Utjecaj otopljenog kisika na kvalitetu voćnih sokova pakiranih u višeslojnu, plastičnu i staklenu ambalažu

Jonjić, Maja

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:109:491085

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

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

Maja Jonjić

UTJECAJ OTOPLJENOG KISIKA NA KVALITETU VOĆNIH SOKOVA PAKIRANIH U VIŠESLOJNU, PLASTIČNU I STAKLENU AMBALAŽU

diplomski rad

Osijek, ožujak 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju
Katedra za primijenjenu kemiju i instrumentalne metode
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Ambalaža i pakiranje hrane
Tema rada je prihvaćena na XII sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 23.09.2015.
Mentor: *izv. prof. dr. sc. Lidija Jakobek Barron*

UTJECAJ OTOPLJENOG KISIKA NA KVALITETU VOĆNIH SOKOVA PAKIRANIH U VIŠESLOJNU, PLASTIČNU I STAKLENU AMBALAŽU

Maja Jonjić, 262-DI

Sažetak:

U ovom radu praćen je utjecaj otopljenog kisika na kvalitetu voćnih sokova pakiranih u staklenu (GL70 i GL71), višeslojnu (84) i plastičnu ambalažu (PET) tijekom 90 dana skladištenja. Kvaliteta sokova određivala se praćenjem sljedećih parametara: količine ukupnih polifenola, ukupnih antocijanina, ukupne kiselosti i topive suhe tvari. Ukupni polifenoli određeni su Folin-Ciocalteau metodom, ukupni antocijanini pH-diferencijalnom metodom, ukupna kiselost potenciometrijskom titracijom. Topiva suha tvar određena je refraktometrom, a otopljeni kisik oksimetrom. Rezultati su pokazali da je došlo do povećanja ukupnih polifenola te smanjenja ukupnih antocijanina. Ukupna kiselost pokazala je fluktuaciju dok se topiva suha tvar neznatno smanjila. Koncentracija otopljenog kisika se blago smanjivala tijekom skladištenja. Moguće je da su oksidacijske reakcije uzrokovale spomenute promjene, no nije pronađena korelacija između promjena u parametrima kvalitete te u smanjenu koncentracije kisika. Promjene su bile statistički značajne kod smanjenja ukupnih antocijanina i povećanja ukupnih polifenola unutar 90 dana skladištenja za sve tri vrste ambalaže.

Ključne riječi: voćni sok, staklena ambalaža, višeslojna ambalaža, plastična ambalaža, polifenoli

Rad sadrži: 33 stranice
15 slika
6 tablica
16 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1.	*red. prof. dr. sc. Mirela Kopjar*	predsjednik
2.	*izv. prof. dr. sc. Lidija Jakobek Barron*	član-mentor
3.	*red. prof. dr. sc. Daniela Čačić Kenjerić*	član
4.	izv. prof. dr. sc. Ivica Strelec	zamjena člana

Datum obrane: 10. ožujak 2017.

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 Applied Chemistry and Ecology
Subdepartment of Applied Chemistry and Instrumental Methods
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Course title: Package and food packaging
Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology Osijek at its session no. XII held on 23.09.2015.
Mentor: *Lidija Jakobek Barron,* PhD, associate professor

INFLUENCE OF DISSOLVED OXYGEN ON THE QUALITY OF FRUIT JUICES PACKAGED IN MULTILAYER, PLASTIC AND GLASS PACKAGING MATERIALS

Maja Jonjić, 262-DI

Summary:
In this work, the influence of dissolved oxygen on the fruit juice quality packaged in glass (GL70 and GL71), multilayer (84) and plastic packaging (PET) during a 90-day period was measured. The quality of fruit juices was determined by monitoring the following parameters: the amount of total polyphenols, total anthocyanins, total acidity and soluble solids. Total polyphenols were determined by using the Folin-Ciocalteau method, total anthocyanins by using pH-differential method and total acidity by using potentiometric titration. Soluble solids were determined with refractometer and dissolved oxygen by oximetry. The results showed that total polyphenols increased, and total anthocyanins decreased. The total acidity showed fluctuations, while soluble solids slightly decreased. The concentration of dissolved oxygen slightly decreased during the storage. It is possible that oxidation reactions caused these changes, but no correlation was found between the changes in the quality parameters and oxygen concentration decrease. Changes of total anthocyanins and total polyphenols were statistically significant during the 90 day storage for all three types of packaging.

Key words: fruit juice, glass packaging, multilayer packaging, plastic packaging, polyphenols

Thesis contains: 33 pages
15 figures
6 tables
16 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1. *Mirela Kopjar,* PhD, full professor — chair person
2. *Lidija Jakobek Barron,* PhD, associate professor — supervisor
3. *Daniela Čačić Kenjerić*, PhD, full professor — member
4. *Ivica Strelec*, PhD, associate professor — stand-in

Defense date: March 10th, 2017.

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

Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Lidiji Jakobek na predloženoj temi, vodstvu, stručnoj pomoći, brojnim korisnim savjetima i strpljenju tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem dipl. ing Petri Krivak i dr. sc. Ivani Tomac na pruženoj pomoći i susretljivosti tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem svim profesorima, asistentima, kolegama, a najviše svojim roditeljima koji su mi na razne načine pomogli tijekom studija.

Sadržaj:

1. UVOD..... 1
2. TEORIJSKI DIO..... 3
2.1. Voćni sokovi..... 4
2.2. Ambalaža za voćne sokove..... 4
2.2.1. Staklena ambalaža..... 5
2.2.2. Plastična ambalaža..... 6
2.2.3. Višeslojna ambalaža..... 7
2.3. Kvaliteta voćnih sokova..... 7
2.3.1. Polifenolni spojevi..... 8
2.3.1.1. Flavonoidi..... 9
2.3.1.1.1. Antocijanini..... 9
2.3.1.1.2. Flavonoli 10
2.3.1.1.3. Flavanoli..... 10
2.3.1.2. Fenolne kiseline..... 10
2.3.1.3. Značaj polifenola za zdravlje ljudi..... 11
2.3.2. Kiselost..... 12
2.3.3. Utjecaj kisika na kvalitetu voćnih sokova..... 12
3. EKSPERIMENTALNI DIO..... 13
3.1. Zadatak..... 14
3.2. Materijali i metode..... 14
3.2.1. Uzorci voćnih sokova..... 14
3.2.2. Kemikalije..... 15
3.2.3. Plan istraživanja..... 15
3.2.4. Određivanje otopljenog kisika u voćnim sokovima..... 15
3.2.5. Određivanje ukupnih antocijanina i ukupnih polifenola..... 16
3.2.6. Određivanje topive suhe tvari (šećera)..... 17
3.2.7. Određivanje ukupnih kiselina u voćnim sokovima potenciometrijskom titracijom..... 17
3.2.8. Statistička obrada podataka..... 17
4. REZULTATI..... 19
5. RASPRAVA..... 25
6. ZAKLJUČAK..... 29
7. LITERATURA..... 31

Popis oznaka, kratica i simbola

PE polietilen

PP polipropilen

PS polistiren

PVC poli(vinil-klorid)

PVDC poli(viniliden- klorid)

PET poli(etilen- tereftalat)

PA poliamidi

PC polikarbonati

GL70 bezbojno staklo

GL71 zeleno staklo

84 papir i karton/plastika/aluminij

HCl klorovodična kiselina

A apsorbancija

DF konačan volumen/ volumen soka (*eng. Diluction factor*)

MW molekularna težina (*eng. Molecular weight*)

1. UVOD

Voćni sokovi su osjetljivi proizvodi čija kvaliteta ovisi prvenstveno o kvaliteti svježeg voća - o vrsti i zrelosti voća, omjeru kiselina i šećera, o hlapivim spojevima arome, fenolnim spojevima i sadržaju askorbinske kiseline (Robertson, 1993). Kvalitetu voćnih sokova nakon proizvodnje znatno mogu narušiti uvjeti skladištenja kao što su temperatura, svjetlost ili ambalaža u koju su pakirani (Robertson, 1993; Vujković i sur., 2007). Da bi voćni sokovi sačuvali kvalitetu kroz cijeli vijek trajanja, potrebno ih je pakirati u prikladnu ambalažu. Najčešće ih se pakira u staklenu, plastičnu i višeslojnu, rjeđe u metalnu ambalažu. Staklena ambalaža ima vrlo dobre osobine i najbolje štiti askorbinsku kiselinu i ostale nutrijente od oksidativne degradacije. Također, dobra svojstva pokazuju i razne vrste kombiniranih ambalažnih materijala, dok plastična ambalaža, ovisno o vrsti, odgovara ukoliko je nepropusna/slabo propusna na kisik (Robertson, 1993). Prema tome, izbor ambalažnog materijala ima značajan utjecaj na očuvanje kvalitete.

Na kvalitetu voćnih sokova utjecaj može imati i kisika otopljen u soku. Otopljeni kisik može uzrokovati razgradnju askorbinske kiseline, promjenu boje soka te promjenu arome (García-Torres i sur., 2009). Ove reakcije su vrlo kompleksne jer produkti reakcija s kisikom mogu ulaziti i u međusobne interakcije. Stoga je teško odrediti posljedice direktnih reakcija s kisikom (García-Torres i sur., 2009). Za određivanje utjecaja otopljenog kisika najbolje je ispitivati utjecaj kisika na jedan ili dva parametra kvalitete kao što su sadržaj polifenola, askorbinska kiselina, kiseline i šećeri. Ispitivanja je također bolje izvršiti u realnim sustavima, a ne u model otopinama (García-Torres i sur., 2009) radi realnijeg proučavanja utjecaja kisika na promjene u soku.

Cilj ovog rada bio je ispitati da li otopljeni kisik utječe na kvalitetu voćnih sokova pakiranih u staklenu, plastičnu i višeslojnu ambalažu tijekom 90 dana skladištenja. Isto tako, cilj je bio ispitati da li kvaliteta ovisi o vrsti ambalaže. Kvaliteta voćnih sokova praćena je određivanjem polifenolnih spojeva (ukupni polifenoli, ukupni antocijanini), ukupne kiselosti potenciometrijskom titracijom i mjerenjem topive suhe tvari (postotka šećera). Otopljeni kisik mjeren je pomoću oksimetra. Ispitivanje je izvršeno na komercijalnim sokovima.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. VOĆNI SOKOVI

Voćni sok je nefermentiran proizvod, ali može fermentirati, a proizvodi se od jestivog dijela zdravog i svježeg voća koje je konzervirano hlađenjem ili smrzavanjem jedne ili više vrsta pomiješanih zajedno, a ima boju, aromu i okus karakterističan za sok od voća od kojega je napravljen. Aroma, pulpa i čestice voćnog tkiva koji su dobiveni odgovarajućim fizikalnim postupcima iz iste vrste voća mogu biti vraćeni soku (Ministarstvo poljoprivrede, 2013).

U posljednjih nekoliko godina, u razvijenim zemljama, porasla je potrošnja prerađenih proizvoda, među njima i voćnih sokova, koji su postali popularni zbog lake konzumacije i zbog toga što su proizvodi visoke nutritivne kvalitete (Ros-Chumillas i sur., 2007).

Zadovoljavajuća proizvodnja voćnih sokova ovisi o ispravnoj procjeni sirovog materijala. Ključni korak u preradi voćnih sokova, s gledišta pakiranja, je korak deaeracije (odzračivanja). Ovaj korak je važan i zbog smanjenja oksidacijskih reakcija, koje se mogu dogoditi u voćnom soku (npr. oksidacija askorbinske kiseline i spojeva okusa) i zbog smanjenja korozije, ukoliko je sok naknadno pakiran u metalnu ambalažu. S gledišta pakiranja, postoje tri vrste voćnih sokova: nerazrijeđeni sokovi (10-13° Brix-a), koncentrirani sokovi (42 ili 65° Brix-a) i nektari (20- 35° Brix-a) (Robertson, 1993).

Voćni sokovi se smatraju osjetljivim proizvodima koji se mogu značajno promijeniti tijekom vijeka trajanja. Iako se temperatura pokazala kao najvažniji parametar koji utječe na kvalitetu voćnih sokova, također vrlo važnu ulogu igra i ambalaža u koju su sokovi pakirani (Siegmund i sur., 2004). Voćni sokovi pakiraju se u staklenu, plastičnu, višeslojnu i metalnu ambalažu (Robertson, 1993).

2.2. AMBALAŽA ZA VOĆNE SOKOVE

Adekvatna ambalaža je ona koja štiti proizvod tijekom njegova vijeka trajanja, održavajući ga svježim i neoštećenim te mu na taj način osigurava kvalitetu. Unatoč tome, ambalaža mora pružati i zaštitu od kvarenja namirnice. Kvarljivost, kao i narušavanje cjelovitosti ambalaže, mogu prouzročiti ozbiljne rizike za zdravlje (Ros-Chumillas i sur., 2007).

2.2.1. Staklena ambalaža

Staklo je anorganska tvar amorfne građe, koja se dobiva taljenjem određenih sastojaka i hlađenjem taline do postizanja vrlo velike viskoznosti, tj. do očvršćivanja u uvjetima kada je izbjegnuta kristalizacija osnovnih građevnih jedinica. U kemijskom smislu, staklo predstavlja smjesu silikata te alkalijskih i zemnoalkalijskih oksida (Vujković i sur., 2007). Za pakiranje sokova koristi se alumino-silikatno staklo, koje je otporno na vodu i kiseline, teško se topi i vrlo je tvrdo. Aluminijsko staklo sadrži natrijev oksid, kalcijev oksid, silicijev oksid i 10% aluminijevog oksida (Muhamedbegović i sur., 2015). Obojeno je svijetlo do tamnosmeđe ili svijetlo do tamnozeleno i od njega se prave boce za sokove (Vujković i sur., 2007). Staklena ambalaža ne propušta vodenu paru i plinove te je pogodna za pakiranje namirnica osjetljivih na kisik, kao i za namirnice koje sadrže lako hlapive komponente. Još neke od izraženih prednosti staklene ambalaže su: transparentnost (varijacije u boji stakla štite sadržaje koji su osjetljivi na svjetlost), nepropusnost (staklo je nepropusno za plinove, paru, arome i mikroorganizme pa održava proizvod svježim u dužem vremenskom periodu bez pogoršanja okusa i arome), inertnost (staklo je bez mirisa te proizvodi imaju čist okus te nema interakcije između ambalaže i hrane), kemijska otpornost (staklo je kemijski otporno na sve prehrambene proizvode u tekućem i čvrstom stanju), dekorativne mogućnosti (uključuje niz opcija štampanja dizajna i deklariranja), tekstura površine (većina staklene ambalaže ima glatku površinu, ali je moguće na površini postići i tzv. efekt leda ili gravirati tekst, logo ili grb na boci), dizajn oblika (mogućnost proizvodnje prepoznatljivog specifičnog oblika brendiranog proizvoda), pogodno za blažu termičku obradu proizvoda (staklo je pogodno za vruće punjenje i pasterizaciju prehrambenih proizvoda), lakoća otvaranja, čvrstoća, higijena (lako pranje i sušenje), ekološka prihvatljivost (staklene posude su povratna ambalaža pogodna za višekratnu uporabu i reciklažu). Mane staklene ambalaže su: krtost, relativno velika masa (povećava troškove transporta) i dosta loše iskorištenje skladišnog i transportnog prostora. Osim toga, mana stakla je lomljivost i osjetljivost na pucanje djelovanjem unutrašnjeg tlaka, udara ili termičkog šoka (Muhamedbegović i sur., 2015).

U razvoju staklene ambalaže, posebno se obraća pažnja na: smanjenje mase, oplemenjivanje solima i oblaganje staklenih boca plastičnim masama. Postoje dva načina kako se masa boce može smanjiti, a to su smanjenje debljine dna i tijela boce. Danas se sve veća pažnja posvećuje i kemijskom sastavu stakla, odnosno proizvodnji stakla s boljim mehaničkim svojstvima, jer takva boca može biti tanja, a samim time i manje mase. Boce se oplemenjuju solima vanadija,

titana ili aluminija koje se u prahu nanose u vrlo tankom sloju na vanjsku površinu boca odmah nakon njihovog oblikovanja. Te soli se, zatim, na vrućem staklu razgrađuju, a nastali metalni oksidi vežu se za staklo te sprječavaju nastajanje sitnih nevidljivih pukotina na površini stakla (Muhamedbegović i sur., 2015).

2.2.2. Plastična ambalaža

Primarno, plastike su sintetski polimeri dobiveni iz sirove nafte. Sintetski polimeri su izgrađeni ponavljanjem velikog broja tzv. monomera (Muhamedbegović i sur., 2015). U **Tablici 1** su prikazani neki važniji polimeri od kojih se proizvodi ambalaža i njihove osnovne strukturne jedinice (Vujković i sur., 2007). Plastične mase su inertne, ali ne uvijek i nepropusne na plinove. Pozitivne karakteristike plastičnih masa su sljedeće: jeftine su i lagane, transparentne, mogu biti obojane, imati različitu zavarljivost, čvrstoću te različita barijerna svojstva. Zbog takvih svojstava, plastika zamjenjuje ostale vrste ambalažnih materijala. U usporedbi s ostalim vrstama ambalažnih materijala, plastična ima nisku cijenu, otpornost na atmosferske utjecaje, može se oblikovati uz manji utrošak energije i vremena. Neke plastične mase bubre u dodiru s nekim otapalima ili vodom. To je loše svojstvo koje smanjuje mehaničku stabilnost. Većina plastičnih materijala dobro propušta svjetlo, slabo propušta plinove te loše provode električnu struju i toplinu. Kemijske promjene pod utjecajem klimatskih čimbenika nazivaju se starenje. Starenje ambalaže je proces oksidacije koji uzrokuje gubitak dobrih mehaničkih i fizičkih svojstava. Brzina ovog procesa ovisi o utjecaju temperature i svjetla, a usporava se dodatkom stabilizatora koji sprječavaju oksidaciju vezajući kisik (Muhamedbegović i sur., 2015).

Tablica 1 Vrste polimera i njihove ponavljajuće jedinice (Vujković i sur., 2007)

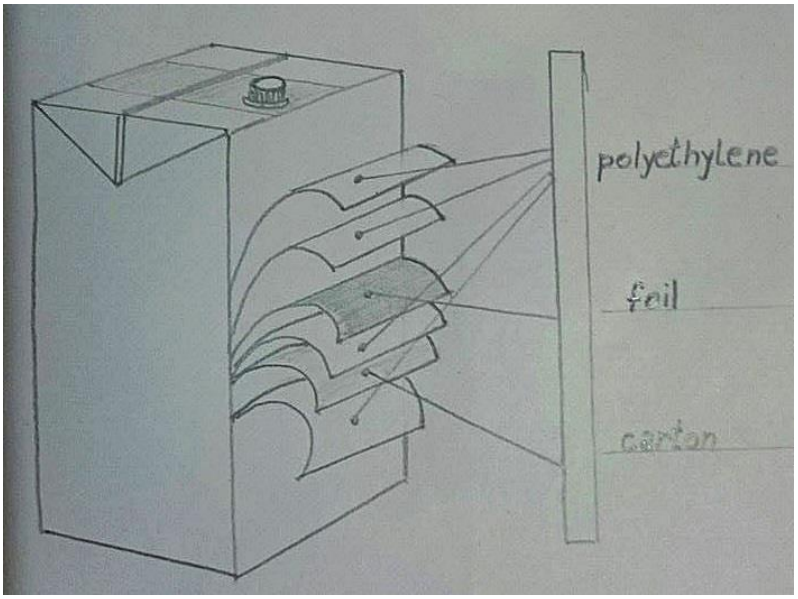
Polimeri	Ponavljane jedinice
Polietilen (PE)	[-CH_2-CH_2-]
Polipropilen (PP)	[-CH_2-CH(CH_3)-]
Polistiren (PS)	[-CH_2-CH(C_6H_5)-]
Poli(vinil- klorid) (PVC)	[-CHCl-CH_2-]
Poli(viniliden- klorid) (PVDC)	[-CHCl-CHCl-]
Poli(etilen- tereftalat) (PET)	[-O-CH_2-CH_2-OOC-C_6H_4-CO-]
Poliamidi (PA)	[-OC-(CH_2)n-NH-] ili [-OC-(CH_2)n-CO-NH-(CH_2)m-NH-]
Polikarbonati (PC)	[-O-R_1-O-COO-R_2-]
Poliuretani	[-O-CO-NH-R_1-NH-COO-R_2-]

2.2.3. Višeslojna ambalaža

Višeslojni ambalažni materijali se mogu na temelju sastava grupirati u dvije grupe i to:

- višeslojni polimerni materijali i
- kombinirani materijali (**slika 1**).

Ovu vrstu ambalaže čine dva ili više polimernih slojeva. Kod kombiniranih materijala sačinjenih od polimernih slojeva spojenih s drugim ambalažnim materijalima, vanjski sloj ambalaže može biti napravljen od papira ili kartona, a unutrašnji slojevi od polietilena (PE), poli(vinil-klorida) (PVC), polistirena (PS), polipropilena (PP) i poli(viniliden-klorida) (PVDC) (Vujković i sur., 2007). Svrha svakog sloja ovakve ambalaže je da prenosi dobre, ali i da prikriva loše karakteristike ostalih slojeva. Time se postižu bolja barijerna svojstva prema svjetlosti, vlazi, plinovima i nekim lakohlapivim komponentama. Naravno, vrlo važno je da unutrašnji materijal bude netoksičan prema hrani (Vujković i sur., 2007; Muhamedbegović i sur., 2015).



Slika 1 Kombinirani ambalažni materijali

2.3. KVALITETA VOĆNIH SOKOVA

Kvaliteta voćnih sokova ovisi prvenstveno o:

- vrsti i zrelosti svježeg voća,

- omjeru kiselina i šećera,

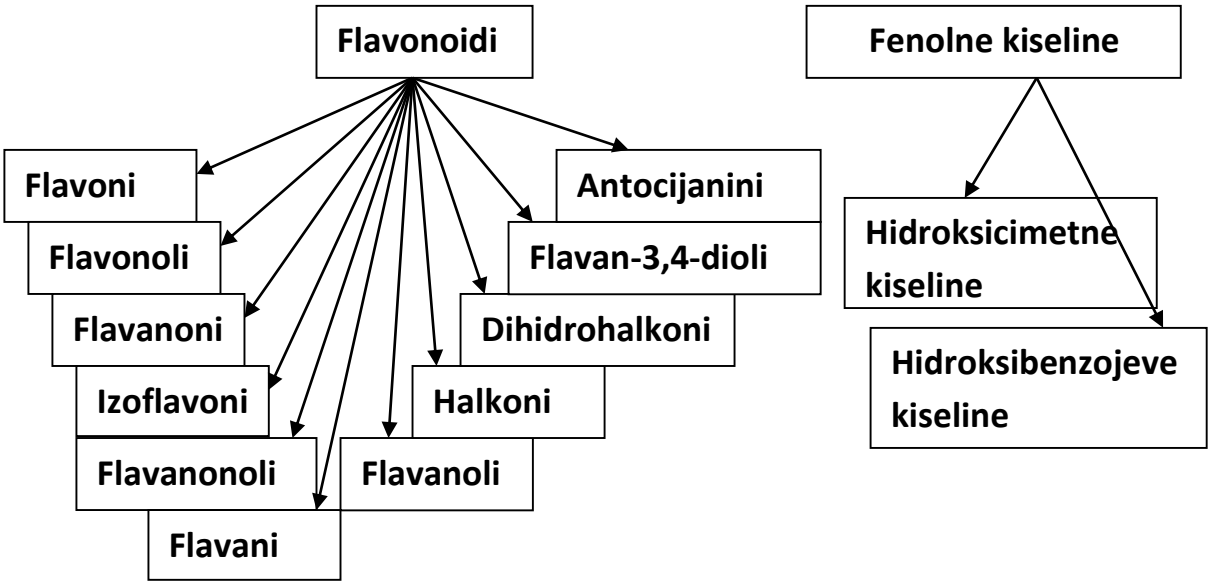
- hlapljivim spojevima arome,
- fenolnim spojevima i
- sadržaju askorbinske kiseline (Robertson, 1993).

Da bi voćni sokovi bili kvalitetni, njihov sastav trebao bi biti sličan sastavu voća te se ne bi trebao promijeniti tijekom skladištenja. Posebno se to odnosi na sadržaj polifenolnih spojeva te vitamina C.

2.3.1. Polifenolni spojevi

Polifenolne tvari čine jednu od najbrojnijih i široko rasprostranjenih skupina spojeva u biljkama. Proizvodi su sekundarnog metabolizma biljaka i tvari su koje nisu esencijalne za ljudski organizam (Jakobek, 2007).

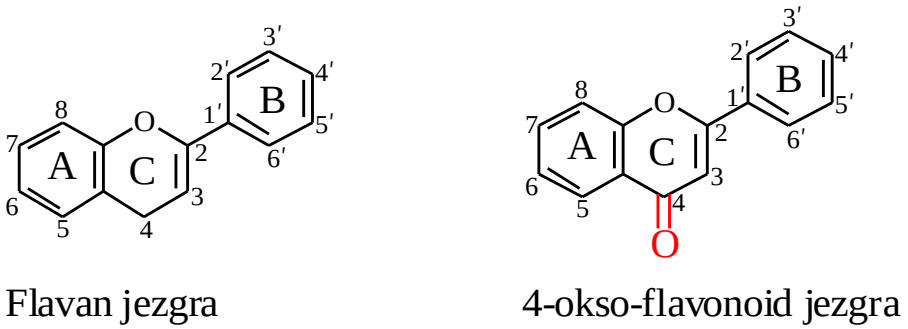
Najveću i najvažniju skupinu polifenola čine flavonoidi. Dijele se na nekoliko podgrupa, prikazanih na **slici 2**. U biljkama prevladavaju tri podgrupe: flavonoli, antocijanini i flavan-3-oli (flavanoli). Osim flavonoida, važna skupina biljnih polifenola su i fenolne kiseline (**slika 2**) (Jakobek, 2007).



Slika 2 Glavne skupine biljnih flavonoida i fenolnih kiselina (Jakobek, 2007)

2.3.1.1. Flavonoidi

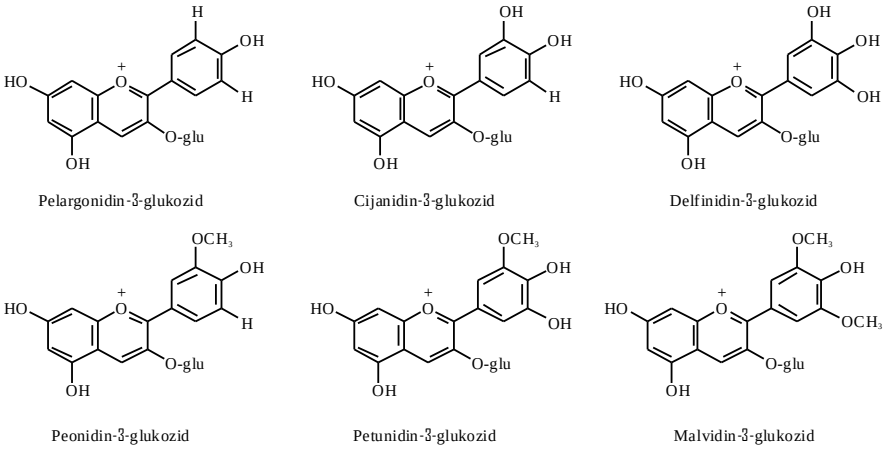
Flavonoidi su najbrojnija skupina polifenola, a osnovu njihove strukture čini flavonoidna jezgra (**slika 3**) koja se sastoji od dva fenolna prstena (A i B prsten) te heterocikličkog prstena C (Jakobek, 2007).



Slika 3 Osnovna kemijska struktura flavonoida (Jakobek, 2007)

2.3.1.1.1. Antocijanini

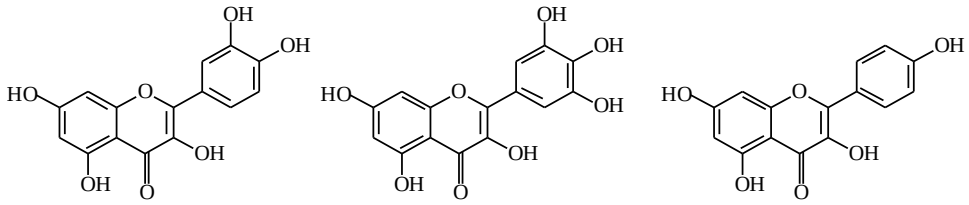
Antocijanini (**slika 4**) su biljni pigmenti koji voću i povrću daju boju. Imaju karakterističnom kemijsku strukturu flavonoida C_6-C_3-C_6 (Jakobek, 2007).



Slika 4 Kemijska struktura 6 osnovnih glukozida antocijanina (Jakobek, 2007)

2.3.1.1.2. Flavonoli

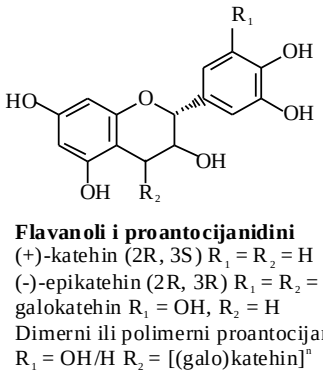
Osnovna kemijska struktura flavonola je C_6-C_3-C_6 (**slika 5**). Pojavljuju se gotovo isključivo kao glikozidi u kojima je šećerna jedinica uglavnom vezana na C3 atom (Jakobek, 2007).



Slika 5 Kemijska struktura osnovnih flavonola (Jakobek, 2007)

2.3.1.1.3. Flavanoli

Karakterizira ih osnovna C_6-C_3-C_6 struktura, a poznati su i kao flavan-3 oli ili katehini (**slika 6**) (Jakobek, 2007).

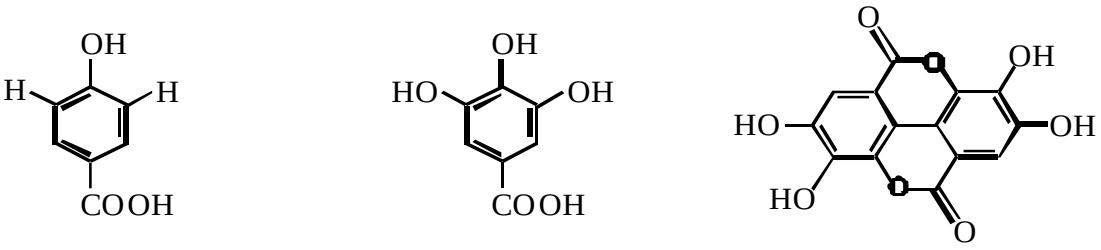


Slika 6 Kemijska struktura flavanola i proantocijanidina (Jakobek, 2007)

2.3.1.2. Fenolne kiseline

Fenolne kiseline su rijetko prisutne u slobodnom obliku, a najčešće se pojavljuju esterificirane s vinskom ili kina kiselinom (Jakobek, 2007).

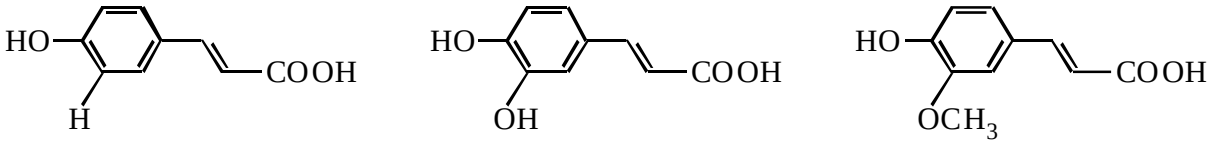
Hidroksibenzojeve kiseline (**slika 7**) imaju osnovnu C_6-C_1 strukturu. Različitosti u strukturi u pojedinim hidroksibenzojevim kiselinama javljaju se zbog hidroksilacije ili metilacije na aromatskom prstenu (Jakobek, 2007).



p-hidroksibenzojeva kiselina galna kiselina elaginska kiselina

Slika 7 Kemijska struktura hidroksibenzojevih kiselina (Jakobek, 2007)

Primjeri hidroksicimetnih kiselina dani su na **slici 8** (Jakobek, 2007).



p-kumarinska kiselina kafeinska kiselina ferulična kiselina

Slika 8 Kemijska struktura tri najčešće hidroksicimetne kiseline (Jakobek, 2007)

2.3.1.3. Značaj polifenola za zdravlje ljudi

Polifenoli imaju izrazito pozitivan utjecaj na ljudsko zdravlje te se redovita konzumacija voća i ostalih namirnica bogatih polifenolima povezuje sa smanjenjem rizika od nastanka različitih bolesti krvožilnog sustava i malignih bolesti (Jakobek, 2007). Polifenoli pokazuju razne pozitivne učinke na ljudsko zdravlje, kao npr.: antikarcinogene, antiupalne, antialergene, imunomodulirajuće, antimikrobne učinke. Polifenoli ostvaruju navedene učinke djelujući kao antioksidansi, kelatori dvovalentnih kationa, inhibitori aktivnosti određenih enzima (DNA topoizomeraza II, protein kinaza C, protein tirozin kinaza), kao i modulatori aktivnosti određenih enzima (Wollgast i Anklam, 2000).

S obzirom na količinu polifenola, od voća se posebno ističe tamno obojeno bobičasto, jagodasto i koštuničavo voće. Pokazalo se da je redovita konzumacija tog voća i njihovih proizvoda povezana sa znatno smanjenim rizikom od nastanka različitih bolesti krvožilnog sustava i malignih bolesti. Ovakav pozitivan utjecaj voća na ljudsko zdravlje pripisuje se,

između ostalog, sadržaju polifenola prisutnih u voću (Jakobek, 2007). Polifenolni spojevi prisutni su i u voćnim sokovima te zbog svojih pozitivnih učinaka predstavljaju jedan od parametara kvalitete sokova.

2.3.2. Kiselost

Krivotvorenje voćnih sokova je česta pojava na tržištu, stoga analiza organskih kiselina ima glavnu ulogu u ispitivanju autentičnosti voćnih sokova. Tako npr. višak jabučne kiseline može biti pokazatelj dodatka soka od jabuke u neki skuplji voćni sok. Osim jabučne, ostale važne organske kiseline pri utvrđivanju autentičnosti voćnih sokova su vinska, limunska i izolimunska (Ehling i Cole, 2011). Kiselost voćnih sokova se može mijenjati zbog oksidacije tijekom vremena i s obzirom na ambalažu u koju su upakirani.

2.3.3. Utjecaj kisika na kvalitetu voćnih sokova

Uvjeti skladištenja, temperatura, otopljeni kisik i izbor ambalažnog materijala voćnih sokova, utječu na sadržaj vitamina C, koji se tijekom vremena skladištenja oksidira i gubi. Izbor ambalažnog materijala igra glavnu ulogu u očuvanju kvalitete i roka trajanja voćnih sokova. Pri izboru ambalažnog materijala za pojedine voćne sokove, najprikladnije je izabrati onaj materijal koji odgovara ciljevima kvalitete, roku trajanja, temperaturi skladištenja i troškovima proizvoda. Prisutnost kisika utječe na kvarenje voćnih sokova. Štetan učinak otopljenog kisika na kvalitetu voćnih sokova uključuje razgradnju askorbinske kiseline, pojačano posmeđivanje, kao i rast aerobnih bakterija i plijesni. Koriste se razne metode pakiranja u svrhu smanjenja izloženosti voćnih sokova kisiku. Neke od njih uključuju pakiranje sokova u otporne ambalažne materijale, kao što su staklo ili visoko otporne folije u tetrapaku uz ispiranje dušikom, poboljšanje PET ambalaže miješanjem s aromatskim poliamidima, itd. Također se koriste tzv. hvatači kisika koji, uz odgovarajući ambalažni materijal, mogu znatno smanjiti količinu otopljenog kisika u voćnim sokovima (Ros-Chumillas i sur., 2007).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak u ovom radu bio je utvrditi da li otopljeni kisika ima utjecaj na kvalitetu voćnih sokova pakiranih u plastičnu, staklenu i višeslojnu ambalažu. Isto tako, cilj je bio ispitati da li kvaliteta ovisi o vrsti ambalaže.

Provedeno istraživanje odvijalo se u vremenskom periodu od 90 dana, tijekom kojeg su se pratili sljedeći parametri:

- topiva suha tvar (postotak šećera)
- titracijska kiselost
- ukupni polifenoli
- ukupni antocijanini

Praćena je i

- koncentracija otopljenog kisika

  da bi se utvrdilo da li dolazi do promjena u količini kisika tijekom 90 dana skladištenja s obzirom na ambalažu u koju su sokovi bili pakirani te da li je kisik imao utjecaj na promjenu parametara kvalitete (topivu suhu tvar, ukupnu kiselost, ukupne polifenole i antocijanine).

Istraživanje je provedeno na uzorcima komercijalnih voćnih sokova od brusnice, crnog ribiza i jagode koji su bili pakirani u plastičnu, staklenu i višeslojnu ambalažu.

Koncentracija otopljenog kisika mjerena je pomoću oksimetra (mg l^{-1}), topiva suha tvar (šećeri) određivana je na refraktometru, a ukupna kiselost potenciometrijskom titracijom s NaOH. Ukupni polifenoli kvantificirani su pomoću Folin-Ciocalteu metode, a ukupni antocijanini pH diferencijalnom metodom.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Uzorci voćnih sokova

Za ovaj diplomski rad korišteni su uzorci komercijalnih voćnih sokova. Detalji ispitivanih sokova prikazani su u **tablici 2**.

Tablica 2 Vrsta ambalaže u koju su upakirani voćni sokovi

Voćni sok	Oznaka	Ambalažni materijal
Plastika		
Brusnica	PET	Poli(etilen-tereftalat)
Crni ribiz	PET	Poli(etilen-tereftalat)
Staklo		
Jagoda	GL70	Bezbojno staklo
Brusnica	GL70	Bezbojno staklo
Crni ribiz	GL71	Zeleno staklo
Višeslojna ambalaža		
Brusnica	84	Papir i karton/plastika/aluminij
Crni ribiz1	84	Papir i karton/plastika/aluminij
Crni ribiz2	84	Papir i karton/plastika/aluminij

3.2.2. Kemikalije

Korišteni su: natrijev karbonat (p.a), kalijev klorid (p.a), natrijev acetat trihidrat (p.a), Folin-Ciocalteu reagens (p.a) i natrijev hidroksid (p.a). Sve navedene kemikalije proizvedene su u firmi Kemika (Zagreb, Hrvatska). Galnu kiselinu (398225, ≥ 98%) proizvela je firma Sigma Aldrich (St. Louis, MO, SAD).

3.2.3. Plan istraživanja

Voćni sokovi pakirani u različitu ambalažu kupljeni su u istoj lokalnoj trgovini. Skladišteni su pod istim uvjetima (sobna temperatura) u vremenskom periodu od 90 dana. Ukupni polifenoli, ukupni antocijanini te topiva suha tvar praćeni su nulti, deseti, trideseti, šezdeseti i devedeseti dan istraživanja, ukupna kiselost nulti, deseti, šezdeseti i devedeseti dan, a otopljeni kisik nultog, šezdesetog i devedesetog dana. Sokovi su uzorkovani iz istih plastičnih boca te iz istih višeslojnih pakiranja. Nakon svakog uzorkovanja, zrak je istisnut iz ambalaže te je ambalaža pažljivo zatvorena, a zatvarač dodatno omotan samoljepljivom trakom da ne bi došlo do naknadne kontaminacije kisikom. Sokovi pakirani u staklenu ambalažu uzorkovani su iz iste boce unutar 30 dana eksperimenta, a 60-og i 90-og dana otvarane su nove boce za uzorkovanje. Odmah nakon uzorkovanja, određen je otopljeni kisik.

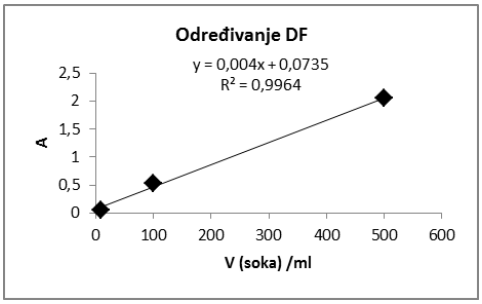
3.2.4. Određivanje otopljenog kisika u voćnim sokovima

Za određivanje otopljenog kisika u voćnim sokovima rabljen je oksimetar (AL20oxi, Aqualytic, Germany) uz pridržavanje uputstava za uređaj. Sokovi su sipani u laboratorijske čaše, a zatim

stavljeni na magnetsku miješalicu. U uzorak soka uronjena je elektroda oksimetra, prethodno kalibrirana prema udjelu kisika u zraku te je uz miješanje izmjerena količina otopljenog kisika u mg l^{-1}.

3.2.5. Određivanje ukupnih antocijanina i ukupnih polifenola

Za određivanje ukupnih antocijanina korištena je pH diferencijalna metoda, u kojoj se upotrebljavaju dvije puferske otopine, a to su pufer kalijevog klorida (KCl) (pufer 1) i pufer natrijevog acetata (pufer 2). Pufer 1 napravljen je otapanjem 1,86 g KCl-a u 1 l destilirane vode, a pH vrijednost je dodavanjem koncentrirane HCl, namještena na pH 1. Pufer 2 napravljen je otapanjem 54,43 g $CH_3CO_2Na \cdot 3H_2O$ u 1 l destilirane vode, a dodavanjem koncentrirane HCl, pH vrijednost je namještena na 4,5. Određen je faktor razrjeđenja (DF, engl. dilution factor) tako da su dodavani različiti volumeni sokova u pufer 1 (ukupan volumen 2 ml) te je mjerena *A* na spektrofotometru (UV 2005, Selecta, Španjolska) na 510 nm (**slika 9**).



Slika 9 Određivanje faktora razrjeđenja

Odabrano je mjerenje sa 100 µl soka u ukupnom volumenu 2000 µl (DF= konačni volumen/ volumen soka, DF = 20). Mjerenje je vršeno tako da je u prvu kivetu otpipetirano 100 µl voćnog soka i 1900 µl pufera 1 (kalijev klorid). U drugu kivetu otpipetirano je 100 µl soka i 1900 µl pufera 2 (natrijev acetat). Pripremljeni uzorci su ostavljeni 15 min na tamnom mjestu nakon čega je izmjerena njihova apsorbancija (*A*) na valnim duljinama od 510 i 700 nm (A_{510}, A_{700}) na spektrofotometru. Za slijepu probu korištena je destilirana voda, a apsorbancija uzoraka je izračunata prema sljedećoj formuli:

$$A = (A_{510} - A_{700})_{pH\ 1,0} - (A_{510} - A_{700})_{pH\ 4,5} \qquad (1)$$

Rezultati su izraženi u mg cijanidin-3-glukozida po l soka upotrebljavajući molarni apsorpcijski koeficijent (ε) cijanidin-3-glukozida (26 900 l mol^{-1} cm^{-1}) i molekularnu težinu (*MW*) cijanidin-3-glukozida (449,2 g mol^{-1}) prema formuli:

Ukupni antocijanini (mg l^{-1})= (A x MW x DF x 1000)/(ε x l) (2)

Za određivanje ukupnih polifenola najprije je otpipetirano 1590 µl destilirane vode, 10 µl uzorka voćnog soka, 100 µl Folin-Ciocalteu reagensa i 300 µl natrijevog karbonata (200 g l^{-1}), a za slijepu probu otpipetirano je 1600 µl destilirane vode, 100 µl Folin-Ciocalteu reagensa te 300 µl natrijevog karbonata, nakon čega je sve to stavljeno u vodenu kupelj temperature 40°C u vremenskom periodu od 30 minuta. Apsorbancija uzoraka izmjerena je na spektrofotometru (UV 2005, Selecta, Španjolska) na valnoj duljini od 765 nm (A_{765}) prema slijepoj probi. Galna kiselina analizirana je istim postupkom (0 – 500 mg l^{-1}) te je poslužila za pripravu kalibracijskog pravca. Rezultati su izraženi u mg l^{-1} ekvivalenta galne kiseline (GAE, engl. gallic acid equivalent).

3.2.6. Određivanje topive suhe tvari (šećera)

Topiva suha tvar (šećeri) u voćnim sokovima određena je na refraktometru (Abbeov refraktometar, model 2WAJ) koji ima mogućnost očitanja °Bx (udio topive suhe tvari). 1 °Bx odgovara 1 g šećera saharoze (topive suhe tvari) na 100 g otopine. Voćni sok sipan je na prizmu refraktometra te je očitan °Bx.

3.2.7. Određivanje ukupnih kiselina u voćnim sokovima potenciometrijskom titracijom

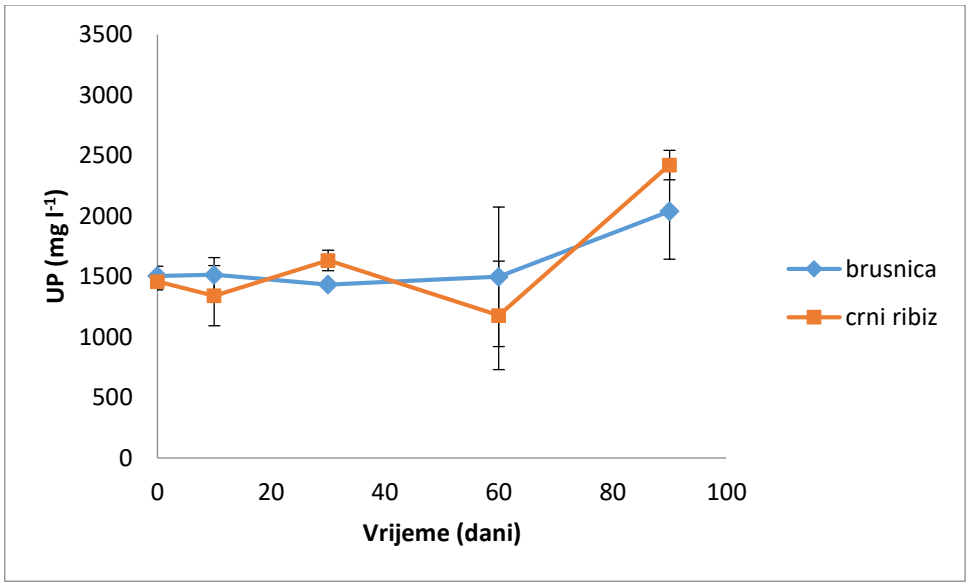
U laboratorijsku čašu stavljeno je 2 ml voćnog soka i 248 ml destilirane vode. U razrijeđenu otopinu soka uronjena je pH elektroda i sok je titriran dodavanjem NaOH (0,1 mol dm^{-3}) pomoću automatskog titratora (TitroLine 96, Schott Instruments, Njemačka). Nakon svakog dodatka lužine mjerena je pH vrijednost. Izračunata je vrijednost $\Delta pH/\Delta V$. Točka ekvivalencije očitana je iz diferencijalne krivulje potenciometrijske titracije, u kojoj je na ordinatu nanešena vrijednost $\Delta pH/\Delta V$, a na apscisu volumen dodane lužine (cm^3). Rezultat je izražen u g l^{-1} prema jabučnoj kiselini (1 ml NaOH odgovara 0,0067 g jabučne kiseline).

3.2.8. Statistička obrada podataka

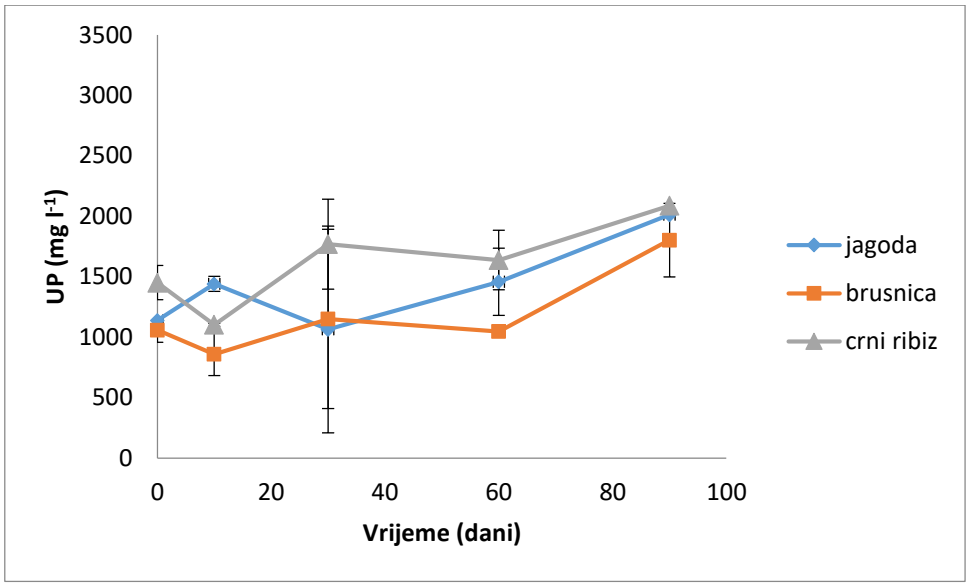
Ukupni antocijanini i ukupni polifenoli za svaki uzorak voćnog soka mjereni su u dva ponavljanja. Izračunate su srednje vrijednost i standardna devijacija (Microsoft Office Excel, Microsoft Corporation, Redmond, WA). Statistički značajne razlike u količini ukupnih

antocijanina i ukupnih polifenola između nultog i devedesetog dana istraživanja analizirane su korištenjem t- testa (*, **, *** označavaju značajnost za P≤0,05, P≤0,01, P≤0,001). Nadalje, promjene u koncentraciji ukupnih polifenola, ukupnih antocijanina, topive suhe tvari i kiselosti do kojih je došlo između 0-tog i 90-og dana uspoređene su s promjenama u koncentraciji kisika (između 0-og i 90-og dana skladištenja) te obrađene regresijskom analizom (Microsoft Office Excel, Microsoft Corporation, Redmond, WA).

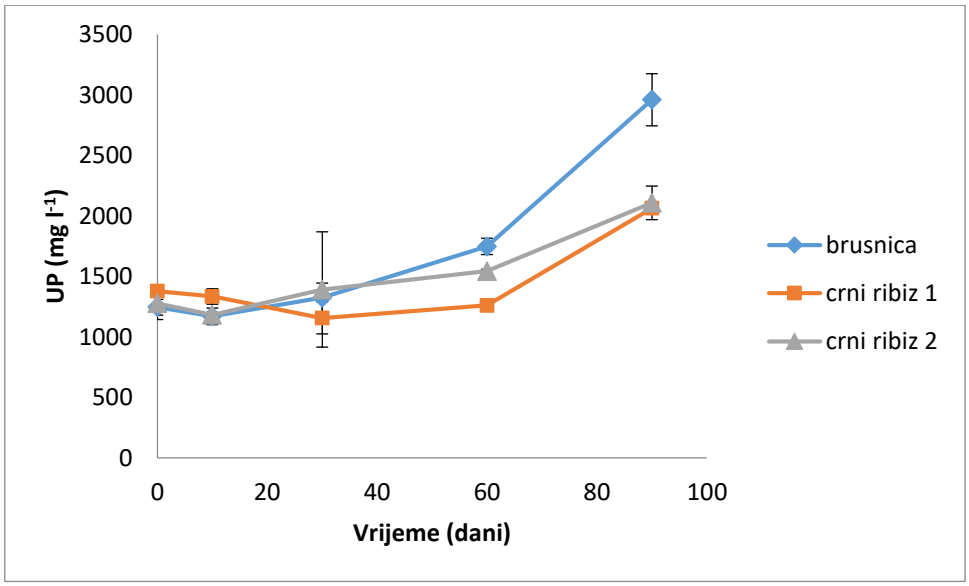
4. REZULTATI



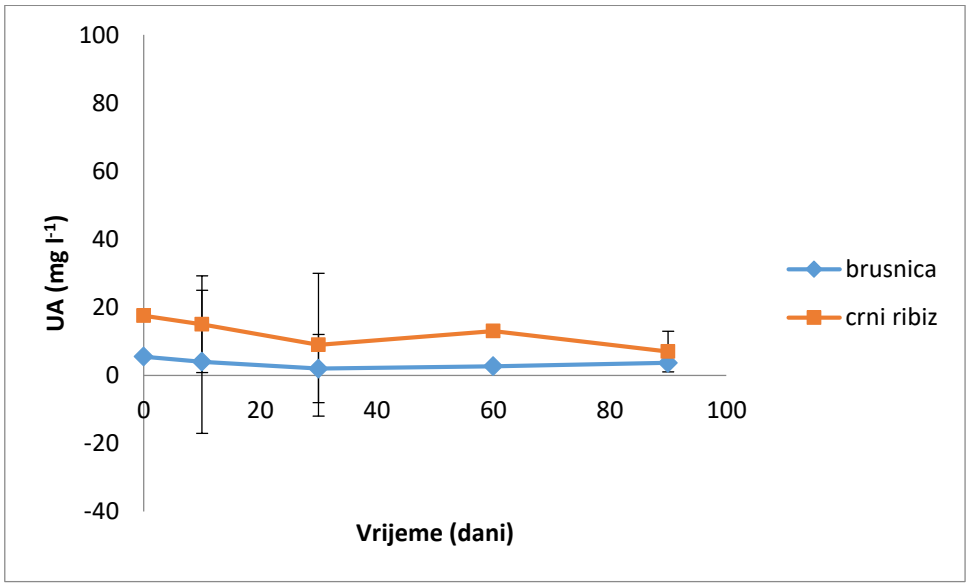
Slika 10 Koncentracija ukupnih polifenola (mg l^{-1}) u voćnim sokovima pakiranim u plastičnu ambalažu, tijekom 90 dana skladištenja.



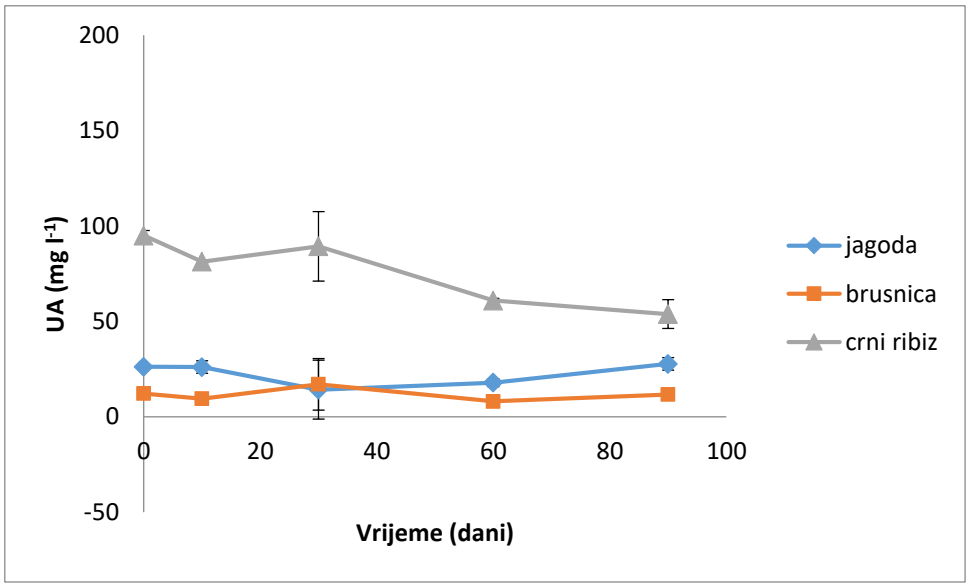
Slika 11 Koncentracija ukupnih polifenola (mg l^{-1}) u voćnim sokovima pakiranim u staklenu ambalažu, tijekom 90 dana skladištenja.



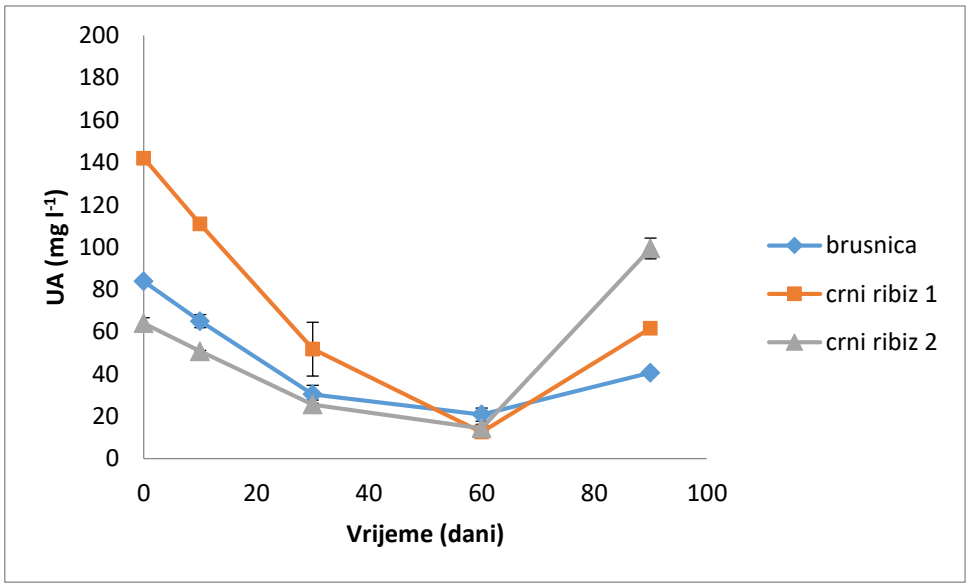
Slika 12 Koncentracija ukupnih polifenola (mg l^{-1}) u voćnim sokovima pakiranim u višeslojnu ambalažu, tijekom 90 dana skladištenja.



Slika 13 Koncentracija ukupnih antocijanina (mg l^{-1}) u voćnim sokovima pakiranim u plastičnu ambalažu, tijekom 90 dana skladištenja.



Slika 14 Koncentracija ukupnih antocijanina (mg l^{-1}) u voćnim sokovima pakiranim u staklenu ambalažu, tijekom 90 dana skladištenja.



Slika 15 Koncentracija ukupnih antocijanina (mg l^{-1}) u voćnim sokovima pakiranim u višeslojnu ambalažu, tijekom 90 dana skladištenja.

Tablica 3 Statistički značajne razlike između vrijednosti dobivenih 0 i 90 dana mjerenja na temelju p vrijednosti dobivenih t-testom

		p vrijednost	
		Ukupni antocijanini	**Ukupni polifenoli**
Pakiranje	Voćni sok		
Plastika			
	Brusnica	0,03893*	0,20258
	Crni ribiz	0,06407	0,01037*
Staklo			
	Jagoda	0,593836	0,00018***
	Brusnica	0,49291	0,09780
	Crni ribiz	0,01826*	0,14934
Višeslojno			
	Brusnica	0,00055***	0,00851***
	Crni ribiz 1	0,00068***	0,10508
	Crni ribiz 2	0,01228*	0,02605*

*, **, *** označavaju značajnost za P≤0,05, P≤0,01, P≤0,001

Tablica 4 Topiva suha tvar u voćnim sokovima zapakiranim u različitu ambalažu, tijekom 90 dana skladištenja

		Vrijeme (dani)				
		O dan	**10 dan**	**30 dan**	**60 dan**	**90 dan**
Topiva suha tvar				%		
Pakiranje	**Voćni sok**					
plastika						
	brusnica	15,5	15,5	15	14,5	14,3
	crni ribiz	14,0	14,5	14,3	14,3	13,0
staklo						
	jagoda	15,0	14,5	14,3	13,3	12,8
	brusnica	17,0	16,5	14,1	15,3	14,3
	crni ribiz	13,8	13,5	12,8	12,8	12,5
višeslojno						
	brusnica	13,5	12,5	11,5	11,5	11,5
	crni ribiz 1	15,0	13,75	12,0	13	11,5
	crni ribiz 2	15,0	13,75	13,3	12,8	12,3

Tablica 5 Ukupna kiselost voćnih sokova zapakiranih u različitu ambalažu, tijekom 90 dana skladištenja, određena potenciometrijskom titracijom

		Vrijeme (dani)			
		0 dan	**10 dan**	**60 dan**	**90 dan**
Kiselost		g l^{-1} *			
Pakiranje	Voćni sok				
Plastika					
	brusnica	10,2	17,1	12,6	16,9
	crni ribiz	13,2	17,6	13,4	13,6
Staklo					
	jagoda	9,6	13,9	11,4	9,9
	brusnica	9,2	13,9	11,4	11,4
	crni ribiz	11,2	15,9	15,8	14,1
Višeslojno					
	brusnica	8,5	8,5	11,7	11,39
	crni ribiz 1	12,6	15,6	13,9	19,3
	crni ribiz 2	11,4	15,2	16,3	23,8

*izražena kao g jabučne kiseline

Tablica 6 Koncentracija otopljenog kisika u voćnim sokovima zapakiranim u različitu ambalažu, tijekom 90 dana skladištenja

		Vrijeme (dani)		
		0 dan	**60 dan**	**90 dan**
Kisik		mg l^{-1}		
Pakiranje	**Voćni sok**			
plastika				
	brusnica	2,7	2,9	1,2
	crni ribiz	3,4	1,2	1,4
staklo				
	jagoda	1,1	1,2	1,2
	brusnica	1,4	1,4	1,2
	crni ribiz	1,2	1,1	0,9
višeslojno				
	brusnica	1,9	1,3	1,0
	crni ribiz 1	1,4	2,0	1,0
	crni ribiz 2	1,3	2,0	1,0

5. RASPRAVA

U ovom radu provedeno je istraživanje o utjecaju kisika na kvalitetu voćnih sokova pakiranih u plastičnu, staklenu i višeslojnu ambalažu u vremenskom periodu od 90 dana. U plastične boce bili su pakirani voćni sokovi od brusnice i crnog ribiza (oznaka PET, poli(etilen-tereftalat), u staklene boce sokovi od jagode i brusnice (oznaka GL70, bezbojno staklo) te sok od crnog ribiza (oznaka GL71, zeleno staklo). U višeslojnu ambalažu sačinjenu od papira i kartona/plastike/aluminija, bili su upakirani voćni sokovi od brusnice (oznaka 84) i sokovi od crnog ribiza od dva različita proizvođača (oznake 84). Parametri za praćenje kvalitete voćnih sokova bili su ukupni polifenoli (UP), ukupni antocijanini (UA), ukupna kiselost i udjel topive suhe tvari. Promjene vezane za količinu ukupnih polifenola praćene su korištenjem Folin Ciocalteu spektroskopske metode, a one vezane za količinu ukupnih antocijanina praćene su pomoću pH diferencijalne spektroskopske metode.

Na **slici 10** prikazana je koncentracija UP (mg l^{-1}) u voćnim sokovima, pakiranim u plastičnu ambalažu, tijekom 90 dana skladištenja. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da su UP stalni do 60-tog dana, a nakon 60-tog dana skladištenja došlo je do porasta UP u oba soka. Na **slici 11** prikazana je koncentracija UP (mg l^{-1}) u voćnim sokovima, pakiranim u staklenu ambalažu, tijekom 90 dana skladištenja. Iz grafičkog prikaza se vidi da UP pokazuju fluktuaciju, a nakon 60-tog dana zabilježen je i njihov blagi porast. **Slika 12** prikazuje koncentraciju UP (mg l^{-1}) u voćnim sokovima, koji su bili pakirani u višeslojnu ambalažu, tijekom 90 dana skladištenja te se može zaključiti da je koncentracija UP do 60-tog dana neznatno porasla, a značajniji porast zabilježen je nakon 60-tog dana.

Slika 13 prikazuje koncentraciju UA (mg l^{-1}) u voćnim sokovima pakiranim u plastičnu ambalažu te se iz grafičkog prikaza može zaključiti da koncentracija UA blago pada tijekom 90 dana skladištenja. Na **slici 14** prikazana je koncentracija UA (mg l^{-1}) u voćnim sokovima pakiranim u staklenu ambalažu, tijekom 90 dana skladištenja. Kod soka od crnog ribiza nakon 30-tog dana zabilježen je blagi pad koncentracije ukupnih antocijanina, dok kod preostala dva soka pakirana u staklenu ambalažu nije primijećena značajna promjena u sadržaju ukupnih antocijanina. **Slika 15** prikazuje koncentraciju UA (mg l^{-1}) u sokovima pakiranim u višeslojnu ambalažu, tijekom 90 dana skladištenja. Kod svih sokova vidljiv je pad UA sve do 60-tog dana skladištenja, nakon čega je zabilježen njihov porast. No, općenito gledano, u odnosu na početnu analizu, koncentracija UA je u padu (osim kod soka od crnog ribiza 2).

T- test je proveden da bi se utvrdilo jesu li postojale statistički značajne razlike između vrijednosti dobivenih 0-tog i 90-tog dana. U **tablici 3** prikazane su p vrijednosti. Koncentracija

UP se razlikovala 0-tog i 90-tog dana kod soka od crnog ribiza pakiranog u plastičnu ambalažu, soka od jagode u staklenoj ambalaži te kod dva soka pakiranim u višeslojnu ambalažu. Statistički značajne razlike u koncentraciji UA zabilježene su jednom soku pakiranom u plastičnu ambalažu, u svim sokovima u višeslojnoj ambalaži te u soku od crnog ribiza u staklenoj ambalaži. Kod ostalih sokova nije primijećena statistički značajna razlika.

Tablica 4 prikazuje udjel ukupne topive suhe tvari u voćnim sokovima zapakiranim u plastičnu, staklenu i višeslojnu ambalažu, tijekom 90 dana skladištenja. Iz tablice je vidljivo da se ukupna topiva suha tvar (šećeri) u sokovima pakiranim u plastičnu ambalažu, od 0-tog do 90-tog dana smanjila za otprilike 1%. U sokovima pakiranim u staklenu ambalažu vidljivo je smanjenje topive suhe tvari i preko 2% (jagoda, brusnica) dok je kod sokova pakiranim u višeslojnu ambalažu zabilježeno smanjenje i preko 3% (crni ribiz 1).

Ukupna kiselost određena je potenciometrijskom titracijom i izražena u g l^{-1} jabučne kiseline. Dobiveni rezultati prikazani su u **tablici 5**. Količina ukupnih kiselina uglavnom se mijenjala tijekom 90 dana tj. pokazala se fluktuacija u količini ukupnih kiselina.

U **tablici 6** prikazana je koncentracija otopljenog kisika u voćnim sokovima pakiranim u različitu ambalažu. Najveću početnu količinu kisika imali su sokovi u plastičnoj ambalaži, zatim slijede sokovi u višeslojnoj te staklenoj ambalaži. Kod sve tri vrste ambalaže zabilježeno je vrlo blago smanjenje sadržaja otopljenog kisika, tijekom 90 dana skladištenja. Smanjenje je više izraženo u plastičnoj ambalaži, zatim slijedi višeslojna, dok se kod staklene vidi samo blago smanjenje ili stalna koncentracija. Budući da se koncentracija kisika tijekom skladištenja ne povećava, može se reći da su sve tri vrste nepropusne na kisik, posebice plastična i staklena. Može se napomenuti da se kod višeslojne ambalaže vidi blagi porast do 60-og dana te zatim pad kisika te je višeslojna pokazala nešto lošija svojstva propusnosti u usporedbi sa staklenom i plastičnom ambalažom no niti taj porast nije zabrinjavajući.

U ovom radu pokazalo se da se koncentracija polifenolnih spojeva blago mijenjala tijekom skladištenja. UP su tijekom skladištenja pokazali fluktuacije te se njihova količina na kraju perioda skladištenja povećava. Ovo istraživanje slaže se s istraživanjem koje su proveli Piljac-Žegarac i sur. (2009) na različitim sokovima tijekom 29 dana skladištenja. Oni su također pokazali da se koncentracija UP tijekom skladištenja mijenja te se povećava nakon 29 dana skladištenja. Na povećanje UP mogli su utjecati spojevi koji se formiraju tijekom skladištenja te reagiraju s Folin-Ciocalteu reagensom (Piljac-Žegarac i sur. (2009) te različite oksidacijske

reakcije koje uzrokuju promjene na polifenolima. Ukupni antocijanini su se smanjili tijekom skladištenja što je u skladu s istraživanjima koje su proveli De Freitas i sur. (2006) te Reque Rosana i sur. (2014). Na smanjenje količine UA mogle su utjecati oksidacijske reakcije ili kondenzacijske reakcije s drugim polifenolnim spojevima (Reque Rosana i sur., 2014). Osim toga, na smanjenje UA utjecaj može imati i vodikov peroksid koji se upotrebljava za sterilizaciju ambalaže u aseptičnom pakiranju te može zaostati na ambalaži (Özkan i sur., 2004, Özkan i sur., 2005). Budući da je tijekom skladištenja došlo do blagog smanjenja koncentracije otopljenog kisika, oksidacijske reakcije koje dovode do promjena polifenolnih spojeva su moguće. No, korelacija između povećanja UP i smanjenja koncentracije kisika unutar 90 dana (r^2 = 0,0012) te između smanjenja UA i smanjenja koncentracije kisika unutar 90 dana (r^2 = 0,00002) nije pokazala povezanost. Također se nije pokazalo postojanje snažne korelacije između blagog smanjenja udjela topive suhe tvari te smanjenja kisika (r^2 = 0,426) niti između povećanja kiselosti i smanjenja koncentracije kisika (r^2 = 0,0216) unutar 90 dana.

Prisutnost otopljenog kisika utječe na brojne oksidacijske reakcije te posebice na oksidaciju vitamina C (Van Bree i sur., 2012), reakcije posmeđivanja te rast aerobnih bakterija (Ros-Chumillas i sur., 2007). Da se količina otopljenog kisika ne bi mijenjala tijekom skladištenja, za pakiranje se odabiru ambalažni materijali koji imaju dobra barijerna svojstva. Najčešće je to staklo, višeslojni materijali koji u strukturi uključuju aluminijsku foliju te PET materijali s poboljšanim barijernim karakteristikama ili povezani s poliamidima (Ros-Chumillas i sur., 2007). U ovom radu pokazalo se da ambalažni materijali nisu propuštali kisik, posebice PET i staklo, dok je do malog povećanja kisika došlo kod višeslojne ambalaže. Koncentracija kisika se blago smanjivala što može biti znak potrošnje kisika tijekom skladištenja zbog reakcija oksidacije koje dovode do smanjenja antocijanina, a vjerojatno i posredno do povećanja ukupnih polifenola (zbog kondenzacijskih reakcija) no korelacija nije pokazala ovu povezanost, a do promjena u parametrima u kvaliteti moglo je doći i zbog drugih spomenutih uzroka.

6. ZAKLJUČAK

Utjecaj otopljenog kisika na kvalitetu komercijalnih voćnih sokova tijekom 90 dana skladištenja na sobnoj temperaturi praćen je mjerenjem različitih parametara: ukupna kiselost, ukupni polifenoli i antocijanini te ukupna topiva suha tvar. Sokovi su bili pakirani u različitu ambalažu (staklenu, plastičnu i višeslojnu). Temeljem svega iznesenog u radu može se zaključiti:

- Tijekom skladištenja koncentracija UP je pokazala fluktuacije te se na kraju perioda blago povećavala, a UA blago smanjivala.
- Sadržaj topive suhe tvari se blago smanjio dok je ukupna kiselost pokazala fluktuacije.
- Kod sve tri vrste ambalaže zabilježeno je blago smanjenje sadržaja otopljenog kisika tijekom 90 dana skladištenja što može biti znak potrošnje kisika u reakcijama oksidacije.
- Nije se pokazalo postojanje korelacije između promjena u parametrima kvalitete te promjena u koncentraciji kisika.
- Sve tri vrste ambalaže pokazale su se dobrima za pakiranje sokova jer je došlo tek do male promjene u koncentraciji kisika. Promjene u UP i UA mogu biti statistički značajne. Koncentracija UP se razlikovala 0-tog i 90-tog dana kod soka od crnog ribiza pakiranog u plastičnu ambalažu, soka od jagode u staklenoj ambalaži te kod dva soka pakiranim u višeslojnu ambalažu. Statistički značajne razlike u koncentraciji UA zabilježene su jednom soku pakiranom u plastičnu ambalažu, u svim sokovima u višeslojnoj ambalaži te u soku od crnog ribiza u staklenoj ambalaži. Kod ostalih sokova nije primijećena statistički značajna razlika.
- Na povećanje UP mogli su utjecati spojevi koji se formiraju tijekom skladištenja te reagiraju s Folin-Ciocalteu reagensom, ali i različite oksidacijske reakcije koje uzrokuju promjene na polifenolima.
- Na smanjenje količine UA moguće je da su utjecale kondenzacijske reakcije s drugim polifenolnim spojevima, vodikov peroksid koji se upotrebljava za sterilizaciju ambalaže te može zaostati na ambalaži, ali i oksidacijske reakcije.

7. LITERATURA

De Freitas CAS, Maia GA, De Sousa PHM, Brasil IM, Pinheiro AM: Storage stability of acerola tropical fruit juice obtained by hot fill method. *International Journal of Food Science and Technology* 41: 1216-1221, 2006.

Ehling S, Cole S: Analysis of organic acids in fruit juices by liquid chromatography – mass spectrometry: An enhanced tool for authenticity testing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59: 2229-2234, 2011.

Garcia-Torres R, Ponagandla NR, Rouseff RL, Goodrich-Schneider RM, Reyes-De-Corcuera JI: Effects of dissolved oxygen in fruit juices and methods of removal. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 8: 409-423.

Jakobek L: Karakterizacija polifenola u voću i njihov utjecaj na antioksidacijsku aktivnost voća. *Doktorski rad*, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2007.

Muhamedbegović B, Juul NV, Jašić M: *Ambalaža i pakiranje hrane,* Off-Set d.o.o., Tuzla i Trondheim, 2015.

Piljac-Žegarac J, Valek L, Martinez S, Belščak A: Fluctuations in the phenolic content and antioxidant capacity of dark fruit juices in refrigerated storage. *Food Chemistry* 113: 394-400, 2009.

MS, Ministarstvo poljoprivrede RH: *Pravilnik o voćnim sokovima i njima sličnim proizvodima namijenjenim za konzumaciju.* Narodne novine 48/2013, 2013.

Reque PM, Steffens RS, Jablonski A, Flores SH, de O. Rios A, de Jong EV: Cold storage of blueberry (*Vaccinium spp*.) fruits and juice: anthocyanin stability and antioxidant activity. *Journal of Food composition and analysis* 33: 111-116, 2014.

Robertson GL: *Food packaging, Principles and practice*. Marcel Dekker Inc, New York, Basel, 1993.

Ros-Chumillas M, Belissario Iguaz Y, Asunción Lopez A: Quality and shelf life of orange juice aseptically packaged in PET bottles. *Journal of Food Engineering* 79: 234-242, 2007.

Siegmund B, Derler K, Pfannhauser W: Chemical and sensory effects of glass and laminated carton packages on fruit juice products—Still a controversial topic. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie* 37: 481-488, 2004.

Van Bree I, Baetens JM, Samapundo S, Devlieghere F, Laleman R, Vandekinderen I, Noseda B,

Xhaferi B, De Baets B, De Meulenaer B: Modelling the degradation kinetics of vitamin C in fruit juice in relation to the initial headspace oxygen concentration. *Food Chemistry* 134: 207-214, 2012.

Vujković I, Galić K, Vereš M: *Ambalaža za pakiranje namirnica,* Tectus Zagreb, 2007.

Wollgast J, Anklam E: Review on polyphenols in Theobroma cacao: changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identification and quantification. *Food Research International* 33: 423-447, 2000.

Özkan M, Kirca A, Cemeroglu B: Effects of hydrogen peroxide on the stability of ascorbic acid during storage in various fruit juices. *Food Chemistry* 88: 591-597, 2004.

Özkan M, Yemenicioglu A, Cemeroglu B: Degradation of various fruit juice anthocyanins by hydrogen peroxide. *Food Research International* 38: 1015-1021, 2005.