklasto stanje umjesto kristaličnog. Trehaloza je jedinstvena u tome jer prelazi u nehigroskopno staklasto stanje stabilno pri visokim temperaturama (Crowe i Crowe, 2000.). To svojstvo omogućava da taj oblik trehaloze ostaje netaknuto kroz široki raspon ekstremnih uvjeta za razliku od drugih šećera. Takva staklasta formacija može zadržavati biomolekule u obliku koji im omogućava povratak u njihovu prvobitnu strukturu (Crowe i Crowe, 2000.). Iako su objavljeni razni intervali staklastog prijelaza trehaloze, temperatura staklastog

prijelaza trehaloze je viša nego kod ostalih šećera (Green i Angel, 1989.). U istraživanjima se predlaže da su i vezanje vodikovom vezom proteina ili drugih biomolekula i trehaloze, i stvaranje staklastog stanja neophodni za zaštitu od oštećenja tijekom dehidracije (Crowe i sur., 1988.). Ova su istraživanja pokazala da sama trehaloza ima stabilizirajući učinak, ali postoje i istraživanja koja pokazuju da i dodatak drugih tvari ima stabilizirajući efekt (Mazzobre i sur., 1999.). Trehaloza je jedan od kemijskih najstabilnijih šećera. Većina ugljikohidrata može sudjelovati u ireverzibilnim interakcijama s proteinima i drugim biomolekulama. Te reakcije se koriste u prehrambenoj industriji kako bi se postigli poželjni efekti u prehrambenim proizvodima. Ipak, u biološkim sustavima te promjene mogu modificirati prirodnu strukturu molekula izazivajući gubitak funkcionalne aktivnosti (Richards i sur., 2002.).

2.4. OSMOTSKA DEHIDRATACIJA

Osnovni cilj pri postupku sušenja (dehidratacije) hrane je uklanjanje vode iz sirovine radi produženja roka trajanja namirnica ili smanjivanja vremenskog trajanja narednih tehnoloških operacija u postupku prerade i proizvodnje finalnog proizvoda. Operacije sušenja moraju biti precizno kontrolirane i optimirane da bi se postigao proizvod dobre kvalitete koji ima najviše očuvanih nutritivnih sastojaka uz očuvanje od mikrobiološke kontaminacije (Filipović, 2013.). Osmotska dehidratacija je pokazala potencijal za dobivanje prehrambenih proizvoda gdje se u samom procesu voda iz prehrambene sirovine uklanja pri nižim temperaturama i pri čemu dolazi do poboljšanja kvalitete finalnog proizvoda uslijed prirasta suhe tvari dehidratiranog proizvoda kao specifičnosti procesa osmotske dehidratacije. Postupak osmotske dehidratacije se sastoji od potapanja biološkog materijala, sa određenim sadržajem vode, u koncentrirane vodene otopine koje sadrže osmotske agense, pri čemu dolazi do prijenosa dijela mase vode iz materijala u osmotsku otopinu. Osmotska otopina ima visoki osmotski tlak i nisku vrijednost aktivnosti vode. Najčešće korišteni osmotski agensi su saharoza i natrij klorid (NaCl). Koriste se i drugi osmotski agensi, kao što su laktoza, maltodekstrin, etanol, glukoza, glicerin i kukuruzni sirup. Zbog senzorskih karakteristika sirovine i proizvoda, ponajviše okusa, otopine šećera koriste se za osmotsku dehidrataciju voća, dok se otopine soli koriste za dehidrataciju povrća i proizvoda životinjskog porijekla (Filipović, 2013.).

Jednostavnost procesa osmotske dehidratacije, uz male energetske zahtjeve i korištenje jednostavne i jeftine procesne opreme i uređaja pretpostavljaju ga za primjenu u velikim industrijskim pogonima za preradu sirovina biljnog i životinjskog materijala. Osnovne prednosti procesa osmotske dehidratacije u usporedbi sa uobičajnim procesima dehidratacije su:

- Očuvanje i/ili poboljšanje nutritivnih (sadržaj minerala, vitamina i sl.) i senzorskih karakteristika (boja, okus i tekstura) obrađenog materijala;
- Energetski je opravdan postupak – uklanjanje vode se odvija bez fazne promjene i proces se odvija na nižim temperaturama, u usporedbi sa konvektivnim sušenjem,što umanjuje troškove energenata;
- Ekološki je prihvatljiv postupak – ukoliko se pravilno upravlja zaostalom otopinom nema sporednih, niti otpadnih produkata nakon procesa (Moreno i sur., 2000.).

U istraživanjima (Chafer i sur., 2001), osmotska dehidratacija predstavlja dobar izbor za razvoj visoko kvalitetnog proizvoda kore naranče, uzimajući u obzir prednost u sastavu, povećanu slatkoću i poboljšanje senzorske prihvatljivosti, spriječava se gubitak minerala i vitamina.

Principi osmotske dehidratacije

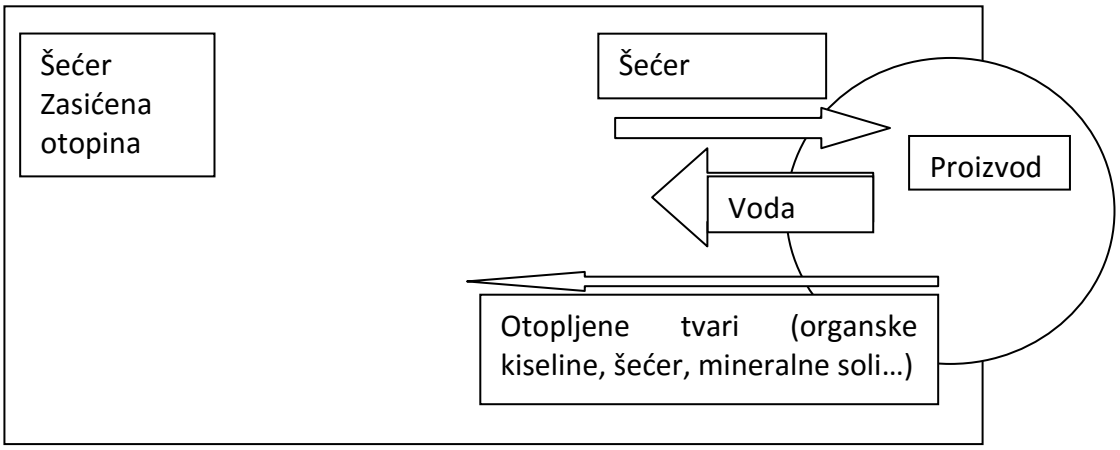
Dugo vremena je poznat mehanizam osmoze kao prirodnog fenomena uklanjanja vode iz biološkog materijala (Filipović, 2013.). Posljednjih godina povećano je zanimanje za ovaj proces. Osmotska dehidratacija je u stvari kombinacija dehidratiranog i impregnacijskog procesa, koji može minimalizirati negativne promjene sastavnih komponenti svježih namirnica. Ovaj proces može doprinjeti mogućnost modifikacije funkcionalnih karakteristika hrane, poboljšati ukupnu kvalitetu finalnih proizvoda, stvarajući atraktivne nove proizvode uz potencijalnu uštedu energije (Shi i Xue, 2009). Nakon potapanja svježe prehrambene sirovine koja ima visok sadržaj vode u hipertoničnu, osmotsku otopinu, pogonska sila za uklanjanje vode je gradijent koncentracije između otopine i unutar fluida. Ukoliko bi membrana bila savršeno polupropustljiva, otapalo iz osmotske otopine ne bi mogao proći kroz membranu unutar stanica biološkog materijala. U praksi, međutim, membrane stanica biološkog materijala nisu savršeno polupropustljive, uslijed njihove kompleksne strukture i

mogućih oštećenja tijekom procesa. Stoga, proces osmotske dehidratacije je multikomponentni prijenos materijala u dva suprotna smjera između stanice i osmotske otopine i obrnuto. Plin koji ispunjava međustanični prostor, također izlazi iz sirovine u osmotsku otopinu (Filipović, 2013.). Tijekom procesa osmotske dehidratacije stanične membrane djeluju kao polupropustljive membrane koje omogućavaju prolaz malih molekula, kao što je molekula vode, a onemogućavaju prolaz velikih molekula, kao što je šećer. Voda nastavlja prolaz kroz staničnu membranu sve do uspostavljanja dinamičke ravnoteže koncentracija molekula vode sa obje strane membrane. Razlika u kemijskom potencijalu vode i otopina u sistemu sirovina – osmotska otopina rezultira u protoku više komponenti iz sirovine i osmotske otopine. Gradijent osmotskog tlaka nastaje uslijed razlike koncentracije osmotske otopine, sa jedne strane stanične membrane i koncentracije unutarstaničnog fluida. Upravljanjem glavnim promjenjivim parametrima procesa, prijenos mase može se usmjeriti u različitim smjerovima:

- osmotska dehidratacija (uklanjanje vode) ili
- natapanje uz impregnaciju (bubrenje).

Korištenjem visoko koncentrirane otopine (sadržaja suhe tvari od 50 do 80% na masu otopine), voda intenzivno izlazi iz sirovine u osmotsku otopinu. Izlazak vode iz sirovine uvijek prati i transport prisutnih otopljenih tvari u sirovini prema osmotskoj otopini. Sa druge strane otapalo, prisutno u osmotskoj otopini ulazi u tkivo dehidratirajuće sirovine. U ovom slučaju uklanjanje vode je mnogo intenzivnije od unošenja otapala u sirovinu. Tijekom procesa osmotske dehidratacije uklanjanje vode kao i otopljenih tvari u njoj iz sirovine i unos otapala iz osmotske otopine u sirovinu, protustrujni su procesi koji su izotermni i ne dolazi do fazne transformacije vode, ali ih prate strukturne promjene skupljanja ili širenja tkiva dehidratirane sirovine (Filipović, 2013.). Ukoliko se namirnica obrađuje osmotskom otopinom niže koncentracije, transfer materijala je veći u pravcu unošenja otapala u sirovinu, nego što je uklanjanje vode iz nje. U tom slučaju proces je “natapanje uz impregnaciju” (ili rehidratiranje), pri čemu je gradijent koncentracije vode veći u otopini i dovodi do ulaska osmotske otopine u proizvod, a gradijent koncentracije otopljenih tvari izvlači ih iz sirovine prema osmotskoj otopini. Stoga, neki pigmenti, aromatične tvari i nutrijenti izlaze iz proizvoda tijekom procesa potapanja i rehidratacije (Shi i Xue, 2009).

Postoje mnogo različitih transportnih mehanizama u ukupnom transportu mase koji variraju u zavisnosti od karakteristika sirovine i osmotske otopine tijekom procesa osmotske dehidratacije. Uloga vakuuma u procesu smanjuje površinsku napetost tekućine u otopini (Zhou i Xie, 2004.).



Slika 4 Proces osmotske dehidratacije

Utjecaj procesnih parametara na osmotsku dehidrataciju

Brojni čimbenici utječu na prijenos mase tijekom procesa osmotske dehidratacije, a najvažniji procesni parametri koji direktno utječu na prijenos mase su: temperatura procesa, dužina trajanja procesa i koncentracija osmotske otopine (Filipović, 2013.).

Dužina trajanja procesa

Određivanje stanja koji definiraju ravnotežno stanje između materijala i osmotske otopine je pokazalo da stanje ravnoteže karakterizira jednakost aktivnosti vode i koncentracije otopine u materijalu i otopini. Lenart i Flink (1984.) su zapazili da se ravnotežno stanje u procesu osmotske dehidratacije postiže nakon 20 sati procesa, a da se prijenos mase značajno ne mijenja nakon četvrtog sata procesa. U najvećem broju istraživanja procesa u kojem se nije postizalo ravnotežno stanje, dužina trajanja procesa osmotske dehidratacije je bila od 3 do 5 sati. Početni period procesa je najvažniji, budući su transporti mase tada najbrži i imaju najveći utjecaj na dalje odvijanje osmotskog procesa (Filipović, 2013.).

Parametri osmotske dehidratacije

Na osnovu sljedećih izraza mogu se izračunati parametri osmotske dehidratacije: (Moreira i sur., 2003.)

Gubitak vode (WL):

$$WL = WR + SG \quad (1)$$

Porast suhe tvari (SG):

$$SG = (u - u_0) / w_0 \quad (2)$$

Smanjenje mase (WR):

$$WR = (w_0 - w) / w_0 \quad (3)$$

Normalizirani sadržaj vode:

$$NMC = X / X_0 \quad (4)$$

Normalizirani sadržaj suhe tvari:

$$NSC = u / u_0 \quad (5)$$

Indeks učinkovitosti osmotske dehidratacije (DEI):

$$DEI = \frac{WL}{SG} \quad (6)$$

gdje su:

u - masa suhe tvari (g)

u_0 - početna masa suhe tvari (g)

w – masa (g)

w_0 – početna masa (g)

X – sadržaj vode

X_0 – početni sadržaj vode

2.5. ULTRAZVUK

Ultrazvuk je dio zvučnog spektra, čija je frekvencija iznad područja čujnog ljudskom organizmu, dok zvuk predstavlja vremenski promjenjivo mehaničko titranje čestica kroz medij. Ultrazvuk, kao i zvuk, je definiran s tlakom i brzinom gibanja čestice u prostoru.

Ultrazvučni valovi su u većini slučajeva longitudinalni tlačni valovi. Najčešća frekvencijska područja uporabe ultrazvuka su između 20 kHz i 10 MHz, a kod testiranja materijala najčešće se koriste frekvencije između 50 kHz i 10 MHz. Ultrazvuk se kroz određeni medij širi na dva osnovna načina - kao logitudinalni val ili kao transverzalni val. Ultrazvuk se može proizvesti mehaničkim putem (npr. različitim "sviralama"), ali najčešći i efikasniji način je elektromehaničko stvaranje ultrazvuka odgovarajućim pretvaračima. Oni najčešće rade na magnetostrikcijskom ili piezoelektričkom principu, i napajani su iz odgovarajućih elektroničkih generatora. Unutar čvrstih tijela valovi se mogu rasprostirati na četiri načina u ovisnosti o načinu titranja čestica. Ultrazvuk se može rasprostirati kao longitudinalni val, transverzalni val, površinski val i kod vrlo tankih metala kao tzv.pločasti val (eng. plate vawe). Longitudinalni i transverzalni valovi se najčešće koriste pri ultrazvučnom ispitivanju materijala. Kod longitudinalnih valova čestice titraju u smjeru širenja vala, dok se kod transverzalnih valova čestice gibaju okomito na smjer širenja vala. Za efektivno širenje transverzalnih valova potrebno je akustički čvrsto (kruto) tijelo, dok se transverzalni šire kroz sva tri agregatna stanja tvari. Brzine širenja zvučnih valova se bitno razlikuju u različitim materijalima. Brzina širenja vala ovisi o svojstvima materijala i temperaturi.

Ultrazvuk se također pokazao učinkovit u osmotskoj dehidrataciji, u procesima ubrzanja i povećanja difuznosti vode i krute tvari. Cárcel i sur. (2007) pokazali su da je obrada ultrazvukom uspjela povećati difuznost vode na 117% i suhe tvari na 137%. Primjena ultrazvuka učinkovita je ne samo u uklanjanju vode iz strukture stanica u tkivu voća, nego i uklanjanju krutih tvari iz otopine saharoze. Ultrazvuk se primjenjuje danas u rasponima visokih frekvencija u mnogim industrijskim procesima hrane. U novije vrijeme, međutim, i jedan od najzanimljivijih područja za hranu je ultrazvuk visokog intenziteta sa niskim frekvencijama. Mikroorganizmi i enzimska inaktivacije zvučnim valovima u kombinaciji s temperaturom, tlakom i drugim čimbenicima očuvanja hrane su pokazali pozitivne učinke. Dodatna prednost proizvoda prerađenih ultrazvukom su pozitivne promjene u teksturi, prinosu, i boji. Primjena ultrazvuka pruža mogućnost korištenja za pasterizaciju proizvoda poput mlijeka, voćnih sokova i drugih tekućih namirnica (Feng i sur., 2011.).

Osmotska obrada je sposobna stabilizirati kvalitetu smrznutog voća i povrća kroz ciklus smrzavanja-odmrzavanja. Propagacija ultrazvuka kroz tekući medij proizvodi raznovrsne efekte kao akustična kavitacija, mikroskopski kanali, mikro- smetnja, koji pokazuju dobar utjecaj na transport tvari (Xin i sur., 2013.).

2.6. VAKUUM IMPREGNACIJA

Vakuum impregnacija je proces čiji je osnovni cilj da se u pore prisutne u proizvodu impregnira tekućina ili otopina kojom se proizvod tretira. Voće i povrće su idealni proizvodi za obradu vakuum impregnacijom jer uglavnom imaju poroznu strukturu. U tekućinu za impregnaciju mogu biti otopljeni konzervansi ili drugi aditivi kao i sredstva za poboljšanje okusa ili drugih senzornih svojstava (šećer, sol, alkohol), pa čak i sama voda kada se želi postići vlaženje proizvoda radi omekšavanja strukture. Vakuum impregnacija može se primijeniti kod gotovo svih procesa, u kojima npr. voće i povrće dolazi u kontakt s plinovitom ili tekućom fazom, kao što su sušenje, soljenje, fermentacija, kandiranje, hlađenje, zamrzavanje, pakiranje. Do impregnacije može doći i bez djelovanja vakuuma kada se provodi konzerviranje (npr. pasterizacijom). Takva impregnacija pri atmosferskom tlaku naziva se pasivna impregnacija. Međutim, pod djelovanjem vakuuma ovaj proces je uspješniji jer tekućina brže, potpunije i ravnomjernije prodire u pore proizvoda. Vakuum impregnacija je proces koji se obično kombinira sa drugim načinima konzerviranja i često hlađenja (Piližota, 2014.) .

Princip izvođenja vakuum impregnacije

Osnovni čimbenik za provođenja procesa vakuum impregnacije je poroznost proizvoda. Što je ta poroznost veća, proces vakuum impregnacije je uspješniji. Efektivna poroznost voća i povrća može jako varirati u ovisnosti od vrste, sorte kao i stupnja zrelosti. Dobru poroznost imaju plodovi jabuke, dok je prilično slaba poroznost primijećena kod kivija, jagode, marelice. Tkiva jabuke imaju veliki udio međustaničnog praznog prostora. Kod ananasa i krumpira vidljiv je znatan udio međustaničnog prostora ispunjen prirodno prisutnom tekućom fazom (Piližota, 2014.). Kada je proizvod izložen normalnim uvjetima, tj. atmosferskom tlaku, plin smješten u međustaničnim prostorima također je pod atmosferskim tlakom. Kada je vanjski tlak jednak atmosferskom, volumen plina u porama jednak je volumenu pora. Ako se tlak smanji, tj. kada se djeluje vakuumom, plin prisutan u porama ima sklonost povećanju svoje zapremine. Zbog toga se plin širi i počinje napuštati pore, a na njegovo mjesto dolazi tekućina u koju je proizvod potopljen. Prodiranje tekućine u pore nastupa kada se zaustavi djelovanje vakuuma i proizvod ponovno izloži atmosferskom tlaku. Tada se postiže ravnoteža između vanjskog i unutarnjeg tlaka. Proces vakuum

impregnacije odvija se u dvije faze , koje slijede jedna iza druge. Prva faza je izlaganje proizvoda vakuumu, zatim druga faza je izlaganje proizvoda atmosferskom tlaku i uspostavljanje ravnoteže. Pod vakuum se podrazumijeva bilo koji tlak manji od atmosferskog tlaka, a obično se primjenjuju tlakovi manji od 600 bara. Kada se proizvod podvrgne vakuum impregnaciji masa obrađenog proizvoda se povećava. Taj porast mase ovisi od poroznosti materijala, ali i od gustoće tekućine kojom se proizvod obrađuje. Kod obrade kore naranče porast mase veći je za 3% u zavisnosti od poroznosti, dok kod jabuke porast mase je 32%, a kore limuna 57% (Piližota, 2014.). Kako se plin prisutan u porama ovisno o tlaku može širiti ili komprimirati, osnovna pokretačka sila za izvođenje vakuum impregnacije je gradijent tlaka. Gradijent tlaka dp/dx je diferencijalno mala promjena tlaka po jedinici dužine proizvoda. Kako se tlak mijenja po jedinici dužine, stvara se pokretačka sila koje uzrokuje prijenos mase, tj. širenje plina. Plin se širi i napušta pore, a nakon ponovne uspostave atmosferskog tlaka u pore ulazi tekućina. Uspostavljanje atmosferskog tlaka dovodi do kompresije i proizvod ostaje ispunjen tekućom fazom. Vrijeme potrebno za izvođenje vakuum imregnacije ovisi od učinkovitosti uređaja (Piližota, 2014.).

Primjenom vakuuma u osmotskoj obradi kroz 15 minuta moguće je dobiti 40% mase i 14% vode u kori naranče. Ovako smanjenje vode u osmotskom tretmanu pri atmosferskom tlaku postiglo bi se nakon tri sata (Chafer i sur., 2001.). Kvaliteta osmotske dehidratacije u kombinaciji s vakuumom može se ocijeniti kroz instrumentalna mjerenja boje, mehaničkih i senzorskih svojstava. Vakuum impregnacija pokazuje veće omekšavanje strukture, što se ne postiže pri atmosferskom tlaku.

2.7. LIOFILIZACIJA

Postupak liofilizacije smatra se jednim od najkvalitetnijih postupaka dehidratacije i osigurava dugotrajno očuvanje osnovnih organoleptičkih svojstava mnogih skupina namirnica kod kojih se zahtijevaju prirodna aromatična svojstva.

Osnovni princip liofilizacije je da se iz prethodno smrznutog proizvoda uklanja voda sublimacijom leda tj. neposrednim prijelazom vode iz čvrstog u plinovito stanje. To se realizira podvrgavanjem zamrznutog proizvoda djelovanju topline pod odgovarajućim

podtlakom (vakuumom). Budući da se uklanjanje vode vrši sublimacijom leda, taj postupak dehidratacije je karakteriziran i time što je isključena migracija topljivih sastojaka (šećera, kiselina, mineralnih soli, aminokiselina itd.) prema površini proizvoda, karakteristična za ostale metode dehidratacije. Na taj način je isključeno stvaranje krute površinske "kore", koja usporava proces dehidratacije i koja redovito predstavlja mjesto najintenzivnijih degradacijskih pojava (Lovrić, 2003.). Molekule vode izdvajaju se iz krute strukture koja se postupno pretvara u poroznu, onemogućeno je aglomeriranje molekula bjelančevina, a primjenom niskih temperatura znatno su usporene kemijske reakcije.

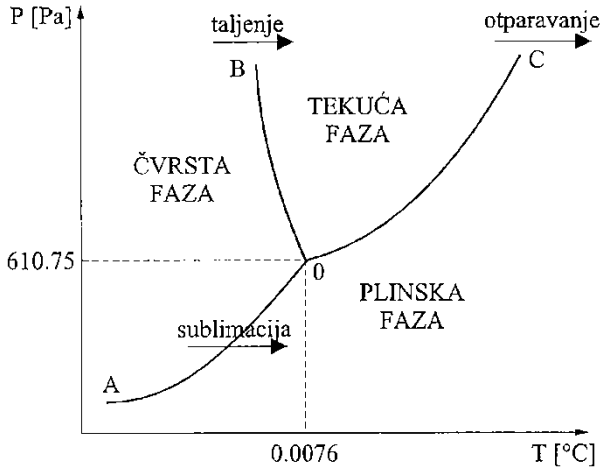
Prednosti liofiliziranih proizvoda su:

- velika trajnost
- održavanje strukture i vanjskog oblika
- dobra topivost proizvoda
- dobra rehidratacija
- neznatne promjene boje, arome i okusa
- minimalan gubitak vitamina.

Uspješna provedba liofilizacije u velikoj je mjeri ovisna o strukturi zamrznutog materijala, a rezultira iz niza čimbenika,od kojih je od bitnog značaja način na koji je postignuta određena temperatura proizvoda tijekom procesa zamrzavanja (Lovrić, 2003.). Da bi se postigla određena stabilizacija proizvoda potrebno je provesti njegovo pothlađivanje. Naknadnim zagrijavanjem do temperature eutektikuma ne narušava se postignuta struktura, što omogućava provođenje sublimacije (uz manju opasnost od odmrzavanja) kod viših temperatura.

U stupnju sublimacije ili tzv. primarnoj dehidrataciji uklanja se voda koja se nalazi u vidu leda; to je prije svega tzv. slobodna voda. Tijekom tog stupnja zagrijavanjem prethodno zaleđenog proizvoda dolazi do neposredne sublimacije kristala leda, a da se ni jednog trenutka ne pojavljuje voda u tekućem stanju. Na taj način nestajanjem kristala leda zamrznuti materijal se postupno dehidratira bez velike promjene oblika, poprimajući poroznu strukturu. Tijekom čitavog tog stupnja (primarne dehidratacije) proizvod mora ostati zamrznut i zbog toga zagrijavanje treba provesti tako da se u tretiranom materijalu

konstantno održava niska temperatura koja rezultira iz ravnoteže između količine dovedene topline i one potrebne za sublimaciju (Lovrić, 2003.).



Slika 5 Fazni dijagram P-T vode

Iz faznog dijagrama za čistu vodu (**Slika 5**) vidljivo je pod kojim uvjetima se mijenja agregatno stanje vode.

Točka 0 predstavlja trojnu točku u kojoj je moguće postojanje sve tri faze.

U stupnju izotermne desorpcije ili tzv. sekundarnoj dehidrataciji uklanja se kapilarna voda ili ona voda koja nije bila izdvojena u vidu leda. Ta se voda uklanja zagrijavanjem proizvoda nakon što su nestali i posljednji tragovi leda.

U praksi, temperatura namirnice određena je brzinom dovođenja topline i brzinom prijenosa (odvođenja) pare. Svaki uvjet koji utječe na promjenu jednog od tih čimbenika mijenja temperaturu materijala podvrgnutog liofilizaciji. Ravnotežu između topline i sublimacije i topline koju je potrebno dovesti može se prema tome ostvariti dovođenjem ekvivalentne količine toplinske energije, tlaka i drugih konstanti koji utječu na proces liofilizacije (Lovrić, 2003.). Pod uobičajenim uvjetima tijekom procesa liofilizacije povećava se sloj osušenog materijala. Sva vodena para oslobođena sublimacijom u zoni sušenja prelazi kroz prepreku sve veće debljine. Dok je relativno lako odrediti trajanje prvog stupnja dehidratacije, čiji se završetak poklapa s trenutkom nestajanja leda, to nije slučaj s drugim stupnjem; u stvari proces desorpcije je kontinuiran i s fizikalnog stajališta nema završne točke (Lovrić, 2003.).

U ovisnosti o trajanju operacije i primijenjenim uvjetima, u proizvodu preostaje određena količina vode, koja predstavlja tzv. zaostalu vlagu. Upravo ta količina zaostale vode neposredno uvjetuje trajnost liofiliziranog proizvoda (Lovrić, 2003.).

Aktivitet vode, a_w

Voda ima utjecaj na stabilnost svježe, smrznute i dehidratirane namirnice budući da služi kao otapalo za kemijske, mikrobiološke i enzimske reakcije. Pojam aktiviteta vode (a_w) se pritom koristi kao mjera kojom se izražava sposobnost vode za sudjelovanje u tim reakcijama. Voda u namirnici stvara određeni tlak para koji ovisi o količini prisutne vode, temperaturi i sastavu namirnice. Sastojci namirnice različito utječu na sniženje tlaka para, pa tako soli i šećeri imaju većeg utjecaja od velikih molekula kao što su škrob i proteini. Zbog toga dvije različite namirnice sličnog udjela vode ne moraju obavezno imati isti aktivitet vode. Sadržaj vlage može se definirati kao težinski postotak vlage u odnosu na suhu tvar proizvoda. U pogledu sadržaja vlage proizvoda, uvjeti u kojima ne dolazi do izmjene vlage između proizvoda i njegove okoline nazivaju se statičkim ekvilibrijem. Pod takvim uvjetima, parcijalni tlak vodene pare (p) na površini proizvoda jednak je parcijalnom tlaku vodene pare u neposrednoj okolini proizvoda. Izmjena vlage između proizvoda i njegove okoline pod utjecajem je razlike između ova dva parcijalna tlaka (Lelas, 2006.; web 2).

Izračunava se kao:

$$a_w = p / ps \qquad (7)$$

gdje je

p-parcijalni tlak vodene pare na površini proizvoda
ps - parcijalni tlak vodene pare iznad čiste vode pri istoj temperaturi

Aktivitet vode izražava aktivni dio sadržaja vlage koji pod normalnim okolnostima može biti izmijenjen između proizvoda i njegovog okruženja. Sadržaj vlage može obuhvaćati imobilizirani dio kao i aktivnu (slobodnu) vodu u proizvodu (Lelas, 2006.).

2.8. DIFERENCIJALNA MOTRIDBENA KALORIMETRIJA (DSC)

Diferencijalna motridbena kalorimetrija pripada grupi termičkih analiza. Prema definiciji Internacionalnog saveza za termičke analize i kalorimetriju (International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry, ICTAC), termičke analize su skupina instrumentalnih metoda kojima se mjeri ovisnost određenog fizičkog svojstva tvari o temperaturi ili vremenu, pri čemu je uzorak tijekom mjerenja podvrgnut kontroliranom temperaturnom programu (Van der Plaats, 1992.).

Metode pomoću kojih se određuju topline fizičkih i kemijskih procesa općenito se nazivaju *kalorimetrijske metode*. Uz pomoć kalorimetrijskih mjerenja određuju se toplinski kapaciteti tvari i sustava, promjena entalpija kemijskih reakcija i procesa kao što su fazni prijelazi (kristalizacija, taljenje, sublimacija, isparavanje, staklasti prijelaz i dr.).

Među najznačajnije instrumente koji se koriste za termičke analize spada diferencijalni motridbeni kalorimetar (engl. DSC-Differential Scanning Calorimetry). Diferencijalna motridbena kalorimetrija (DMK) je tehnika koja se zasniva na mjerenju razlike toplinskog toka između uzorka i referentne tvari, odnosno energije koja je potrebna da razlika temperature između uzorka i referentne tvari bude nula, tijekom zagrijavanja ili hlađenja uzorka, kontroliranom brzinom. Bliska tehnika ovoj je diferencijalna toplinska analiza (DTA). Dok je osnovni zadatak kalorimetrije mjerenje promjena entalpije, prouzročenih egzotermnim ili endotermnim transformacijama u ispitivanom uzorku, DTA mjerenja se provode s ciljem dobivanja ovisnosti temperaturne razlike analiziranog uzorka i referentne tvari o temperaturi ili vremenu.

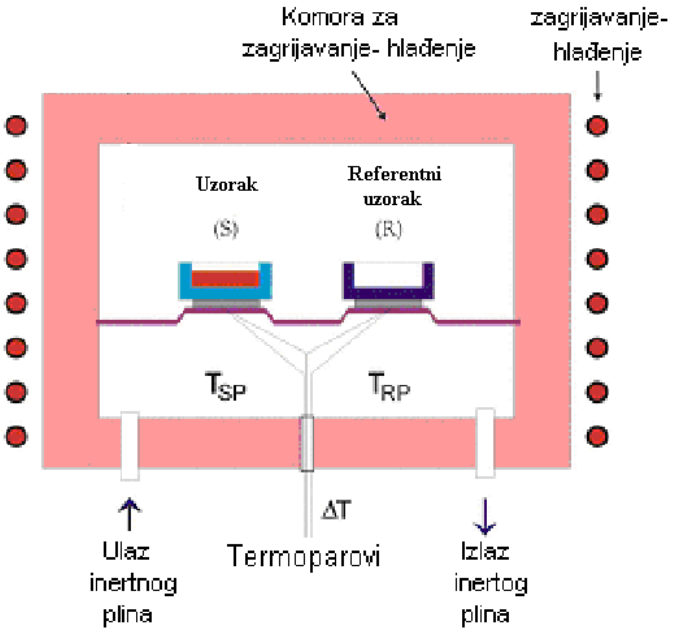
DMK tehnika mjeri termičke promjene u funkciji:

- vremena, održavajući temperaturu konstantnom (izotermno), kako referentnog, tako i analiziranog uzorka
- temperature, na taj način da se i uzorak i referentna tvar griju istom brzinom zagrijavanja (dinamički) (Nedić Tiban, 2005.)

DMK toplinskog toka ("Heat-flux DSC")

Izvedba DMK uređaja koji radi na principu protoka topline (engl. heat flux) vrlo je slična DTA tehnici, zbog čega se nekada zvala kvantitativni DTA (**Slika 6**). Razlika je u tome što se pomoću DTA ne mogu provoditi kvantitativna mjerenja dok je ovom tehnikom to moguće

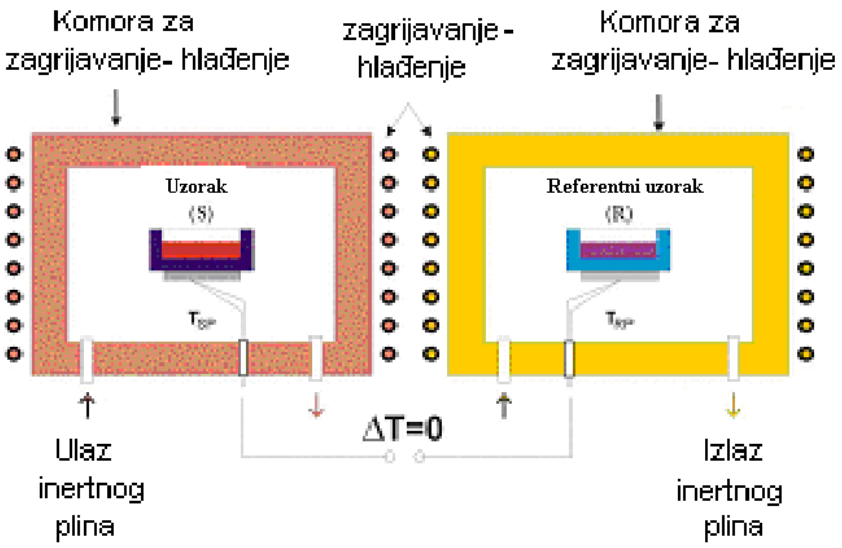
zahvaljujući definiranom termičkom otporu komore. To znači da je utjecaj promjena u termičkom otporu uzorka eliminiran zbog direktnog mjerenja temperature ispod referentne posudice i posudice sa uzorkom i prema tome, promjene entalpije u uzorku mogu biti precizno izmjerene.



Slika 6 Shema "heat-flux" DMK komore

DMK kompenziranog toplinskog toka ("Power compensation DSC")

Za razliku od DMK toplinskog toka, u "power compensation DSC" su uzorak i referentni uzorak (prazna posudica) međusobno potpuno izolirani, odnosno smješteni u odvojenim komorama sa temperaturnim senzorima i sustavom za kontrolirano grijanje i hlađenje. Zahvaljujući specijalnoj elektroničkoj izvedbi, temperaturna razlika između nosača uzorka i nosača referentne tvari uvijek je jednaka nuli. Količina kompenzacijske energije razmjerna je toplinskom efektu endotermne ili egzotermne transformacije koja se zbiva u uzorku i odgovarajuća promjena entalpije može se neposredno izmjeriti.



Slika 7 Shema "power compensation" DMK komore

Obje vrste DSC instrumenata sadrže vrlo osjetljive dijelove opreme koji im omogućavaju mjerenje toplinskog toka čak i u μW (Nedić Tiban, 2005.).

Primjena diferencijalne motridbene kolorimetrije

DMK tehnika se snažno razvija 70-ih i 80-ih godina prošlog stoljeća, a primarna uporaba bila je u metalurgiji i kemiji polimera. Razvojem računala i automatizacijom, ova metoda postala je još preciznija i jednostavnija, a visoke performance omogućile su detekciju i najmanjih promjena. Danas je njena primjena proširena najviše na farmaceutsku i kemijsku industriju, te prehrambenu i petrokemijsku industriju. DMK se primjenjuje kod istraživanja/određivanja:

- termofizičkih svojstava - specifični toplinski kapacitet, koeficijent ekspanzije, točka taljenja, -faznih prijelaza, odnosno promjena strukture- kristalizacija, taljenje, isparavanje, sublimacija, staklasti prijelaz, polimorfizam, tekući fazni prijelaz (tekući kristali),
- kemijskih reakcija- termička dekompozicija, pirolize, depolimerizacije, termička stabilnost; oksidacijske dekompozicije, oksidacijske stabilnosti; polimerizacije; kinetike kemijskih reakcija; istraživanja sigurnosti reakcija,
- analize sastava (npr. voda, tekući sastojci, pepeo) i
- čistoće materijala

U višekomponentnom sustavu kakav je hrana, dolazi do brojnih interakcija između njenih pojedinih sastojaka i prema tome promjena u termičkom "ponašanju" hrane. Dobro

razumijevanje termičkih svojstava vrlo je važno u definiranju kakvoće proizvoda, kao i osiguranju njegove kakvoće. Zanimljivo je određivanje termičke stabilnosti i entalpije denaturacije proteina tijekom procesiranja hrane, gdje DMK krivulja predstavlja, može se reći, vrstu "otiska prsta" ("fingerprint") ispitivanog uzorka.

Poznata je primjena diferencijalne motridbene kalorimetrije kod taljenja ili kristalizacije ugljikohidrata, proučavanja faznih prijelaza ugljikohidrata, termičkih svojstava smrznute hrane, ispitivanja polimorfizma kod različitih vrsta maslaca i margarina zatim oksidacijske stabilnosti ulja, želatinizacije škroba i dr.. Pomoću DMK je moguće pod određenim uvjetima ispitivanje autentičnosti prehrambenih proizvoda (Nedić Tiban, 2005.).

Fazne promjene

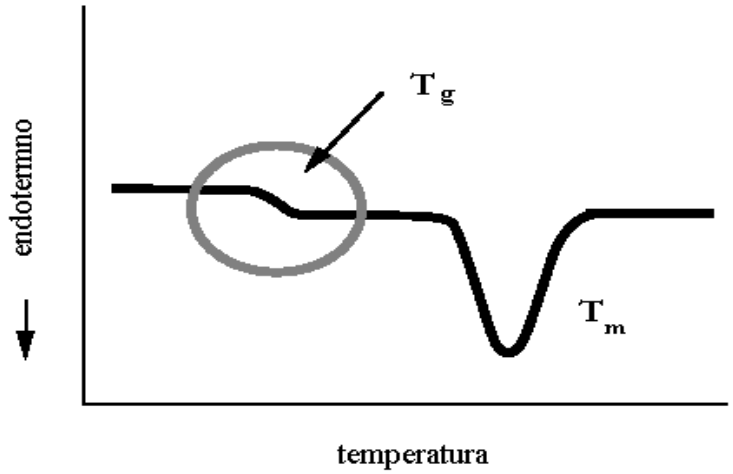
Fazne promjene ili fazni prijelazi označavaju procese u kojima dolazi do prijelaza tvari iz jednog fizičkog stanja u drugo. Kada tvar prelazi iz jednog stanja u drugo, ona oslobađa energiju (egzotermni proces) ili je apsorbira (endotermni proces). Taljenje, kristalizacija, isparavanje, kondenzacija, sublimacija i staklasti prijelaz su najčešći fazni prijelazi. U tekućoj i polutekućoj hrani, i sličnim sustavima, najčešće fazne promjene do kojih dolazi kod niskih temperatura su staklasti prijelaz, predtaljenje, iruptivna rekristalizacija ili devitrifikacija, i taljenje. Tri najvažnije fazne promjene u hrani su: voda/led, denaturacija proteina i želatinizacija škroba.

Svojstva hrane mogu se znatno promijeniti prolaskom komponenata kroz fazne prijelaze te je stoga važno poznavati analitičke metode i tehnike kojima se prate spomenuti prijelazi, odnosno promjene kao odgovor na kontrolirane promjene temperature. DMK je tehnika termičke analize koja omogućava proučavanje procesa praćenih oslobađanjem ili apsorpcijom energije tijekom faznih prijelaza ili kemijskih reakcija (npr. oksidacija, hidroliza).

2.8.1. Staklasti prijelaz

Karakterizacija fizičkog stanja tvari i primjena znanja o polimerima u opisivanju svojstava hrane i različitih kinetičkih fenomena značajno su doprinijeli današnjem shvaćanju stabilnosti hrane. Ključnu ulogu staklastog prijelaza u hrani i njezinim strukturnim svojstvima prvi su spoznali i primijenili Levine i Slade, proučavajući otopine ugljikohidrata, pri čemu su se fokusirali na temperaturnu ovisnost mobilnosti molekula i fizičko-kemijska svojstva koja se

znakovito mijenjaju unutar temperaturnog područja u kojem dolazi do staklastog prijelaza. Kasnija istraživanja su potvrdila da staklasti prijelaz rezultira promjenama u molekulskoj pokretljivosti, slobodnom volumenu i fizičkim svojstvima amorfnih materijala, odnosno promjenama u njihovim mehaničkim, termičkim i dielektričnim svojstvima. Naime, molekulska pokretljivost značajno raste iznad temperatura staklastog prijelaza, pa otuda proizlazi i povezanost sa fizičkom i kemijskom stabilnošću hrane.



Slika 8 Stupnjeviti prijelaz DMK krivulje (staklasti prijelaz, T_g) i endotermni pik taljenja (T_m) na primjeru nekog polukristalnog materijala

Staklasti prijelaz ili vitrifikacija je reverzibilni fazni prijelaz koji se odvija u određenom temperaturnom području u kojem amorfna krutina prelazi iz krutog, staklastog stanja (engl. glassy state) u "mekano", viskozno, tekuće stanje (engl. rubbery state). Temperatura staklastog prijelaza (T_g) se obično označava kao početna (engl. onset) ili srednja (engl. midpoint) temperatura unutar temperaturnog područja staklastog prijelaza. Poznato je da krutine, mikroskopski gledano, mogu egzistirati u dva osnovna stanja, uređenom kristalnom i amorfnom (staklastom). Za materijale koji tvore kristalnu formu, osnovni čimbenik koji će odrediti je li krutina kristalna ili staklasta jest sposobnost molekula da postignu ravnotežnu konfiguraciju. Ako je uzorak male molekularne mobilnosti, zbog visoke viskoznosti, nesposoban je postići ravnotežu i tvori tzv. "staklastu" formu. U engleskom jeziku postoji više sličnih termina (amorphous solid, solid solution, glass, vitrified solid) koji označavaju ovo, po nekima četvrto stanje tvari, budući da posjeduje strukturu tekućine sa svojstvima krutine. Glavne karakteristike "stakla" su tvrdoća, krutost i sposobnost da se suprotstavlja naprezanju

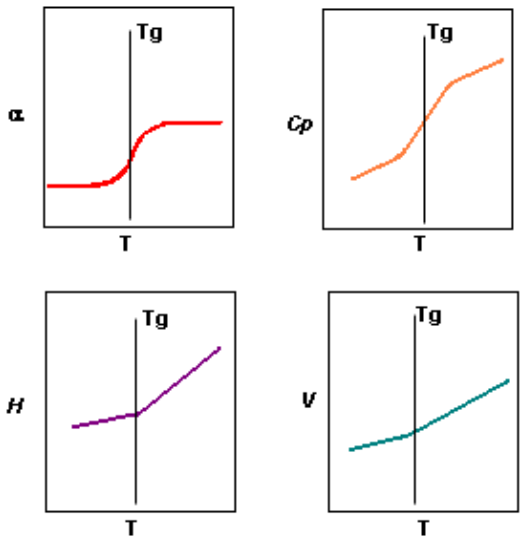
pri smicanju, što su sve osobine čvrstog stanja. "Staklo" je metastabilno stanje i ima tendenciju prelaska u kristalno, ako molekule postignu odgovarajuću stabilnost.

Komponente hrane mogu postojati i kao polukristalne, odnosno parcijalno amorfne krutine, koje, na primjer, zbog brzog uklanjanja vode mogu nastati tijekom različitih procesa, kao što su zamrzavanje, koncentriranje, dehidratacija i ekstruzija.

Za opisivanje stanja vode u hrani, posebno pri tvorbi amorfnog stanja i odnosa između staklastog prijelaza, udjela vode i molekulske pokretljivosti, koriste se dijagrami stanja (engl. state diagram), što je važno tijekom promatranja pojava koje se javljaju u spomenutim procesima, na primjer dehidrataciji ili zamrzavanju (Nedić Tiban, 2005.).

2.8.2. Određivanje temperature staklastog prijelaza

Budući da je fazni prijelaz drugog reda, staklasti prijelaz ne uključuje latentnu toplinu, ali se primjenom različitih metoda prijelaz može odrediti promjenama u dielektričnim (dielektrična konstanta), mehaničkim (viskoznost, moduli) i termodinamičkim svojstvima (entalpija, slobodni volumen, toplinski kapacitet, koeficijent termičke ekspanzije), koje su funkcije frekvencije, temperature ili vremena. Na **Slici 9** je prikazana ovisnost pojedinih fizičkih veličina (koeficijenta termičke ekspanzije, specifičnog toplinskog kapaciteta, entalpije i volumena) o temperaturi kod saharoze tijekom staklastog faznog prijelaza.



Slika 9 Utjecaj temperature na promjenu koeficijenta termičke ekspanzije (α), specifičnog toplinskog kapaciteta (C_p), entalpije (H) i volumena (V) tijekom staklastog faznog prijelaza kod saharoze (Nedić Tiban, 2005.)

Najčešća metoda za određivanje T_g je diferencijalna motridbena kalorimetrija. DMK bilježi promjene u toplinskom kapacitetu do kojih dolazi tijekom prijelaza u određenom temperaturnom području. T_g vrijednosti hrane imaju veliki temperaturni raspon (za čistu vodu iznosi oko -135 °C, dok su vrijednosti T_g za bezvodne polisaharide vrlo visoke) (**Tablica 2**). T_g vrijednosti za bezvodnu trehalozu je najveći među disaharidima (115 °C) (Xin i sur., 2013.).

Tablica 2 Temperature staklastog prijelaza hrane i nekih njezinih komponenti (sastojaka) (Nedić Tiban, 2005.)

	T_g (°C)
Fruktoza	5-17
Glukoza	31
Saharoza	52-62
Trehaloza	79-100
Škrob	243
Limunska kiselina	12
Jabučna kiselina	-21
Mliječna kiselina	-60
Voda	-135

Nažalost, T_g vrijednosti za većinu biopolimera, kao što su bezvodni polisaharidi i proteini se ne mogu mjeriti jer kod temperatura ispod T_g podliježu termičkoj razgradnji.

Za izračunavanje temperature staklastog prijelaza (T_g) jednostavnih sustava predloženi su različiti izrazi, među kojima je najpoznatiji Gordon-Taylorov izraz:

$$T_g = \frac{w_1 \cdot T_{g_1} + k \cdot w_2 \cdot T_{g2}}{w_1 + k \cdot w_2} \qquad (8)$$

Ovaj izraz se koristi za modeliranje odnosa između T_g i masenog udjela vode u šećerima, odnosno u hrani (amorfni šećeri, maltodekstrini, proteini žitarica i dr.) (Nedić Tiban, 2005.).

Sporim hlađenjem tekućina ispod temperatura smrzavanja obično dolazi do njihove kristalizacije. Neke tekućine, zbog kinetičkih ograničenja neće kristalizirati na niskim temperaturama već tvore strukturu, kao što je spomenuto, koja sliči "staklu". U takvom, metastabilnom prijelaznom području viskoznost je u tolikoj mjeri velika da proizvod nema sposobnost tečenja, značajnog za njegovu stabilnost. Smatra se da «staklasto stanje» kod ekstremno visoke viskoznosti od oko 10^{12} Pa·s ima istu konstantnu viskoznost. Ispod te krivulje proizvod je stabilan u pogledu procesa ovisnih o difuziji (npr. migracija vode) na duži vremenski period.

Istraživanja su pokazala da su kod temperatura iznad T_g različita fizička svojstva značajno pod utjecajem eksponencijalnog povećanja mobilnosti molekula i smanjenja viskoznosti, koji određuju vremenski ovisne promjene teksture (ljepljivost, hrskavost, lom strukture i dr.). Ispod temperature staklastog prijelaza T_g u smrznutoj hrani, translacijsko i rotacijsko gibanje molekula je praktički beznačajno sa izuzetkom vrlo malih molekula, kao što je molekula vode. Za postizanje difuzijski ovisne stabilnosti, uzorak mora biti polako zamrznut kako bi se postigla maksimalna koncentracija, a temperatura kod koje je postignuta označava se sa T'_g.

U literaturi su dostupni podaci o temperaturama staklastog prijelaza velikog broja ugljikohidrata, uglavnom dobivenih eksperimentalnim putem. Izuzetak su bezvodni visokomolekularni ugljikohidrati (npr. škrob) i proteini, kod kojih je zbog termičke degradacije vrlo teško odrediti staklasti prijelaz.

Brojni radovi iz područja kalorimetrije odnose se na staklasti prijelaz (vitrifikaciju) i kristalizaciju otopina šećera. DMK analize otopina saharoze, fruktoze i glukoze pokazale su da kod koncentracija iznad 70 % ne dolazi do stvaranja kristala leda i da smrzavanje rezultira samo staklastim prijelazom, uz padanje vrijednosti T_g i povećanja udjela vode u uzorku.

Temperatura staklastog prijelaza se označava kao T_g za uzorke u kojima ne dolazi do kristalizacije (uglavnom sadrže više od 70 % otopljene tvari), i kao T'_g za niže koncentracije otopina, u kojima dolazi do stvaranja kristala leda. Koncentracija otopine C'_g u nesmrznutoj fazi iznosi oko 80 % za neke pentoze, heksoze i disaharide. Otopina čiste saharoze na primjer kod približno 80 % -tne koncentracije nesmrznute faze (C'_g) ima T'_g oko -32 °C. U literaturi je mali broj podataka o temperaturi staklastog prijelaza u voću i povrću, kao funkcije udjela vode.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Zadatak

Zadatak ovog diplomskog rada je:

-Istražiti utjecaj različitih šećera i njihovih kombinacija (saharoze, fruktoze, trehaloze) na temperaturu staklastog prijelaza

-osmotski dehidratirane kore naranče pri atmosferskom tlaku-OD,

-pulsirajuće vakuum osmotski dehidratirane kore naranče -PVOD,

-ultrazvučne pulsirajuće vakuum osmotski dehidratirane kore naranče- UZPVOD

-Istražiti/pratiti utjecaj spomenutih šećera i njihovih kombinacija na boju i teksturu (čvrstoću) obrađene kore naranče

3.2. Materijal i metode

Priprema uzoraka i obrada

Kao materijal u radu su korištene naranče (*Citrus sinensis cv. Navel Late,* Španjolska) kupljene u trgovini, prosječne mase oko 292 g. Naranče su skladištene u hladnjaku pri 4 ˚C do obrade, a neposredno prije obrade su oprane i posušene ubrusima.

Izrezana kora (albedo i flavedo) naranče (kockice 15x15 mm, debljine 5-6 mm) podvrgnuta je osmotskoj dehidrataciji (OD) pri sobnoj temperaturi sa/bez primjene vakuuma i ultrazvuka u otopinama:

- 45% fruktoza (OD; PVOD; UZ PVOD) **45%F**

- 55% fruktoza (OD; PVOD; UZ PVOD) **55%F**

- 65% fruktoza (OD; PVOD; UZ PVOD) **65%F**

- 45% saharoza (OD; PVOD; UZ PVOD) **45%S**

- 55% saharoza (OD; PVOD; UZ PVOD) **55%S**

- 65% saharoza (OD; PVOD; UZ PVOD) **65%S**

- 45% fruktoza + 10% trehaloza (OD; PVOD; UZ PVOD) **45%F + 10%T**

- 45% fruktoza + 20% trehaloza (OD; PVOD; UZ PVOD) **45%F + 20%T**

- 45% saharoza + 10% trehaloza (OD; PVOD; UZ PVOD) **45%S+ 10%T**

- 45% saharoza + 20% trehaloza (OD; PVOD; UZ PVOD) **45%S + 20%T**

-65% narančin sirup **65% NS**

Prije obrade kora naranče i otopine su vagane, a omjer kockica kore naranče i osmotske otopine tijekom svake obrade bio je 1:5 (w/w). Svaka pojedina obrada je provedena dva puta, a nakon svake obrade osmotska otopina je bačena kako bi se izbjegla mogućnost promjene koncentracije otopina. Nakon preliminarnih ispitivanja su odabrani optimalni uvjeti obrade uzoraka:

-osmotska dehidracija (OD) u trajanju od 2h sa miješanjem (uvjeti: 25 °C, 100 rpm; tresilica SW 22, Labor Technik, Njemačka)

-osmotska dehidratacija uz kratkotrajnu primjenu vakuuma (5 min; 50 mbar, vakuum boca) i potom stajanje u otopini pri atmosferskom tlaku (5 min). - PVOD- pulsirajuća vakuum osmotska dehidratacija

-osmotska dehidratacija uz predobradu ultrazvukom (uvjeti: 25 ˚C, 10 min, 35 kHz; ultrazvučna kupelj Sonorex Super RK 100H, Bandelin, Njemačka), zatim kratkotrajna primjena vakuuma (5 min; 50 mbar) i potom stajanje u otopini pri atmosferskom tlaku (5 min) – UZ PVOD- pulsirajuća vakuum osmotska dehidratacija s ultrazvukom

Porast temperature tijekom obrade nije bila viša od 2 ˚C. Nakon obrade višak otopine sa površine kore naranči je uklonjen sa 4 sloja ubrusa tijekom 1 minute i potom je uzorak vagan.

Mjerenje topljive suhe tvari (mjerenje refraktometrom) i ukupne suhe tvari (sušenje do konstantne mase u vakuum sušioniku pri 60 ˚C) provedeno je za svaki uzorak dva puta (paralele) prije i poslije obrade, a vrijednosti su korištene za izračun kinetičkih parametara osmotske dehidratacije: indeks učinkovitosti procesa osmotske dehidratacije (DEI), normaliziran sadržaj vode (NMC) i normaliziran sadržaj suhe tvari (NSC).

3.2.1. Mjerenje parametara teksture

Karakterizacija teksture obično se postiže na osnovi senzorske analize i instrumentalnih metoda. Senzorska analiza uključuje upotrebu osjetila za miris, okus, zvuk i dodir. Ocjena teksture hrane dodirom uključuje upotrebu prstiju kao i usana, jezika, nepca i zubi. Senzorsku ocjenu teksture provode trenirani senzoričari kako bi se smanjila varijabilnost rezultata senzorske ocjene. Ponekad se preferira upotreba instrumentalnih metoda za ocjenu teksture, a ne senzorska analiza stoga što se instrumentalne metode provode pod definiranim i kontroliranim uvjetima. Problemi koji se javljaju zbog eksperimentalne varijabilnosti uglavnom su uzrokovani nehomogenošću uzorka, a ne zbog nepreciznosti instrumenta. Drugi razlog za instrumentalnu analizu je taj što promjenom količine sastojaka često dolazi do nekoliko istovremenih promjena u svojstvima proizvoda. Neke od tih promjena je teško maskirati i zbog toga je senzorska analiza otežana npr. varijacije u čvrstoći kolača zbog različitog sadržaja šećera. Glavni cilj analize teksture je provedba jednog ili više mehaničkih testova kako bi se zamijenila senzorska ocjena kao sredstvo za ocjenu teksture. Ovaj izraz je bilo jako teško definirati obzirom da različitim ljudima ima različito značenje.

Za određivanje teksture korišten je Texture analyser TA.XTplus (Stable Mycro System, Velika Britanija) pri čemu je ispitivanje provedeno pri sobnoj temperaturi pomoću cilindričnog nastavka promjera 2 mm, izrađenog od nehrđajućeg čelika. Dobiveni rezultati analizirani su s Texture Expert Version 1.22 Software (Stable Micro System, Velika Britanija).

Parametri mjerenja:

Test: kompresija

Brzina prije mjerenja: 1,5 mm/s

Brzina tijekom mjerenja: 1,5 mm/s

Brzina nakon mjerenja: 10 mm/s

Dubina prodiranja cilindra: 4 mm

Sila reagiranja: 25 g



Slika 10 Teksturometar TA.XT (Stable Micro System, Velika Britanija)

3.2.2. Postupak liofilizacije

Ovaj postupak se provodi u samom uređaju za liofilizaciju, Alpha 1-4 LSC (Christ, Njemačka) (**Slika 11**). Bez obzira na primijenjeni postupak zamrzavanja i temperaturni režim primijenjen kasnije tokom sublimacije, potrebno je u većini slučajeva postići temperature između -30 i -40 ˚C. Zamrzavanje se provodi ili na uobičajeni način pomoću rashladnih uređaja ili otparavanjem određene količine vode podvrgavanjem proizvoda odgovarajućem vakuumu, pri čemu oduzimanje topline isparavanja izaziva njegovo zamrzavanje (Lovrić, 2003.).

Uzorci su prethodno zamrznuti u Petrijevim posudama (skladišteni pri -35 ˚C) postavljeni su na police liofilizatora. Postupak liofilizacije trajao je od 26 sati pri sljedećim uvjetima:

faza	temperatura (˚C)	vrijeme (h)	tlak (mbar)
sublimacija	-35	4	0,25
	-25	4	0,25
	0	8	0,25
	10	6	0,25
	20	2	0,25
izotermna desorpcija	20	2	0,009

Uzorci su nakon liofilizacije samljeveni u prah i skladišteni u eksikatoru pri sobnoj temperaturi.

Aktivitet vode nakon liofilizacije uzoraka bio je 0,452 za neobrađeni uzorak, a za obrađene od 0,476 do 0,499.



Slika 11 Liofilizator Alpha 1-4 LSC (Christ, Njemačka)

3.2.3. Mjerenje boje

Predmet osvijetljen izvorom svijetla reflektira svijetlost kako bi se osigurala vizualna stimulacija, te kako bi se predmet mogao opisati preko svojih morfoloških karakteristika, veličine, oblika i specifičnih svojstava kao što su boja, prozirnost, sjajnost i tekstura. Ta specifična svojstva omogućavaju identifikaciju i pružaju dodatne informacije koji se odnose na prihvatljivost i kvalitetu hrane (Peterson i Johnson, 1978.).

Pod pojmom boja podrazumijeva se ljudska percepcija obojenih materijala - crveno, zeleno, plavo, itd. Bojilo je bilo koja tvar, bilo prirodnog ili sintetičkog porijekla, koja emitira boju. Hrana je obojena zbog svoje sposobnosti da reflektira ili emitira različitu količinu energije pri valnim dužinama koje stimuliraju retinu oka. Energijski interval na koji je oko osjetljivo naziva se vidljivi dio spektra. Vidljivi dio spektra obuhvaća mali dio od 380 nm - 770 nm (Von Elbe i Schwartz, 1996.). Kvaliteta i intenzitet radijacije u tom spektru odgovorni su za našu viziju i za fenomen povezan s našom percepcijom boje (Peterson i Johnson, 1978.).



Slika 12 Kolorimetar Minolta CR-300 Chroma Meters

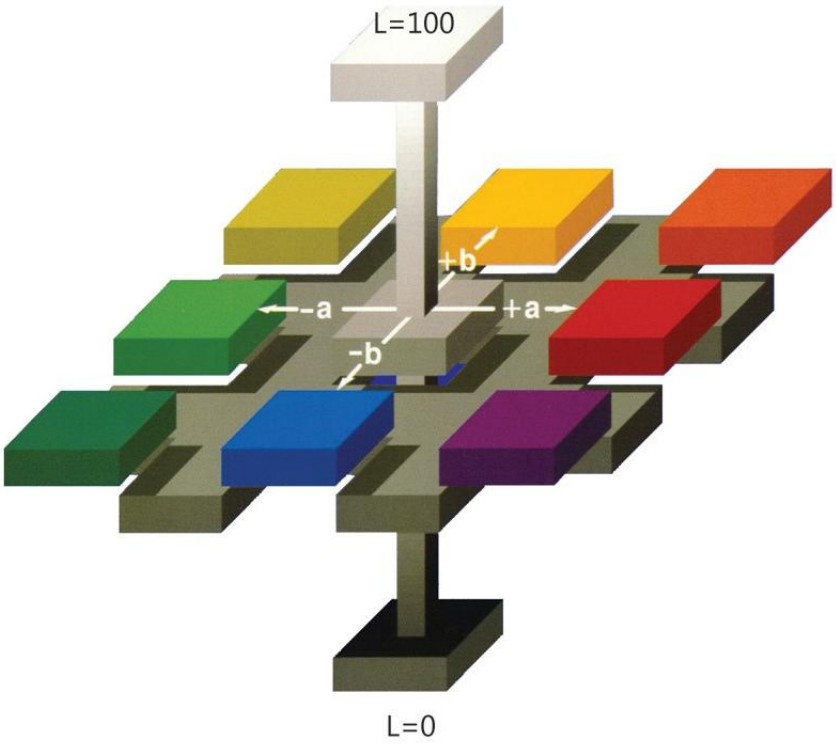
Mjerenje boje obavljeno je pomoću kromametra (CR-300, Chroma Meters, Japan). Ovaj tip kromametra mjeri reflektiranu svjetlost s površine predmeta. Svjetlost se reflektira, te takvu svjetlost mjeri šest jako osjetljivih silikonskih fotoćelija. Podatke zapisuje računalo i izražava ih u pet različitih sustava (X, Y, Z; Yxy; LCH; Lab; Hunter Lab). U ovom istraživanju mjerenje je provedeno pomoću dva sustava Lab i LCºh. Pomoću L* vrijednosti određuje se je li neki predmet taman ili svijetao. Ako je L* = 0 tada je predmet crne boje, a ako je L* = 100 predmet je bijel.

a* vrijednost određuje je li neki predmet crvene ili zelene boje. Ako je a* pozitivan predmet je crvene boje, a ako je a* negativan predmet je zelen.

b* vrijednost određuje je li neki predmet žute ili plave boje. Ako je b* pozitivan predmet je žute boje, a ako je b* negativan predmet je plav.

„C“ parametar ili „*chroma*“ predstavlja intenzitet boje, pri čemu pozitivna vrijednost parametra „C“ označava neutralnu boju, a negativna vrijednost parametra „C“ označava potpuno zasićenu boju. „h°“ parametar označava nijansu boje „*hue*“, odnosno kut „*hue angle*“ „h°“ promjene boje u odnosu na „a“ parametar, sa vrijednostima od 0 do 360°.

Vrijednost parametra „h°“ kada je 0° je crveno-purpurna, 90° je žuta nijansa, 180° je zelena, a 270° plava.



Slika 13 Prikaz načina očitavanja boje u Lab sustavu

3.2.4. Termička analiza

Za određivanje temperature staklastog prijelaza obrađenih i liofiliziranih uzoraka korišten je kalorimetar Mettler-Toledo DSC model 822^e, pri čemu su se mjerenja provodila u atmosferi dušika čistoće 5.0 (Messer). U radu je korištena opcija hlađenja sa tekućim dušikom (Messer, Frankfurt). Uređaj je opremljen keramičkim senzorom FRS 5 sa 56 termoparova (Au/Au/Pd). DSC 822^e je uređaj za izvođenje dinamičkih mjerenja diferencijalne kalorimetrije u temperaturnom području od -150 do 500 °C (ovisno o opciji hlađenja) i bazira se na Boersma ili engl. «heat flux» principu, odnosno DMK metodi toplinskog toka. Opremljen je STAR^e software-om sa pet različitih programa koji su međusobno povezani preko baze podataka. U radu je zbog mjerenja izvođenih i u području niskih i visokih temperatura korištena totalna kalibracija n-oktan/In, dok je kalibracija toplinskog toka napravljena sa indijem (In).

Mjerenje se izvodi tako da se eksperimentalni parametri unose u kompjuter koji onda šalje temperaturni program za pojedine segmente (korake) mjernom modulu. Tijekom mjerenja, mjerni podaci se kontinuirano šalju od DSC 822^e modula prema kompjuteru. Podaci su prezentirani kao «online» krivulje u kontrolnom modul programu («module control window»).



Slika 14 Slika uređaja DSC 822^e

Za mjerenje na spomenutom instrumentu upotrijebljene su odvage uzoraka od oko 10 mg (Mettler-Toledo, ± 10 μg). Uzorci su izvagani u aluminijske posudice volumena 40 μL, a potom zatvoreni sa aparatom za zatvaranje posudica (Crucible Sealing Press, Mettler-Toledo). Svaki uzorak je izvagan u tri zasebne posudice i podvrgnut mjerenju (3 mjerenja). Na sredini poklopca specijalnom iglom je izbušena rupica (≤50 μm) kako bi hlapljive tvari tijekom mjerenja izlazile iz posudice. Uzorci su smješteni na točno određeno mjesto na nosaču uzoraka, a za referentni uzorak je korištena prazna posudica. Nakon zatvaranja mjernog bloka, otvoreni su ventili za dušik, kako bi se definirala atmosfera u komori širenjem zraka i isparljivih produkata ispuštenih iz uzorka (protok od 200 mLmin^{-1} izvan i 80 mL^{-1} unutar komore su definirani metodom), a nakon toga počinje mjerenje. Tekući dušik prolazi kroz elektro ventil prema izmjenjivaču topline gdje isparava, tlak raste i kada postigne tlak od 150 kPa kontrolor tlaka se zatvara, tlak ostaje konstantan i prolazi kroz ispušnu cijev u

okolinu. Mjerenja su provedena u temperaturnom području od -80 do 180 ˚C pri brzini zagrijavanja od 10 ˚C min^{-1}.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. IZRAČUN PARAMETARA OSMOTSKE DEHIDRATACIJE

U radu je ispitan utjecaj različitih šećera i njihovih kombinacija (saharoze, fruktoze, trehaloze) na osmotsku dehidrataciju kore naranče pomoću tri načina:

*OD - osmotski dehidratirane pri atmosferskom tlaku uz miješanje,

* PVOD - pulsirajućom vakuum osmotskom dehidratacijom,

*UZPVOD - ultrazvučnom pulsirajućom vakuum osmotskom dehidratacijom

Za ocjenu učinkovitosti procesa osmotske dehidratacije i uspoređivanja procesnih parametara između tri načina obrade kore naranče potrebno je analizirati vrijednosti indeksa učinkovitosti dehidratacije (DEI). Poželjne su više vrijednosti DEI jer njih karakterizira veći gubitak vode iz osmotski dehidratirane kore naranče (WL) i manji porast suhe tvari (SG) osmotski dehidratirane kore naranče.

Izračun parametara osmotske dehidratacije u obrađenoj kori naranče prikazan je u **tablicama 3-8**:

Tablica 3 Parametri osmotske dehidratacije (OD) kore naranče nakon obrade sa otopinama fruktoze (F) s/bez dodataka trehaloze (T) (2 sata uz miješanje, atmosferski tlak)

Uzorak/obrada	DEI	NMC	NSC
45% F	0,82	0,90	1,77
45% F + 10% T	0,97	0,87	1,88
45% F + 20% T	1,05	0,82	1,91
55% F	0,90	0,87	1,83
65% F	1,02	0,82	2,01

*DEI-indeks učinkovitosti procesa; NMC-normalizirani sadržaj vode; NSC-normalizirani sadržaj suhe tvari

Tablica 4 Parametri osmotske dehidratacije (OD) kore naranče nakon obrade sa otopinama saharoze (S) s/bez dodataka trehaloze (T) te narančinim sirupom (2 sata uz miješanje atmosferski tlak)

Uzorak/obrada	DEI	NMC	NSC
45%S	0,87	0,91	1,76
45% S + 10% T	0,97	0,90	1,64
45% S + 20% T	1,05	0,85	1,77
55% S	0,91	0,87	2,01
65% S	0,99	0,83	2,17
65% NS	1,05	0,82	2,15

*DEI-indeks učinkovitosti procesa; NMC-normalizirani sadržaj vode; NSC-normalizirani sadržaj suhe tvari

Tablica 5 Parametri osmotske dehidratacije kore naranče nakon obrade sa otopinama fruktoze (F) s/bez dodataka trehaloze (T) (pulsirajuća vakuum osmotska dehidratacija-PVOD: 5 min. Vakuum; 5 min., atmosferski tlak)

Uzorak/obrada	DEI	NMC	NSC
45% F	0,70	0,93	1,41
45% F + 10% T	0,87	0,93	1,48
45% F + 20% T	0,91	0,92	1,56
55% F	0,80	0,93	1,42
65% F	0,87	0,92	1,60

*DEI-indeks učinkovitosti procesa; NMC-normalizirani sadržaj vode; NSC-normalizirani sadržaj suhe tvari

Tablica 6 Parametri osmotske dehidratacije kore naranče nakon obrade sa otopinama saharoze (S) s/bez dodataka trehaloze (T) te narančinim sirupom (NS) (pulsirajuća vakuum osmotska dehidratacija-PVOD: 5 min. vakuum, 5 min., atmosferski tlak)

Uzorak/obrada	DEI	NMC	NSC
45%S	0,81	0,99	1,38
45% S + 10% T	0,81	1,01	1,41
45% S + 20% T	0,89	0,97	1,63
55% S	0,89	0,94	1,45
65% S	0,91	0,89	1,61
65% NS	0,86	0,92	1,63

*DEI-indeks učinkovitosti procesa; NMC-normalizirani sadržaj vode; NSC-normalizirani sadržaj suhe tvari

Tablica 7 Parametri osmotske dehidratacije kore naranče nakon obrade sa otopinama fruktoze (F) s/bez dodataka trehaloze (T) (pulsirajuća vakuum osmotska dehidratacija sa ultrazvukom-UZ PVOD: 10 min. UZ, 5 min. vakuum, 5 min., atmosferski tlak)

Uzorak/obrada	DEI	NMC	NSC
45% F	0,67	0,93	1,58
45% F + 10% T	0,86	0,91	1,69
45% F + 20% T	0,90	0,86	1,81
55% F	0,72	0,93	1,65
65% F	0,85	0,91	1,70

*DEI-indeks učinkovitosti procesa; NMC-normalizirani sadržaj vode; NSC-normalizirani sadržaj suhe tvari

Tablica 8 Parametri osmotske dehidratacije kore naranče nakon obrade sa otopinama saharoze (S) s/bez dodataka trehaloze (T) te narančinim sirupom (NS) (pulsirajuća vakuum osmotska dehidratacija sa ultrazvukom-UZ PVOD: 10 min. UZ, 5 min. vakuum, 5 min., atmosferski tlak)

Uzorak/obrada	DEI	NMC	NSC
45%S	0,85	0,94	1,62
45% S + 10% T	0,86	0,89	1,69
45% S + 20% T	0,91	0,85	1,75
55% S	0,87	0,88	1,83
65% S	0,87	0,85	2,09
65% NS	0,99	0,84	2,07

*DEI-indeks učinkovitosti procesa; NMC-normalizirani sadržaj vode; NSC-normalizirani sadržaj suhe tvari

Višu DEI vrijednost imali su uzorci obrađeni sa otopinama saharoze (45% i 55%) od uzoraka obrađenih sa otopinama fruktoze istih koncentracija, dok kod obrade sa ostalim otopinama nije bilo značajnijih razlika između dva šećera. Obrada sa narančinim sirupom (65% NS) pokazala je nešto nižu vrijednost DEI kod PVOD (0,86), dok su ostale obrade pokazale veću učinkovitost (OD 1,05 i UZPVOD 0,99). Vrijednosti NMC (normalizirani sadržaj vode) su se neznatno snižavale porastom koncentracija otopina kod svih obrada, ali nije bilo značajnijih razlika između samih obrada. Nasuprot tome, porastom koncentracija otopina rasle su vrijednosti NSC (normalizirani sadržaj suhe tvari), pri čemu su kod obrade PVOD zabilježene niže vrijednosti u odnosu na ostale obrade. Lazarides i sur. (1995.) u svojim istraživanjima dokazuju da koncentracija otopine, temperatura tijekom dehidratacije i trajanje procesa osmotske dehidratacije imaju značajan utjecaj na porast suhe tvari (SG, engl. solid gain) osmotski dehidratiranih kriški jabuka. Rahman i Lamb (1990.) ističu da gubitak vode (WL, engl. water loss) i porast suhe tvari tijekom osmotske dehidratacije ananasa linearno rastu s porastom koncentracije šećera i temperature. Ukupan prijenos vode tijekom osmotske dehidratacije ovisi o kombinaciji difuznog i kapilarnog toka. Rezultati nekoliko studija (Chafer i sur., 2001.; Shi i Xue, 2009; Filipović, 2013.) pokazali su da obrada vakuumom intenzivira kapilarni tok i povećava prijenos vode, što je u skladu sa rezultatima ovog istraživanja.

4.2. REZULTATI MJERENJA BOJE

Tablica 9 Parametri boje kore naranče nakon obrade (OD-2 sata s miješanjem, atmosferski tlak) sa otopinama fruktoze (F), saharoze (S) i trehaloze (T), te narančinim sirupom (NS)

Uzorak/ obrada	L*		a*		b*		C*		°h	
	F	A	F	A	F	A	F	A	F	A
Neobrađeni	67,46 ±2,02	89,98 ±0,90	32,09 ±2,58	-2,07 ±0,49	69,61 ±2,87	33,37 ±2,50	74,30 ±2,03	33,55 ±2,07	64,50 ±2,49	93,70 ±1,00
45% F	65,50 ±1,25	86,47 ±1,47	29,15 ±1,73	-1,08 ±0,98	56,73 ±1,55	31,20 ±1,28	66,82 ±1,07	30,86 ±1,00	65,40 ±1,44	92,28 ±0,78
45% F + 10% T	62,39 ±1,47	84,05 ±3,01	20,60 ±2,09	-0,51 ±0,31	54,39 ±3,00	24,19 ±0,94	56,99 ±1,91	23,93 ±0,88	69,30 ±1,90	91,00 ±0,50
45% F + 20% T	54,45 ±2,70	81,24 ±2,18	25,02 ±1,69	0,23 ±1,05	48,62 ±2,85	30,28 ±2,33	54,31 ±2,47	29,65 ±2,17	62,40 ±2,30	91,02 ±1,50
55% F	62,17 ±1,58	85,01 ±1,04	26,77 ±0,96	-0,95 ±0,41	52,29 ±2,04	32,04 ±1,57	65,73 ±1,09	30,95 ±1,05	61,00 ±2,00	93,10 ±0,90
65% F	54,29 ±1,89	87,44 ±2,00	25,99 ±2,09	0,88 ±1,04	48,70 ±1,91	30,28 ±1,92	59,39 ±0,76	30,61 ±1,51	61,50 ±2,40	92,10 ±0,80
45% S	65,19 ±2,10	85,49 ±1,03	30,85 ±2,90	-2,59 ±0,55	66,02 ±2,59	46,62 ±2,30	72,42 ±0,65	46,89 ±2,18	64,70 ±2,60	92,90 ±1,10
45% S + 10% T	64,40 ±2,84	82,35 ±2,30	19,62 ±2,50	-1,27 ±0,44	54,18 ±1,47	25,56 ±2,43	57,14 ±1,16	26,38 ±3,16	69,40 ±2,70	92,40 ±0,80
45% S + 20% T	62,35 ±2,17	80,36 ±2,01	24,99 ±2,50	0,39 ±1,70	51,39 ±1,70	29,69 ±1,10	55,55 ±1,60	27,06 ±2,46	67,85 ±2,44	93,01 ±2,00
55% S	65,15 ±0,45	73,30 ±2,09	26,33 ±1,66	1,51 ±2,34	64,91 ±1,54	48,83 ±2,45	74,71 ±1,02	46,06 ±3,17	67,20 ±1,30	94,30 ±0,90
65% S	64,12 ±0,77	69,22 ±2,12	25,82 ±1,79	1,77 ±2,98	64,80 ±2,02	42,55 ±2,91	76,17 ±0,95	45,37 ±2,64	66,70 ±2,20	94,20 ±1,20
65% NS	63,62 ±1,89	79,43 ±2,90	27,95 ±2,12	0,29 ±2,67	63,35 ±2,02	50,35 ±2,00	76,20 ±1,16	48,37 ±2,17	67,30 ±1,40	92,70 ±2,11

Tablica 10 Parametri boje kore naranče nakon obrade sa otopinama fruktoze (F), saharoze (S) i trehaloze (T), te narančinim sirupom (ultrazvučna pulsirajuća vakuum osmotska dehidratacija-UV PVOD: 10 min. ultrazvuk, 5 min. vakuum, 5 min., atm.tlak)

Uzorak/ obrada	L*		a*		b*		C*		°h	
	F	A	F	A	F	A	F	A	F	A
Neobrađeni	62,03 ±2,00	89,98 ±0,90	37,15 ±2,27	-2,76 ±0,49	58,42 ±1,65	31,91 ±2,50	67,40 ±2,33	32,86 ±2,07	56,90 ±2,41	95,10 ±1,10
45% F	57,50 ±1,27	76,47 ±1,47	39,15 ±1,73	-1,98 ±0,98	54,73 ±1,55	41,20 ±1,20	66,82 ±1,07	41,86 ±1,91	54,40 ±1,90	93,70 ±0,80
45% F + 10% T	61,99 ±1,36	85,16 ±2,18	21,30 ±1,63	-0,56 ±0,34	55,50 ±2,00	24,37 ±0,99	59,40 ±1,80	23,93 ±0,88	68,98 ±2,12	91,00 ±0,50
45% F + 20% T	55,32 ±2,20	79,81 ±2,11	24,45 ±1,29	0,54 ±0,65	48,76 ±2,29	31,39 ±0,69	54,31 ±2,47	31,80 ±2,93	62,40 ±2,30	88,45 ±2,64
55% F	61,77 ±1,50	84,21 ±2,04	38,77 ±0,96	-2,95 ±0,41	62,29 ±2,04	42,64 ±2,57	72,7 ±1,01	42,25 ±1,75	58,00 ±1,10	94,10 ±0,50
65% F	59,26 ±1,84	87,17 ±2,03	39,52 ±2,29	-2,88 ±1,04	58,70 ±2,91	42,28 ±1,02	69,37 ±0,76	40,61 ±1,54	55,50 ±2,40	94,10 ±0,80
45% S	65,19 ±0,85	71,59 ±2,24	28,50 ±2,88	-0,05 ± 0,89	67,33 ±2,33	48,00 ±1,28	69,72 ±2,70	45,60 ±2,65	66,90 ±2,61	89,40 ±2,30
45% S + 10% T	65,29 ±2,84	82,35 ±2,30	19,13 ±2,50	-1,27 ±0,44	54,56 ±1,47	25,56 ±2,43	57,14 ±1,16	27,57 ±1,98	69,40 ±2,70	92,40 ±1,01
45% S + 20% T	60,79 ±1,89	80,01 ±2,50	23,61 ±2,01	0,59 ±1,50	52,88 ±2,50	32,54 ±2,03	56,27 ±2,00	33,69 ±1,91	70,33 ±2,08	90,09 ±1,20
55% S	65,14 ±1,39	74,38 ±2,85	27,12 ±2,62	1,51 ±2,04	65,31 ±2,78	49,03 ±2,79	70,03 ±2,34	49,12 ±2,93	67,60 ±2,30	88,20 ±1,80
65% S	64,82 ±0,59	69,73 ±2,23	25,12 ±3,31	1,80 ±1,47	64,88 ±1,40	42,95 ±3,55	68,02 ±0,99	41,41 ±2,51	68,90 ±3,00	87,70 ±1,90
65% NS	56,79 ±0,97	85,32 ±2,18	41,14 ±1,50	-2,35 ±0,87	54,52 ±1,40	41,07 ±2,47	67,69 ±1,62	41,86 ±2,15	52,90 ±1,20	93,30 ±1,32

U **tablici 9** i **tablici 10** prikazani su rezultati mjerenja parametara boje (L*, a*, b*, C*, ˚h) za koru naranče obrađeni sa različitim šećerima. U **tablici 9** su rezultati obrade kore naranče osmotskom dehidratacijom pri atmosferskom tlaku tijekom 2 sata s miješanjem (OD), a u **tablici 10** je obrada kore ultrazvučnom pulsirajućom vakuum impregnacijom (UZPVOD).

Pomoću L* vrijednosti određuje se je li neki predmet taman ili svijetao. Ako je L* = 0 tada je predmet crne boje, a ako je L* = 100 predmet je bijel. L* vrijednosti u **tablici 9** za flavedo se kreću od 54,45 (najmanja vrijednost za uzorak obrađen sa otopinom 45% fruktoze i 20% trehaloze) do 67,46 (najveća vrijednost za neobrađeni uzorak), dok se za albedo vrijednosti kreću od 69,22 (uzorak obrađen sa 65% saharoze) do 89,98 (najveća vrijednost za neobrađeni uzorak). U **tablici 10** vrijednosti se kreću za flavedo od 56,79 (najmanja vrijednost za 65% NS) do 65,29 (najveća vrijednost za uzorak obrađen sa 45% saharoze i 10% trehaloze), za albedo vrijednosti se kreću od 69,73 (najmanja vrijednost za uzorak obrađen sa 45% saharoze) do 89,98 (najveća vrijednost za neobrađeni uzorak).

Iz rezultata se može zaključiti da je pad L* vrijednosti kod obje obrade veći u više poroznom albedu, jer je unutar tkiva izraženija izmjena plin-tekućina (otopina).

a* vrijednost određuje je li neki predmet crvene ili zelene boje. Ako je a* pozitivan predmet je crvene boje, a ako je a* negativan predmet je zelen.

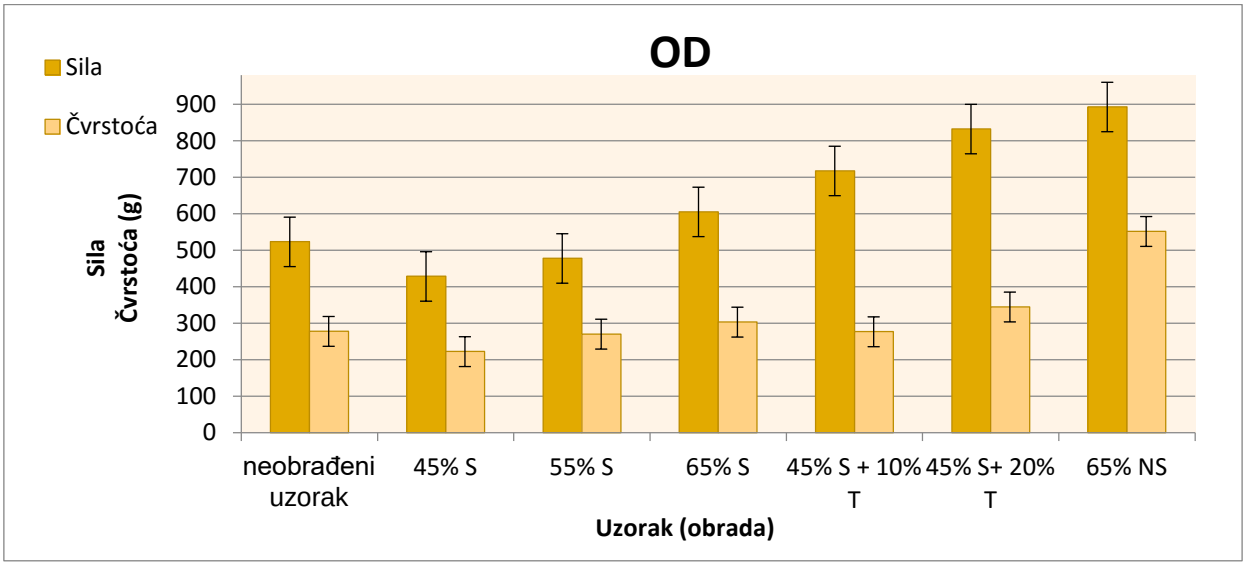
U **tablici 9** a* vrijednosti za flavedo se kreću od 19,62 (najmanja vrijednost za uzorak obrađen sa 45% saharoze i 10% trehaloze) do 32,09 (najveća vrijednost za neobrađeni uzorak), a za albedo vrijednosti se kreću od -2,59 (uzorak 45% saharoza) do 1,77 (uzorak 65% saharoza). U **tablici 10** vrijednosti za flavedo se kreću od 19,13 (45% saharoza i 10% trehaloza) do 41,14 (65% NS), za albedo vrijednosti se kreću od -2,95 (uzorak 55% fruktoza) do 1,80 (uzorak 65% saharoza). Usporedbom a* vrijednosti za flavedo u uzorcima obrađenima 65%-tnim narančinim sirupom (NS) nakon OD (27,95) i nakon UZPVOD (41,14), kao i vizualnim opažanjem nakon obrada, primijećeno je značajno povećanje intenziteta crvene boje zbog predobrade ultrazvukom, kao i primjene vakuuma (50 mbar).

Pomoću b* vrijednosti definira se da li je neki predmet žute boje (pozitivna vrijednost) ili plave (ako je b* negativan). U **tablici 9** vrijednosti za flavedo se kreću od 48,62 (uzorak 45% fruktoza i 20% trehaloza) do 69,61 (neobrađeni uzorak), a za albedo vrijednosti se kreću od 24,19 (uzorak obrađen sa 45% fruktoze i 10% trehaloze) do 50,35 (65% NS). U **tablici 10** vrijednosti za flavedo se kreću od 48,76 (uzorak obrađen sa 45% fruktoze i 20% trehaloze) do 67,33 (45% saharoza), za albedo vrijednosti se kreću od 24,37 (uzorak obrađen sa 45% fruktoze i 10% trehaloze) do 49,03 (55% saharoza). Kod obje obrade najniže vrijednosti b* parametra izmjerene su kod uzoraka obrađenih otopinama fruktoze (45%) u kombinaciji s trehalozom (10% i 20%).

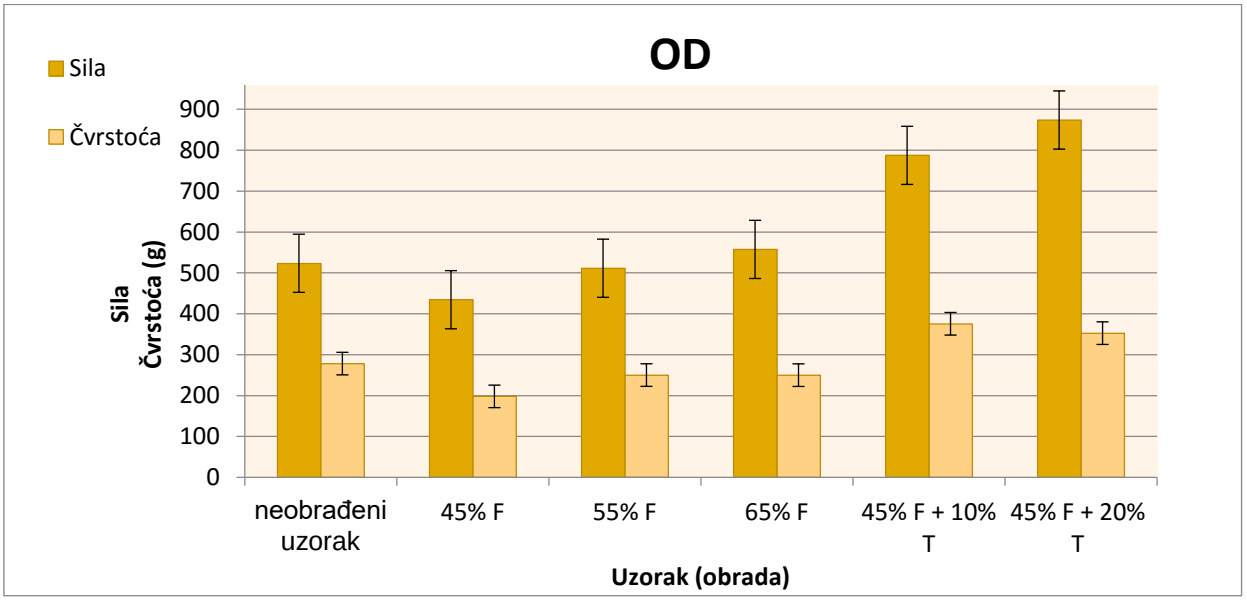
C* parametar ili „*chroma*“ predstavlja intenzitet boje, pri čemu pozitivna vrijednost parametra označava neutralnu boju, a negativna vrijednost parametra C* označava potpuno zasićenu boju. U **tablici 9** za flavedo najveću vrijednost ima uzorak obrađen sa 65% NS i iznosi 76,20, a najmanju ima uzorak obrađen sa 45% fruktoze i 20% trehaloze, iznosi 54,31. Za albedo najveću vrijednost ima uzorak obrađen sa 65% NS, iznosi 48,37, a najmanju vrijednost ima uzorak obrađen sa 45% fruktoze i 10% trehaloze (23,93). U **tablici 10.** vrijednosti za flavedo se kreću od 54,31 (uzorak obrađen sa 45% fruktozom i 10% trehalozom) do 72,7 (55% fruktoza), a za albedo vrijednosti se kreću od 23,93 (uzorak obrađen sa 45% fruktozom i 10% trehalozom) do 49,12 (55% saharoze). Kao i b*, kod obje obrade najniže vrijednosti C* parametra izmjerene su kod uzoraka obrađenih otopinama fruktoze (45%) u kombinaciji s trehalozom (10% i 20%).

h° parametar označava nijansu boje „*hue*“, odnosno kut „*hue angle*“ „h°“ promjene boje u odnosu na „a“ parametar, sa vrijednostima od 0 do 360°. Vrijednost parametra „h°“ pri 0° je crveno-purpurna, 90° je žuta nijansa, 180° je zelena, a 270° plava. U **tablici 9** za flavedo najveću vrijednost ima uzorak obrađen sa 45% saharoze i 10% trehaloze (69,40), a najmanju vrijednost ima uzorak obrađen sa 55% fruktoze (61,00). Za albedo, najveću vrijednost ima uzorak obrađen sa 55%-tnom otopinom saharoze (94,30), a najmanju obrađen sa 45% fruktoze i 10% trehaloze (91,00). U **tablici 10** najveću vrijednost za flavedo ima uzorak obrađen sa 45% saharoze i 20% trehaloze (70,33), a najmanju vrijednost ima uzorak obrađen sa 65% NS (52,90). Za albedo najveću vrijednost ima neobrađeni uzorak (95,10), a najmanju vrijednost ima uzorak obrađen sa 65% S (87,70). Uspoređujući sve vrijednosti sa neobrađenim uzorcima, nije bilo značajnijih promjena u vrijednostima h° parametra.

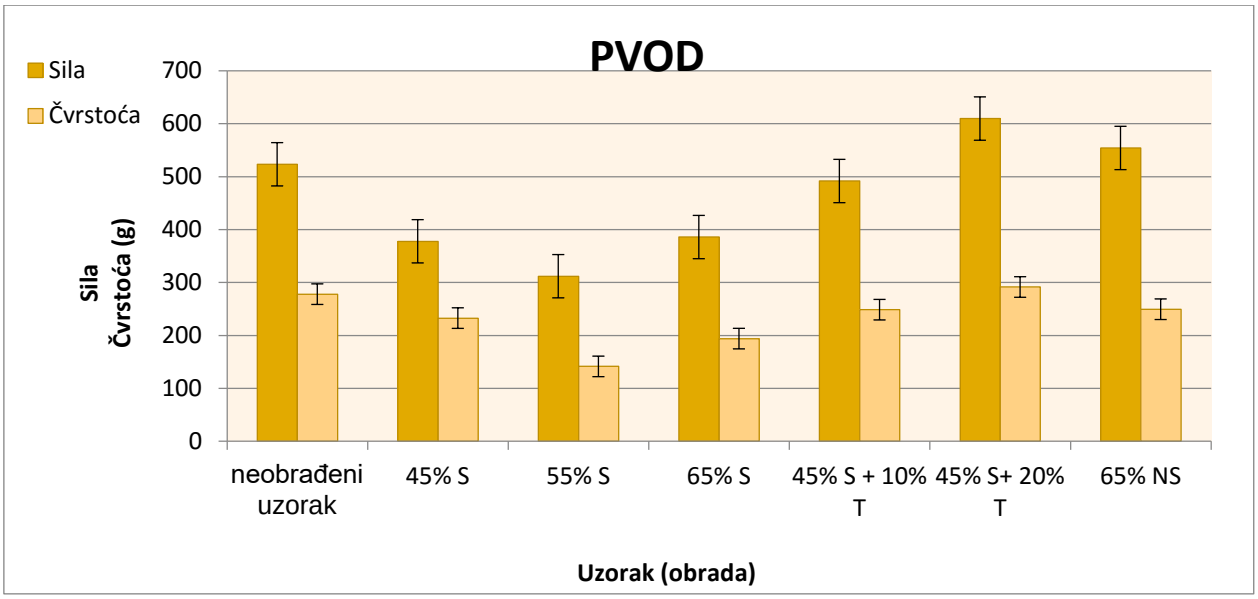
4.3. REZULTATI MJERENJA PARAMETARA TEKSTURE



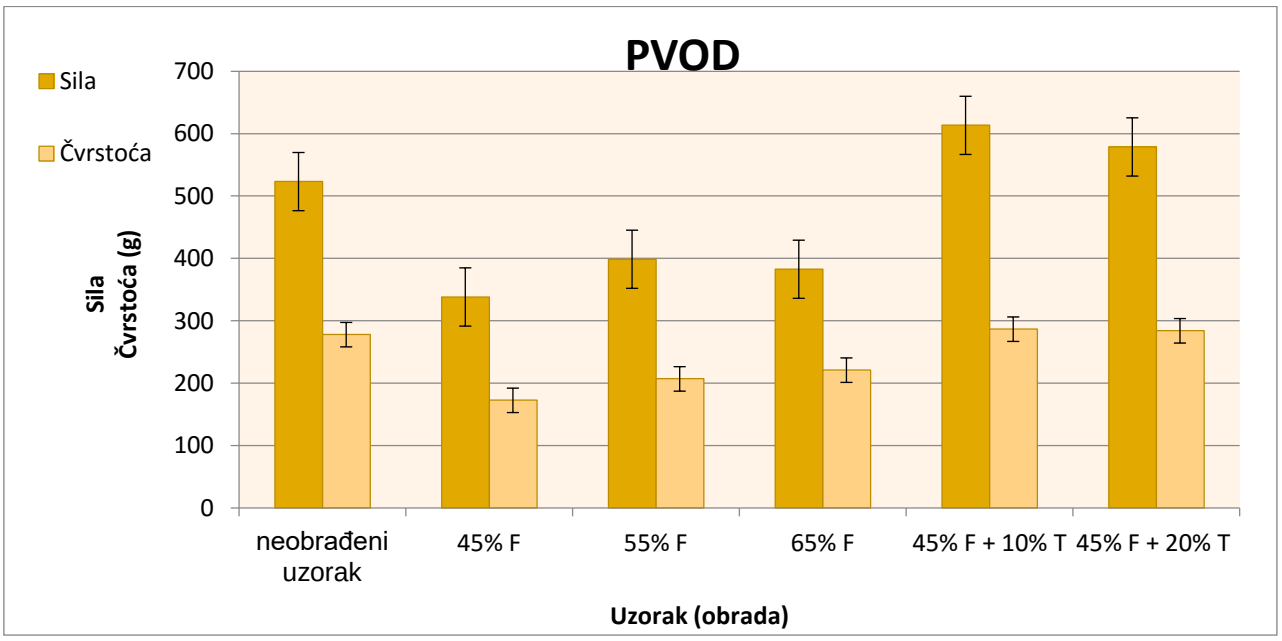
Slika 15 Parametri teksture kore naranče obrađene sa otopinama saharoze (S) s/bez dodataka trehaloze (T) te narančinim (NS) sirupom (2 sata uz miješanje, atmosferski tlak



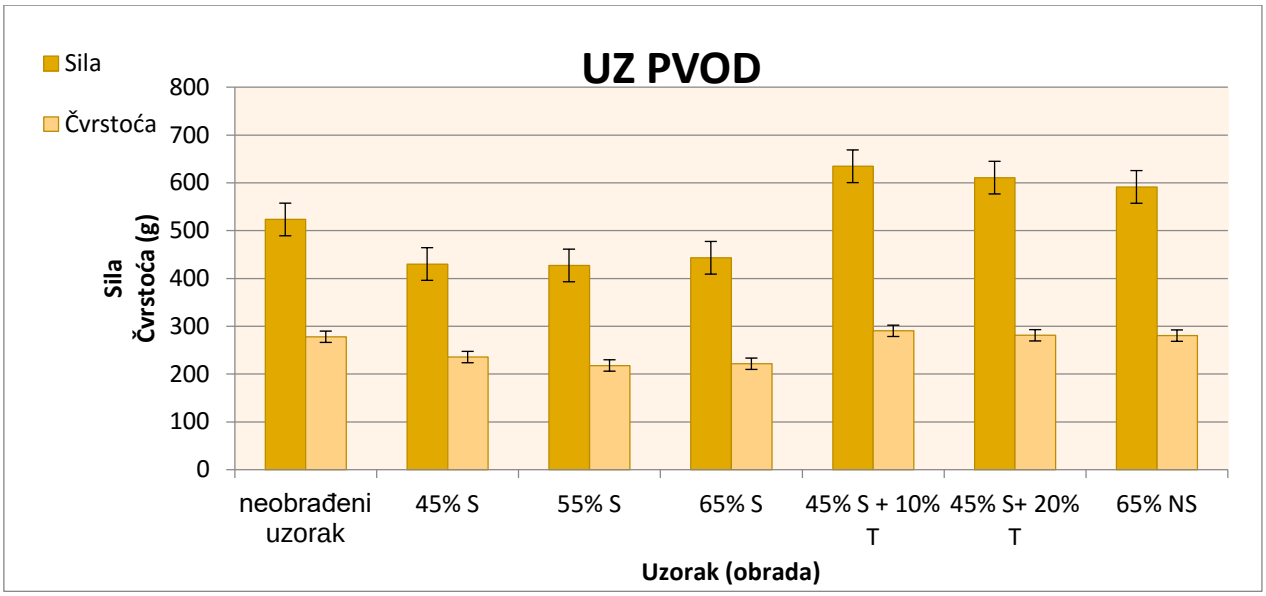
Slika 16 Parametri teksture kore naranče obrađene sa otopinama fruktoze (F) s/bez dodataka trehaloze (T) (2 sata uz miješanje, atmosferski tlak)



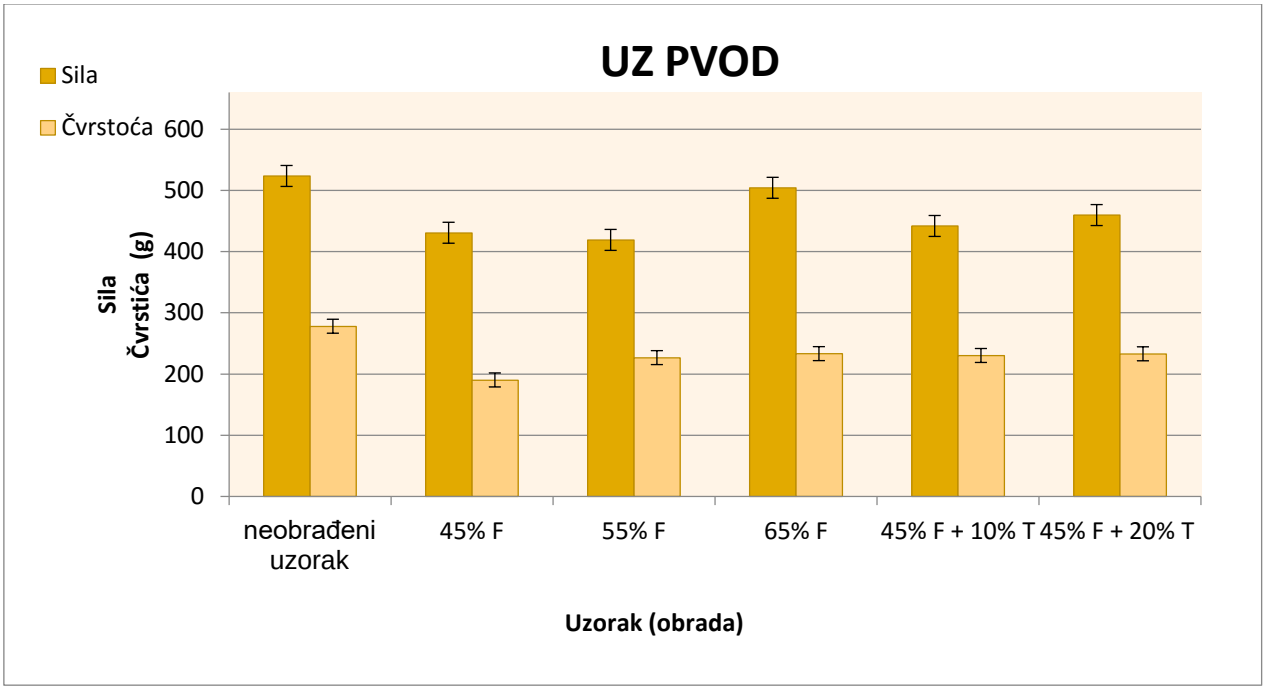
Slika 17 Parametri teksture kore naranče nakon obrade sa otopinama saharoze (S) s/bez dodataka trehaloze (T) te narančinim (NS) sirupom (pulsirajuća vakuum osmotska dehidratacija, 5 min. vakuum, 5 min., atmosferski tlak)



Slika 18 Parametri teksture kore naranče nakon obrade sa otopinama fruktoze (F) s/bez dodataka trehaloze (T) (pulsirajuća vakuum osmotska dehidratacija, 5 min. vakuum, 5 min. atmosferski tlak)



Slika 19 Parametri teksture kore naranče nakon obrade sa otopinama saharoze (S) s/bez dodataka trehaloze (T) te narančinim (NS) sirupom (ultrazvučna pulsirajuća vakuum osmotska dehidratacija, 10 min. ultrazvuk, 5 min. vakuum, 5 min. atmosferski tlak)



Slika 20 Parametri teksture kore naranče nakon obrade sa otopinama saharoze (S) s/bez dodataka trehaloze (T) te narančinim (NS) sirupom (ultrazvučna pulsirajuća vakuum osmotska dehidratacija, 10 min. ultrazvuk, 5 min. vakuum, 5 min. atmosferski tlak)

Rezultati parametara teksture obuhvaćaju mjerenje sile potrebne za prodiranje u uzorak, engl. Bioyield point, i čvrstoće, engl. Flesh firmness albeda kore naranče pomoću analizatora teksture, a prikazani su na slikama **15-20**. Vrijednost za neobrađeni uzorak kore naranče iznosile su 523,28 g (sila) i 277,92 g (čvrstoća). Iz rezultata se može zaključiti da su obrade vakuumom PVOD (**slika 15** i **18**) i ultrazvukom i vakuumom (UZ PVOD) utjecale na smanjenje sile, što ukazuje na veće omekšanje strukture (**slika 19** i **20**). To nije bio slučaj sa obradom kore naranče pri atmosferskom tlaku (OD), što je prikazano na **slikama 15** i **16** Chafer i sur. (2001.) su dokazali da pulsirajuća vakuum obrada kore naranče pokazuje niže vrijednosti sile i veće omekšavanje teksture od osmotske dehidratacije pri atmosferskom tlaku.

Tretiranje u vakuumu ubrzava proces osmoze uslijed zajedničkog djelovanja hidromehaničkog i osmotsko-difuznog mehanizma. Kada je proizvod izložen normalnim uvjetima, tj. atmosferskom tlaku, plin smješten u međustaničnim prostorima također je pod atmosferskim tlakom. Od vanjskog tlaka zavisiti će koliku će zapreminu taj plin zauzeti. Kada je vanjski tlak jednak atmosferskom, volumen plina u porama je jednak volumenu pora. Ako se tlak smanji, tj. kada se djeluje vakuumom, plin prisutan u porama ima sklonost ka povećanju svoje zapremine. Zbog toga se plin širi i počinje da napušta pore, a na njegovo mjesto dolazi tekućina u koju je proizvod potopljen. Prodiranje tekućine u pore nastupa kada se zaustavi djelovanje vakuuma i proizvod ponovo izloži atmosferskom tlaku. Tada se postiže ravnoteža između vanjskog i unutrašnjeg tlaka.

Kod OD pri atmosferskom tlaku najveće promjene u smislu žilavosti uzorka primijećene su i vizualno, a odnosile su se na uzorak obrađen sa 65% NS.

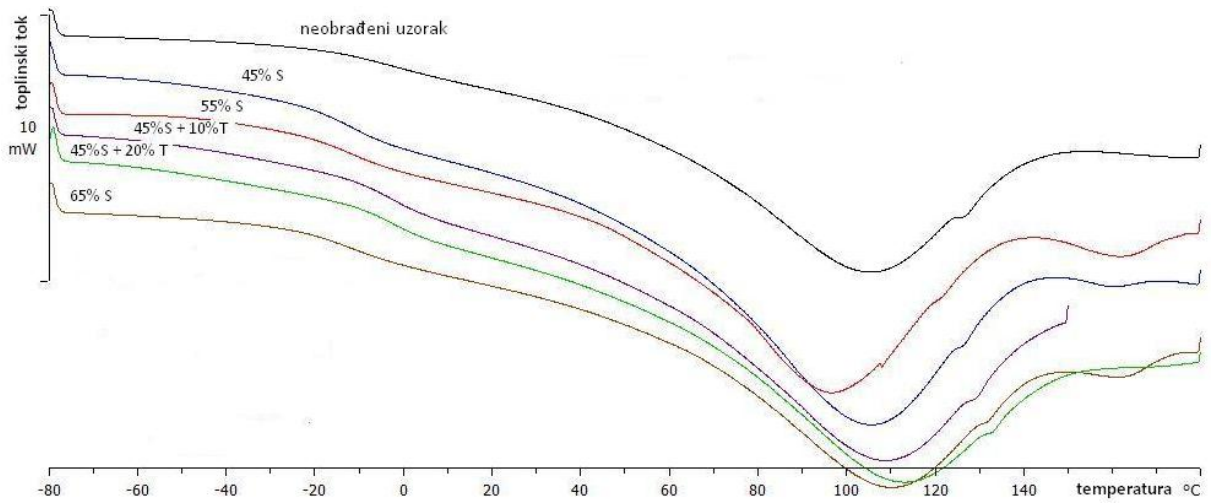
Vrijednosti sile za taj uzorak bila je 892,87 g, a čvrstoća je iznosila 551,76 g. Općenito se može primjetiti da su niže koncentracije (45% i 55%), neovisno o obradi, rezultirale i nižim vrijednostima parametara teksture zbog niže pokretačke sile tijekom dehidratacije. Kombinacije otopina fruktoze i saharoze sa trehalozom pokazale su slične rezultate kod OD i PVOD, dok je pod djelovanjem ultrazvuka (UZPVOD) fruktoza u kombinaciji sa trehalozom imala niže vrijednosti parametara teksture (**slika 19** i **20**).

4.4. REZULTATI TERMIČKE ANALIZE

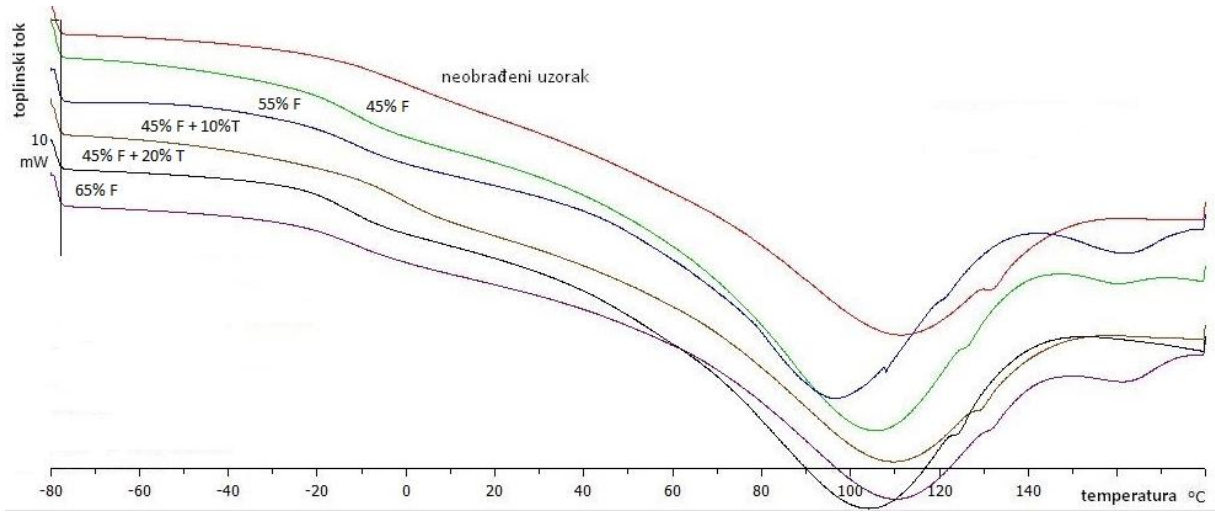
Tablica 11 Temperature staklastog prijelaza i promjene u specifičnom toplinskom kapacitetu u neobrađenim i obrađenim uzorcima osmotski dehidratirane i liofilizirane kore naranče (obrada UZPVOD)

Uzorak/obrada	Tg (°C) Onset (početna)	Tg (°C) Midpoint (srednja)	Δ cp ($J\ g^{-1}kg^{-1}$)
neobrađeni	-25,13 ± 0,05	-20,11 ± 0,25	0,728 ± 0,12
45% F	-23,65 ± 0,23	-21,56 ± 0,11	0,729 ± 0,06
45% F + 10% T	-20,49 ± 0,23	-15,55 ± 0,01	0,881 ± 0,02
45% F + 20% T	-20,30 ± 0,07	-16,06 ± 0,14	0,686 ± 0,03
55% F	-22,99 ± 0,16	-18,32 ± 0,19	0,798 ± 0,07
65% F	-22,31 ± 0,05	-19,49 ± 0,20	0,710 ± 0,01
45% S	-24,33 ± 0,26	-23,31 ± 0,06	0,473 ± 0,06
45% S + 10% T	-9,95 ± 0,16	-3,32 ± 0,10	0,798 ± 0,05
45% S + 20% T	-10,08 ± 0,14	-4,03 ± 0,15	0,732 ± 0,06
55% S	-23,68 ± 0,07	-18,96 ± 0,03	0,626 ± 0,09
65% S	-22,10 ± 0,26	-17,17 ± 0,06	0,678 ± 0,06
65% NS	-23,18 ± 0,16	-16,74 ± 0,18	0,713 ± 0,01

*S- saharoza; T- trehaloza; F- fruktoza; NS- narančin sirup; T_g- temperatura staklasti prijelaz; Δ cp- specifični toplinski kapacitet; UZPVOD- ultrazvučna pulsirajuća vakuum osmotska dehidratacija



Slika 21 DMK krivulja neobrađenog i uzoraka obrađenih sa otopinama saharoze (S) i trehaloze (T) (ultrazvučna pulsirajuća vakuum osmotska dehidratacija- UZ PVOD: 10 min. ultrazvuk, 5 min. vakuum, 5 min. atmosferski tlak)



Slika 22 DMK krivulje neobrađenog i uzoraka obrađenih sa otopinama saharoze (S) i trehaloze (T) (ultrazvučna pulsirajuća vakuum osmotska dehidratacija-UZ PVOD: 10 min. ultrazvuk, 5 min. vakuum, 5 min., atm. tlak)

U **tablici 11** i **slikama 21** i **22** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja različitih šećera (saharoze, trehaloze, fruktoze) na temperature faznog prijelaza (staklastog prijelaza) kore naranče nakon osmotske dehidratacije i liofilizacije. Mjerene su promjene temperature

staklastog prijelaza T_g (početna točka - onset i srednja - midpoint) i promjena specifičnog toplinskog kapaciteta (Δc_p). Budući da nije bilo razlika između pojedinih obrada, u rezultatima su prikazane vrijednosti za obradu UZPVOD.

Najniže vrijednosti temperature staklastog prijelaza, što je i za očekivati, su izmjerene u neobrađenom uzorku (-25,13 °C). Neobrađeni uzorak je imao 93,35% suhe tvari i a_w 0,452. Porastom suhe tvari, odnosno povećanjem koncentracija šećera u pojedinim obradama, T_g vrijednosti su se povećavale. Utjecaj trehaloze na povećanje vrijednosti T_g bio je najveći na primjeru obrada sa kombinacijama saharoze i trehaloze (45% S + 10% T i 45% S + 20% T). Pomak T_g vrijednosti iznosio je 15 °C. Prema Xin i sur. (2013.), osmotska dehidratacija potpomognuta ultrazvukom sa 40%-tnom otopinom trehaloze ima utjecaj na temperaturu staklastog prijelaza brokule. Usporedno sa osmotskom dehidratacijom stajanjem kroz dva sata pri 35 °C, primjenom ultrazvuka kroz kraće vrijeme postigla se veća vrijednost temperature staklastog prijelaza za 2-6 °C. Obrada kore sa fruktozom u kombinaciji sa trehalozom (45% F + 10% T i 45% F + 20% T) imala je manji utjecaj na staklasti prijelaz od kombinacije saharoze i trehaloze. Pomak početne temperature staklastog prijelaza iznosio je 4,8 °C. Nije bilo značajnijih promjena specifičnog toplinskog kapaciteta (Δc_p) u obrađenim uzorcima u odnosu na neobrađeni. Aktivitet vode nakon liofilizacije uzoraka bio je 0,452 za neobrađeni uzorak, a za obrađene od 0,476 do 0,499. Vrijednosti ukupne suhe tvari obrađenih uzoraka kretale su se od 90,31% do 92,73%.

5. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih analiza, dobivenih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti sljedeće:

1. Povećanje koncentracija fruktoze, saharoze i trehaloze imalo je značajan utjecaj na indeks učinkovitosti procesa osmotske dehidratacije kore naranče
2. Vrijednosti NMC (normalizirani sadržaj vode) su se neznatno snižavale porastom koncentracija otopina kod svih obrada, ali nije bilo značajnijih razlika između samih obrada. Nasuprot tome, porastom koncentracija otopina rasle su vrijednosti NSC (normalizirani sadržaj suhe tvari), pri čemu su kod pulsirajuće vakuum obrade (PVOD) zabilježene niže NSC vrijednosti u odnosu na ostale obrade
3. Pad L* vrijednosti kod svih obrada veći je u više poroznom albedu, jer je unutar tkiva izraženija izmjena plin-tekućina (otopina). Usporedbom a* vrijednosti za flavedo u uzorcima obrađenima 65%-tnim narančinim sirupom (NS) nakon OD i nakon UZPVOD, kao i vizualnim opažanjem nakon obrada, primijećeno je značajno povećanje intenziteta crvene boje zbog predobrade ultrazvukom, kao i primjene vakuuma (50 mbar).
4. Niže koncentracije fruktoze i saharoze (45% i 55%), neovisno o obradi, rezultirale su i nižim vrijednostima parametara teksture kore naranče. Ultrazvučna pulsirajuća vakuum obrada je značajnije utjecala na omekšavanje teksture od osmotske dehidratacije pri atmosferskom tlaku (OD) i pulsirajuće vakuum obrade (PVOD)
5. Porastom suhe tvari, odnosno povećanjem koncentracija šećera u pojedinim obradama, vrijednosti temperature staklastog prijelaza (T_g) su se povećavale. Utjecaj trehaloze na povećanje vrijednosti T_g bio je najveći na primjeru obrada sa kombinacijama saharoze i trehaloze (45% S + 10% T i 45% S + 20% T). Pomak T_g vrijednosti iznosio je 15 °C.
6. Obrada kore sa fruktozom u kombinaciji sa trehalozom (45% F + 10% T i 45% F + 20% T) imala je manji utjecaj na staklasti prijelaz od kombinacije saharoze i trehaloze. Pomak početne temperature staklastog prijelaza iznosio je oko 5°C.
7. Nije bilo značajnijih promjena specifičnog toplinskog kapaciteta (Δc_p) u obrađenim uzorcima u odnosu na neobrađeni.

6. LITERATURA

- Bampidis VA, Robinson PH: Citrus by-product as ruminant feed: A review. *Animal Feed Science and Technology*, 128: 175-217, 2006.

- Bourne MC: *Food texture and viscosity second edition: concept and measurement*. Academic Press, New York, 2002.

- Chafer M, Ortola MD, Chiralt, Fito P: *Orange peel products obtained by osmotic dehydration.* Technomic Publishing Company, Inc., 2001.

- Colacco C, Roser B: *Trehalose-a multifunctional additive for food preservation*. U Food Packaging and Preservation, Blackie Professional, London, 1995.

- Crowe JH, Crowe LM, Carpenter JF, Rudolph AS, Wistrom CA, Spargo BJ, Anchordoguy TJ: Interactions of sugars with membranes. *Biochimica et Biophysica Acta,* 947: 367-384, 1988.

-Crowe JH, Crowe LM: Preservation of mammalian cells- learning nature´s tricks. *Nature Biotechnology*, 18: 145-147, 2000.

- Feng H, Gustavo V, Barbosa- Canovas, Weiss J: *Ultrasound technologies for food and bioprocessing*. USA, 2011.

- Filipović V: Uticaj procesa osmotske dehidratacije na prenos mase i kvalitet mesa svinja. *Doktorska disertacija*. Tehnološki fakultet prehrambeno-biološke nauke. Novi Sad, 2013.

- Green JL, Angell CA: Phase relations and vitrification in saccharide-water solutions and the trehalose anomaly. *The Journal of Physical Chemistry*: 93, 2880-2882, 1989.

- Hogson W: The Citrus Industry, Horticultural Varieties of Citrus, *Riverside CA*: University of California Division of Agricultural Sciences, 1967.

- Katalinić V: *Kemija mediteranskog voća i tehnologija prerade.* Skripta, Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu, 2006.

- Kimball DA: Citrus Processing: a Complete Guide (2d), New York, Springer, 450, 1999.

- Kopjar M: Utjecaj dodataka trehaloze na kvalitetu paste od jagoda. *Disertacija.* Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2007.

- Ladaniya MS: *Citrus fruit, biology, technology and evaluation.* Principal Scientist (Horticulture) ICAR Reserach Complex for Goa Ela, Goa, India, 2008.

- Lazarides H, Nicolaidis A, Katsanidis E: Sorption behaviour changes induced by osmotic preconcentration of apple slices in different osmotic media. *Journal of Food Science*, 60 (2): 348-359, 1995.

- Lelas V: *Fizička svojstva hrane.* Prehrambeno- tehnološko inženjerstvo I., Zagreb, 2006.

-Lenart A, Flink JM: Osmotic concentration of potato I. Criteria for the end-point of the osmosis process. *Journal of Food Science and Technology,* 19: 45-63, 1984.

- Leslie SB, Israeli E, Lighthart B, Crowe JH, Crowe LM: Trehalose and sucrose protect both membranes and proteins in intact bacteria during drying. *Applied and Environmental Microbiology,* 61: 3592-3597, 1995.

- Lovrić T: *Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva*. Zagreb, Hinus, 2003.

- Mazzobre MF, Del Pilar Buera M: Combined effects of trehalose and cations on thermal resistance of beta-galactosidase in freeze-dried systems. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1473: 337-344, 1999.

- Mesaroš-Kanjski E: Zimski zaštitnici, Narodni znanstveni list, 2002.

-Moreira R, Sereno AM: Evaluation of mass transfer coefficiats and volumetric shrinkage during osmotic dehydration of apple using sucrose solutions in static and non-static conditions. *Journal of Food Engineering*, 57: 25-31, 2003.

- Moreno J, Chiral A, Escriche I, Serra JA: Effect of blanching/osmotic dehydration combined methods on quality and stability of minimally processed strawberries. *Food Research International*, 33: 609-616., 2000.

- Nedić Tiban N: Primjena diferencijalne motridbene kalorimetrije za utvrđivanje patvorenja meda. *Doktorski rad.* Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2005.

- Peterson MS, Johnson AH: *Encyclopedia of food science.* The Avi Publishing Company, Inc., Vostport, Connecticut, 1978.

- Pichler A: Utjecaj dodataka i skladištenja na kvalitetu, biološka i termofizikalna svojstva paste od maline. *Doktorski rad.* Prehrambeno- tehnološki fakultet Osijek, 2011.

- Piližota V: Vakuum impregnacija. 2014.
http://studenti.ptfos.hr/Diplomski_studij/Minimalno_procesiranje_hrane/

- Rahman MS, Lamb J: Osmotic dehydration of pineapple. *Journal of Food Science and Technology,* 27: 150-152, 1990.

- Richards B, Krakowkab S, Dexterc LB, Schmidd H, Wolterbeeke APM., Waalkens-Berendsene DH, Shigoyukif A, Kurimotof M: Trehalose - a review of properties, history of use and human tolerance, and results of multiple safety studies. *Food and Chemical Toxicology*, 40: 871-898, 2002.

- Shi J, Xue SJ: Application and development of osmotic dehydration technology in food processing, advances in food dehydration. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 187-208, 2009.

- Van der Maarel MJEC, Van der Veen B, Uitdehaag JCM, Leemhuis H, Dijkhuizen L: Properties and applications of starch-converting enzymes of the α-amylase family. *Journal of Biotechnology* 2: 137-155, 2002.

- Van der Plaats G: The Practice of Thermal Analysis. Mettler Toledo, 1992.

- Von Elbe JH, Schwartz S: *Colorants u food chemistry.* Fennema, OR, Amarcel Denker, Inc., New York, 1996.

- Xin Y, Min Zhang, Adhikari B: Effect of trehalose and ultrasound-assisted osmotic dehydration on the state of water and glass transition temperature of broccoli. *Journal of Food Engineering*, 119: 640-647, 2013.

- Zhao Y, Xie J: Trends in Food Science & Technology 15: 434-451, 2004.

- Zhou A, Benjakul S, Pan K, Gong J, Liu X: Cryoprotective effects of trehalose and sodium lactate on tilapia (Sarotherodon nilotica) surimi during frozen storage. *Food Chemistry* 96: 96-103, 2006.

- web 1 Ljekovitost naranče. http://www.gazdarica.com/stranice/kuharica/teme/Naranca-kraljica-zime, (21.6.2015.)

- web 2 Karolyi D: *Sadržaj vlage i a_w vrijednosti.* http://www.poslovniforum.hr/meso/2004_1_04.asp, (15.07.2015.)