

# Stabilnost praha soka aronije tijekom skladištenja

---

Furčić, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:886702>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International](#)/[Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**Sveučilište u Zagrebu**  
**Prehrambeno-biotehnološki fakultet**  
**Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija**

**Ivana Furčić**  
0058214769

# **STABILNOST PRAHA SOKA ARONIJE TIJEKOM SKLADIŠTENJA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Naziv znanstveno-istraživačkog ili stručnog projekta:** Izolacija i analiza polifenola iz ploda i prerađevina aronije, proizvodnja prahova i određivanje stabilnosti polifenola u okviru projekta "Biofracta" KK.01.2.1.02.0032; Poziv: „Povećanje razvoja novih proizvoda i usluga koji proizlaze iz aktivnosti istraživanja i razvoja (IRI) – faza II“; Europski fond za regionalni razvoj; Operativni program-Konkurentnost i kohezija 2014.-2020.

**Mentor:** doc. dr. sc. Maja Repajić

**Zagreb, 2022.**

# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambeno – tehnološko inženjerstvo  
Laboratorij za kemiju i tehnologiju voća i povrća

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

## Stabilnost praha soka aronije tijekom skladištenja

Ivana Furčić, 0058214769

### Sažetak:

Cilj ovog rada bio je odrediti utjecaj različitih uvjeta skladištenja na stabilnost praha soka aronije dobivenog metodom sušenja raspršivanjem. Uzorci praha skladišteni su tijekom tri mjeseca u dvije vrste ambalaže pri tri različite temperature. U prahu svježeg osušenog soka aronije te u skladištenim uzorcima praha tijekom 1., 2. i 3. mjeseca skladištenja određivan je sadržaj vlage, udio ukupnih antocijana te parametri boje. Sadržaj vlage kretao se u rasponu od  $2,32 \pm 0,21$ – $7,75 \pm 0,40$  %; udio ukupnih antocijana  $57,4 \pm 0,6$ – $119,1 \pm 1,3$  mg/100 g praha; parametri boje  $L^*$   $50,04 \pm 0,2$ – $55,36 \pm 0,05$ ;  $a^*$   $-0,33 \pm 0,02$ – $4,49 \pm 0,03$ ;  $b^*$   $0,62 \pm 0,01$ – $0,94 \pm 0,01$ ,  $C^*$   $0,79 \pm 0,06$ – $4,54 \pm 0,02$ ,  $H^*$   $-1,13 \pm 0,06$ – $0,55 \pm 0,07$  te  $\Delta E^*$   $3,36 \pm 0,05$ – $7,18 \pm 0,14$ . Sadržaj vlage se povećao s vremenom skladištenja u uzorcima zapakiranim u PP/PP MET ambalažu te pri višoj temperaturi skladištenja, dok se udio ukupnih antocijana smanjivao te su promjene boje bile najizraženije. Zaključno, bolje očuvana svojstva praha soka aronije postigla su se kraćim vremenom skladištenja u PET/ALU/PE ambalaži pri 20 °C.

**Ključne riječi:** stabilnost, antocijani, skladištenje, prah, aronija

**Rad sadrži:** 29 stranica, 3 slike, 7 tablica, 30 literaturnih navoda, 0 priloga

**Jezik izvornika:** hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

**Mentor:** doc. dr. sc. Maja Repajić

**Pomoć pri izradi:** Sanja Lončarić, mag. ing.

**Datum obrane:** 8. srpnja 2022.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Undergraduate thesis

University of Zagreb  
Faculty of Food Technology and Biotechnology  
University undergraduate study Food Technology

Department of Food Engineering  
Laboratory for Chemistry and Technology of Fruits and Vegetables

Scientific area: Biotechnical Sciences  
Scientific field: Food Technology

### Stability of chokeberry juice powder during storage

Ivana Furčić, 0058214769

#### Abstract:

The purpose of this study was to determine the impact of various storage conditions on the stability of spray-dried chokeberry juice powder. Chokeberry juice powder samples were stored in two different forms of packaging at three different temperatures for three months. In powder of freshly spray-dried chokeberry juice and in stored powder samples during the 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> month of storage moisture content, content of total anthocyanins and color parameters were determined. Moisture content ranged from  $2,32 \pm 0,21$ – $7,75 \pm 0,40\%$ ; total anthocyanins content ranged from  $57,4 \pm 0,6$  to  $119,1 \pm 1,3$  mg/100 g of powder; color parameters were  $L^* 50,04 \pm 0,2$ – $55,36 \pm 0,05$ ;  $a^* -0,33 \pm 0,02$ – $4,49 \pm 0,03$ ,  $b^* 0,62 \pm 0,01$ – $0,94 \pm 0,01$ ,  $C^* 0,79 \pm 0,06$ – $4,54 \pm 0,02$ ,  $H^* -1,13 \pm 0,06$ – $0,55 \pm 0,07$  and  $\Delta E^* 3,36 \pm 0,05$ – $7,18 \pm 0,14$ . Moisture content increased with the storage time in the samples packaged in PP/PP MET packaging and at a higher storage temperature, while the content of total anthocyanins decreased and the color changes were most pronounced under the same storage conditions. In conclusion, better preserved properties of chokeberry juice powder were achieved in shorter storage time in PET/ALU/PE packaging at 20 ° C.

**Keywords:** stability, anthocyanins, storage, powder, chokeberry

**Thesis contains:** 29 pages, 3 figures, 7 tables, 30 references, 0 supplements

**Original in:** Croatian

Thesis is deposited in printed and electronic form in the Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

**Mentor:** Maja Repajić, PhD, Assistant Professor

**Technical support and assistance:** Sanja Lončarić, MSc

**Thesis defended:** 8 July 2022

Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>2</b>
2.1. Aronija.....	2
2.1.1. Bioaktivni spojevi u aroniji.....	2
2.2. Antocijani.....	3
2.2.1. Antocijani u aroniji .....	5
2.3. Tehnike inkapsulacije.....	5
2.3.1. Sušenje raspršivanjem.....	6
2.3.2. Sušenje voćnih sokova .....	7
2.3.3. Stabilnost prahova.....	7
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>9</b>
3.1. Materijali.....	9
3.2. Metode.....	12
3.2.1. Određivanje sadržaja vlage .....	12
3.2.2. Ekstrakcija antocijana .....	12
3.2.3. Određivanje monomernih antocijana pH diferencijalnom metodom.....	13
3.2.4. Određivanje boje .....	13
3.2.5. Statistička obrada .....	14
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>15</b>
4.1. Određivanje sadržaja vlage.....	15
4.2. Određivanje ukupnih antocijana .....	17
4.3. Određivanje parametara boje .....	19
<b>5. ZAKLJUČCI</b> .....	<b>25</b>
<b>6. POPIS LITERATURE</b> .....	<b>26</b>

## 1. UVOD

Aronia (*Aronia melanocarpa*) listopadna je grmovita biljka koja je u Europu stigla krajem 19. stoljeća iz istočnih dijelova Sjeverne Amerike i Kanade. Zbog bogatog nutritivnog sastava kojim pretežito dominiraju antioksidansi, bobice aronije su postale jako cijenjene. Zahvaljujući visokom udjelu polifenolnih spojeva, sama aronija se smatra vrlo ljekovitom biljkom. Često se prerađuje u druge oblike, najčešće u sok, zbog svog intenzivno trpkog okusa koji potječe od visoke koncentracije polifenolnih spojeva i to najviše od procijanidin kondenzirajućih tanina (Lachowicz i sur., 2018). Sok aronije može se dalje preraditi u prah metodom sušenja raspršivanjem. Ta metoda se koristi kako bi se dobili stabilniji oblici različitih tvari kojima je aronija bogata. Veoma je učinkovita metoda tijekom koje dolazi do održavanja, odnosno stabilizacije spojeva koji su osjetljivi na toplinu, uključujući polifenole, antocijane i vitamine (Akbarbaglu i sur., 2021). Posebnu pažnju treba obratiti na skladištenje praha jer tijekom njega može doći do različitih fizikalnih i kemijskih promjena na samom prahu.

Cilj ovog istraživanja bio je odrediti optimalne uvjete skladištenja praha soka aronije tijekom 3 mjeseca. U tu svrhu prah soka aronije dobiven sušenjem raspršivanjem skladišten je u dvije vrste ambalaže (PP/PP MET i PET/ALU/PE) pri tri temperature (4, 20 i 37 °C) pri čemu je u svim uzorcima tijekom 1., 2. i 3. mjeseca skladištenja određen sadržaj vlage, udio ukupnih antocijana te parametri boje kolorimetrijski.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Aronija

Aronija (lat. *Aronia*) je biljka iz porodice *Rosaceae*. Potječe iz istočnih dijelova Sjeverne Amerike te istočne Kanade, a krajem 19. stoljeća dospjela je u Europu gdje je tek sredinom 20. stoljeća priznata kao sorta (Kulling i Rawel, 2008). Poznate su tri vrste aronije koje su ime dobile po boji plodova. To su crvenoplodna aronija (lat. *Aronia arbutifolia*), crnoplodna aronija (lat. *Aronia melanocarpa*) te ljubičastoplodna aronija (lat. *Aronia prunifolia*), hibrid prve dvije navedene vrste. Grm aronije može narasti do 3 m u visinu. Plodovi su bobice koje poprime tamnocrvenu boju nakon dozrijevanja, a zbog bogatstva različitim bioaktivnim molekulama primjenjuju se u prevenciji različitih oboljenja. Također, u prehrambenoj industriji imaju ulogu prirodnih bojila zbog svoje intenzivne boje koja dolazi od antocijana (Kapci i Neradova, 2013). Cvjetovi su sastavljeni od pet radijalno simetričnih latica bijele boje, a listovi su ovalni te mijenjaju boju ovisno o godišnjem dobu. Tijekom proljeća i ljeta su zeleni, a u jesen poprimaju crvenkasto smeđu boju (Sidor i Gramza-Michalowska, 2019).

Osim upotrebe kao prirodno bojilo, aronija se koristi u proizvodnji voćnih sirupa, nektara, sokova, čajeva, tinktura, džemova, voćnih želea, vina i dodataka prehrani. No ipak, njezina upotreba je ograničena zbog izrazito trpkog i kiselog okusa te se stoga kombinira s ostalim voćem i rijetko se konzumira kao svježa namirnica.

#### 2.1.1. Bioaktivni spojevi u aroniji

Aronija je bogat izvor polifenola kao što su flavanoli, flavonoli, fenolne kiseline, antocijani i proantocijanidini. Rezultati raznih istraživanja prikazuju da količina antocijana varira između 357 – 1790 mg/100 g svježih bobica; proantocijanidina 664 – 2120 mg/100 g; ukupnih fenola 690 – 2556 mg/100 g svježih bobica, odnosno 3440 – 7849 mg/100 g suhe tvari (Denev i sur., 2012; Kulling i Rawel 2008). Istraživanja su dovela do zaključka da visoka antioksidacijska aktivnost dovodi do antikancerogenih, antibakterijskih, antidijabetičkih, antivirusnih, antimutagenih, kardioprotektivnih, hepatoprotektivnih, imunoprotektivnih i radioprotektivnih aktivnosti i u *in vitro*, i u *in vivo* uvjetima (Skrovankova i sur., 2017).

Također, studije pokazuju da sok i ekstrakti crne aronije bogati polifenolima posjeduju veliku bioaktivnost poput modulacije krvnog tlaka, razine kolesterola u krvi, upala, oksidativnog stresa, itd. (Taheri i sur., 2013; Wu i sur., 2006).

Zahvaljujući visokoj razini raznih antioksidansa, bobice aronije smatraju se vrlo učinkovitim u liječenju kroničnih bolesti (Denev i sur., 2012).

## 2.2. Antocijani

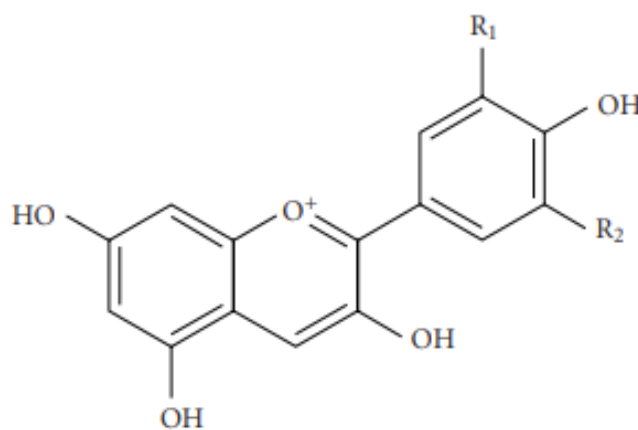
Antocijani su polifenolni pigmenti koji pripadaju sekundarnim biljnim metabolitima, flavonoidima, koji su topljivi u vodi. Od ostalih flavonoida se razlikuju po tom što na centralnom prstenu imaju pozitivan naboj zbog čega im se pripisuje svojstvo iona. Nalaze se u gotovo svim višim biljkama te su odgovorni za plavu, crvenu i ljubičastu boju listova, voća i povrća. Što je biljka zrelija, boja će biti intenzivnija upravo zbog povećanja udjela antocijana (Kondakova i sur., 2009).

Strukturno se nalaze uglavnom u glikoziliranom obliku polihidroksi i/ili polimetoksi derivata flavilium kationa (Prior i sur., 2004). Ako se šećerni dio antocijana hidrolizira nastat će antocijanidin tj. aglikon. Takvi spojevi su manje stabilni i manje obojeni. Od oko 20 vrsta antocijanidina, samo ih se 6 nalazi u biljkama: cijanidin, pelargonidin, peonidin, malvidin, petunidin i delphinidin (Slika 1). Antocijani mogu biti modificirani dodatkom metilne skupine, šećera, hidroksilne skupine ili acilne skupine što utječe na stabilnost i boju antocijana. Istraživanja su pokazala da prisutnost acilne skupine povećava, a metilne i hidroksilne skupine smanjuje stabilnost (Alappat i Alappat, 2020). Također na stabilnost utječe i temperatura, pH, svjetlost, prisustvo kisika i strukturna konformacija (Tablica 1). Stabilnost se može poboljšati polimerizacijom antocijaninskih tanina ili samoudruživanjem antocijana (Khoo i sur., 2017). S obzirom na to da su antocijani jedni od nestabilnijih biljnih pigmenata, vrlo je bitno eliminirati sve čimbenike koji negativno djeluju na njihovu stabilnost te osigurati optimalne uvjete pri kojima će se to postići uz minimalne gubitke.



**Tablica 1.** Stabilnost antocijana u modelnim sustavima pod različitim uvjetima (*prema* Delgado-Vargas i Paredes-Lopez, 2003)

Varijable	Svojstva
pH	Kiseli pH pogoduje pojavi obojenih oblika. Većina antocijana u potpunosti je obojena pri pH<4.
Temperatura	Formiranju halkona pogoduje kad se temperature povećavaju.
Kisik i vodikov peroksid	Ti spojevi lako oksidiraju antocijane; učinak je još veći kada su oksidansi povezani sa askorbinskom kiselinom.
Svjetlo	Antocijani su uglavnom nestabilni u prisustvu svjetla. C-5 supstituirani antocijani su više osjetljivi na fotokemijsku razgradnju.
Acilacija	Hidroliza aciliranih pigmenata je otežana i pogoduje formiranju kinoidalne obojene baze; takvi antocijani pokazuju bolju stabilnost pri višim pH vrijednostima od onih ne aciliranih. Na C-4 položaju antocijani pokazuju visoku stabilnost i otpornost na gubitak boje induciran djelovanjem SO <sub>2</sub> i visokom pH vrijednosti (>4).



**Slika 1.** Strukturna formula antocijanidina (cijanidin, R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=H; delphinidin, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=OH; peonidin, R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=H; petunidin, R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=OH; malvidin, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub> (*prema* Nakajima i sur., 2004)

### 2.2.1. Antocijani u aroniji

Antocijani u aroniji te ostalom bobičastom voću nalaze se uglavnom u mezokarpu, odnosno u jestivom dijelu ploda, za razliku od ostalih vrsta gdje se nalaze samo u pokožici ploda. Unutar vakuola formiraju granule različite veličine, dok stanična stijenka i mesno tkivo zapravo ni ne sadrže antocijane (Kondakova i sur., 2009). Aronija je jedna od najboljih izvora antocijana u prirodi. Njihova količina se kreće u rasponu od 5 – 10 g/kg svježe mase (Seeram i sur., 2008). Koriste se kao indikatori kod utvrđivanja stupnja zrelosti voća. Što je voće zrelije, koncentracija antocijana bit će viša. Pružaju karakterističnu boju bobicama i cvjetovima što privlači životinje na rasprostranjivanje sjemena i oprašivanje, a kao antioksidansi štite biljku od UV zračenja. Zbog jakih antioksidativnih svojstava, konzumacija bobica aronije jača imunitet te pozitivno djeluje na krvnu sliku. Najdominantniji su proantocijanidini, folne kiseline i flavanoli. Količina proantocijanidina u svježim bobicama aronije iznosi 664 – 2120 mg/100 g te ukupnih fenola 690 – 2556 mg/100 g svježih bobica (Denev i sur., 2012; Wu i sur., 2006).

### 2.3. Tehnike inkapsulacije

Inkapsulacija je tehnika oblaganja sastojaka koja se u proizvodnji hrane primjenjuje s ciljem smanjenja reaktivnosti proizvoda s okolinom (kisik, svjetlost, voda) te ostalim komponentama hrane. Jedan sastojak, odnosno materijal pakira se unutar drugog materijala. Tvar koja se inkapsulira naziva se punilo, jezgra, aktivna ili inertna faza, dok se sredstvo u koju se vrši inkapsulacija naziva nosač, vanjska faza, matriks, membrana ili ljuska.

Inkapsulacija se može provoditi metodom sušenja raspršivanjem, liofilizacijom ili mikroinkapsulacijom. Prehrambena i farmaceutska industrija najviše preferiraju metodu sušenja raspršivanjem kojom se dobiva homogen proizvod otporan na termičku degradaciju, što je vrlo važno za kapsuliranje bioaktivnih tvari (Roriz i sur., 2021). Materijali koji se koriste za prekrivanje sastojaka su različiti prirodni i sintetički polimeri, a njihov odabir ovisi o fizikalnim i kemijskim svojstvima proizvoda koji se kapsulira, o željenim svojstvima konačnog proizvoda te o odabranom procesu kapsuliranja (Righetto i Netto, 2005).

### 2.3.1. Sušenje raspršivanjem

Sušenje raspršivanjem je metoda pomoću koje se mogu sušiti različite suspenzije, emulzije, kaše, paste, ali i različiti sokovi te meso voća. Provodi se na način da se suspenzija rasprši u sitne kapljice koje se zatim suše u zagrijanom mediju, a to je najčešće zrak. Proces se opisuje u tri glavne faze: atomizacija, pretvorba kapljica u čestice i sakupljanje čestica. Suspenzija se pomoću pumpe provodi do atomizera koji raspršuje ulaznu tvar u kapljice. Zatim se formirane kapljice izbacuju u komoru za sušenje gdje dolaze u kontakt s vrućim zrakom što rezultira stvaranjem suhih čestica. Na kraju se nastale suhe čestice odvajaju od medija za sušenje pomoću odgovarajućeg uređaja te sakupljaju u odvojeni dio (Santos i sur., 2018).

Svojstva osušenih proizvoda ovise o dizajnu i radu sušionika, o kemijskim i fizikalnim svojstvima hrane te o željenim svojstvima konačnog proizvoda. Osušeni proizvod može biti u obliku praha, granula ili aglomerata (Patel i sur., 2009).

Primitivni sušionik s raspršivanjem patentirao je Samuel Perry 1872. godine, a tek 1920-ih ta tehnika se počela primjenjivati i to u industriji mlijeka. Drugi svjetski rat imao je veliki utjecaj na širenje ove metode jer je postojala potreba za smanjenjem težine i volumena hrane i drugih materijala koji se trebaju nositi na veće udaljenosti (Santos i sur., 2018). Do danas se metoda sušenja raspršivanjem proširila za proizvodnju širokog spektra prahova kao što su instant kave, voćni sokovi u prahu, arome u kapsulama, hrana za dojenčad, a najviše se koristi za proizvodnju mlijeka u prahu. Također je svoju primjenu pronašla i u proizvodnji bojila, lateksa, biotehnoških i agrokemijskih proizvoda, farmaceutika i keramičkih prašaka (Keshani i sur., 2014).

Razlog široke primjene ove metode jesu njezine brojne prednosti. Omogućena je proizvodnja praha određene veličine čestica i sadržaja vlage, bez obzira na kapacitet uređaja za sušenje. Uređaj se može potpuno automatizirati te kontinuirano raditi s vrlo malo nadzora čovjeka, smanjujući kontaminaciju osjetljivih proizvoda poput hrane (Roriz i sur., 2021). Kao sirovine, osim što se primjenjuju one osjetljive na toplinu, mogu se upotrijebiti i one otporne na toplinu (Patel i sur., 2009.).

Budući da je sušenje raspršivanjem najčešće posljednji korak u proizvodnji konačnog proizvoda, treba se obratiti velika pozornost kako se ne bi negativno utjecalo na samu kvalitetu proizvoda. Ključni problem koji se javlja je taloženje, odnosno lijepljenje čestica za stijenke komore, koje degradiraju i onečišćuju glavni proizvod. Stoga je vrlo važno osigurati optimalne

radne uvjete koji će očuvati ili poboljšati kvalitetu osušenog proizvoda tijekom samog procesa sušenja (Keshini i sur., 2014). Uz navedeno, najveću manu predstavlja cijena samog uređaja.

### 2.3.2. Sušenje voćnih sokova

Prahovi koji se dobiju sušenjem voćnih sokova raspršivanjem imaju mnoge prednosti kao što su lakše pakiranje i rukovanje, redukcija mase i volumena, olakšan transport te produljenje roka trajanja. S druge strane, sušenje voćnih sokova je otežano zbog njegova sastava. Tijekom sušenja dolazi do fizikalno – kemijskih promjena koje uzrokuju različite komplikacije poput formiranja grumena, gubitka arome i higroskopsnosti. Također može doći do ljepljivosti koja je uzrokovana visokim udjelom šećera i kiselinama prisutnima u voćnom soku. Porastom temperature sušenja topljivost šećera se povećava, kao i higroskopsnost (Bhandari i sur., 1997). Kako bi se spriječile prethodno navedene komplikacije, prije raspršivanja se dodaju nosači visoke molekularne mase. Kod voćnih sokova to su najčešće maltodekstrin i guma arabika (Tonon i sur., 2009).

### 2.3.3. Stabilnost prahova

Kako bi se što više povećala stabilnost, proizvodi se često provode u oblik praha. Tako je omogućeno i lakše rukovanje, pakiranje te lakši transport proizvoda. Tijekom skladištenja prahova velik utjecaj na kvarenje imaju određeni faktori kao što su temperatura, svjetlost, vlažnost, kisik i aktivitet vode. Kad je u pitanju prah soka aronije, velika pozornost se treba obratiti na antocijane jer su oni jako osjetljivi na nepovoljne uvjete. Visoka temperatura negativno utječe na antocijane jer su oni termoosjetljivi pigmenti. Zorić i sur. (2017) skladištili su prah višnje dobiven sušenjem raspršivanjem te su zaključili da povišena temperatura skladištenja povećava razgradnju fenolnih spojeva i smanjuje antioksidativnu aktivnost. Slične rezultate su dobili i Galmarini i sur. (2013) u svom istraživanju na prahu crnog vina u kojem se udio fenolnih spojeva također smanjivao pri skladištenju na povišenim temperaturama. Razgradnja antocijana koja se odvija pri povišenim temperaturama povezana je s Maillardovom reakcijom neenzimskog posmeđivanja. Ona se događa tijekom obrade hrane i/ili dugog skladištenja za vrijeme kojeg su prisutni reducirajući šećeri i proteini. Pri većoj prisutnosti kisika ta reakcija bit će izraženija. Dolazi do posmeđivanja zbog nastanka novih

spojeva kao rezultat kondenzacije antocijana i produkata Maillardovih reakcija, furfurala/ hidroksimetilfurfurala (Tonon i sur., 2010; Pitalua i sur., 2010).

Prahovi dobiveni sušenjem raspršivanjem vrlo su osjetljivi na sadržaj vlage koji utječe na fizikalno – kemijska svojstva praha kao što su boja, antioksidativna stabilnost i okus. Brzina prijenosa vlage kroz materijal ambalaže u kojem je proizvod skladišten, glavni je čimbenik za određivanje roka trajanja osušenog proizvoda. Stoga je vrlo bitno odabrati prikladni materijal pakiranja i same uvjete skladištenja kako bi se provelo što efikasnije očuvanje proizvoda (Selvamuthukumaran, 2020).

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

Istraživanje je provedeno na prahu soka crne aronije (lat. *Aronia melanocarpa*) koji je dobiven postupkom sušenja raspršivanjem. U svrhu istraživanja, svježe osušeni prah (1,7 g) zapakiran je u dvije različite ambalaže:

1. PP 20my/PP MET 20my vrećice; debljina 40 my (sloj 0,02 mm polipropilena i 0,02 mm polipropilena i metala) – (PP/PP MET)
2. PET 12my/ALU 7my/PE 50my vrećice; debljina 70 my (sloj 0,012 mm oplemenjenog poliester, polietilentereftalata, 0,007 mm aluminijska folija i 0,05 mm polietilena) – (PET/ALU/PE)

Nakon pakiranja, uzorci praha soka aronije skladišteni su pri 4, 20 i 37 °C tijekom 3 mjeseca pri čemu su uzorci analizirani nakon 1, 2 i 3 mjeseca skladištenja. Uz skladištene uzorke, analize su provedene i u svježe osušenom prahu soka aronije. Plan eksperimenta prikazan je u Tablici 2.

**Tablica 2.** Popis uzoraka prahova

Oznaka uzorka	Vrijeme skladištenja (mjesec)	Tip ambalaže	Temperatura skladištenja (°C)
Svježi prah – 0	0	/	/
PP/PP MET – 1	1	PP/PP MET	4
PP/PP MET – 2			20
PP/PP MET – 3			37
PET/ALU/PE – 4	1	PET/ALU/PE	4
PET/ALU/PE – 5			20
PET/ALU/PE – 6			37

PP/PP MET – 7	2	PP/PP MET	4
PP/PP MET – 8			20
PP/PP MET – 9			37
PET/ALU/PE – 10		PET/ALU/PE	4
PET/ALU/PE – 11			20
PET/ALU/PE – 12			37
PP/PP MET – 13	3	PP/PP MET	4
PP/PP MET – 14			20
PP/PP MET – 15			37
PET/ALU/PE – 16		PET/ALU/PE	4
PET/ALU/PE – 17			20
PET/ALU/PE – 18			37

#### Kemikalije:

- Mravlja kiselina (Honeywell, Njemačka)
- Ekstrakcijsko otapalo (1 % mravlje kiseline u 50 %-tnoj vodenoj otopini etanola)
- Kalijev klorid (Alkaloid AK, Skoplje, Makedonija)
- Klorovodična kiselina (37 %-tna) (Carlo Erba, Val de Reuil, Francuska)
- Natrijev acetat trihidrat (Kemika, Zagreb, Hrvatska)
- Kalij kloridni pufer pH 1,0 (kalij klorid 0,025 M)

Priprema: u plastičnu lađicu za vaganje odvaži se 1,86 g kalijeva klorida (KCl). Odvaga se kvantitativno prenese u staklenu čašu volumena 1 L, koja se prije upotrebe ispere deioniziranom vodom. Zatim se čaša nadopuni do oznake deioniziranom vodom i odvaga se otopi. Pripremljenoj se otopini izmjeri pH i podesi na vrijednost 1,0 ( $\pm 0,05$ ) s klorovodičnom kiselinom (37 % HCl), čiji utrošak približno iznosi 6,3 mL. Nakon što je otopina podešena na pH 1,0, pripremljena otopina prebaci se u odmjernu tikvicu volumena 1 L, prethodno isprane deioniziranom vodom.

- Natrij acetatni pufer 4,5 (natrijev acetat, 0,4 M)

Priprema: 54,43 g natrijeva acetata trihidrata ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) odvažuje se u staklenu čašu volumena 100 mL. Odvaga se kvantitativno prenese u staklenu čašu volumena 1 L, prethodno ispranu deioniziranom vodom. U čašu se doda 960 mL deionizirane vode i odvaga se otopi. Pripremljenoj otopini izmjeri se pH te se podesi na vrijednost 4,5 ( $\pm 0,05$ ) s klorovodičnom kiselinom (37 % HCl), čiji utrošak približno iznosi 20 mL. Nakon što je otopina podešena na pH 4,5, prebaci se u odmjernu tikvicu volumena 1 L, koja se prije upotrebe dobro ispere deioniziranom vodom.

#### Aparatura i pribor:

- Aluminijske posudice
- Stakleni štapići
- Analitička vaga (AX224, OHAUS, Kina)
- Sušionik (Heratherm OMH100, Thermo SCIENTIFIC, Njemačka)
- Eksikator
- Falcon epruvete (50 mL)
- Ultrazvučna kupelj
- Odmjerne tikvice (10 mL, 1 L)
- Stakleni lijevak
- Filter papir
- Lađica za vaganje
- Staklena čaša (1 L)
- pH metar
- Staklene epruvete
- Stalak za epruvete
- Pipeta (25 mL)
- Propipeta
- Automatska pipeta (1000 i 5000  $\mu\text{L}$ )
- Staklene kivete
- Spektrofotometar (UV-1600PC, VWR, Kina)
- Kolorimetar (Spectrophotometer CM-700d, Konica Minolta Sensing, inc; Japan)
- Petrijeva zdjelica



## 3.2. METODE

### 3.2.1. Određivanje sadržaja vlage

Sadržaj vlage (%) u prahovima određen je kao ostatak od ukupne suhe tvari prahova koja je određena sušenjem u sušioniku pri 105 °C do konstantne mase.

U osušenu i izvaganu aluminijsku posudicu s poklopcem stavi se oko 1 g kvarcnog pijeska i stakleni štapić te se sve skupa suši u sušioniku pri 105°C oko 2 h sa skinutim poklopcem. Nakon završetka sušenja posudica se poklopi te hladi u eksikatoru, a zatim se izvaže s točnošću ±0,0002 g. U ohlađenu i izvaganu posudicu s pijeskom stavi se oko 1 g pripremljenog uzorka i dobro izmiješa pomoću staklenog štapića. Sve zajedno se važe s točnošću od ±0,0002 g. Aluminijska posudica s pijeskom i ispitivanom količinom uzorka stavi se u laboratorijski sušionik, prethodno zagrijan na 105 °C ± 0,5 °C te se zagrijava 1 h s otklopljenim poklopcem. Nakon hlađenja i vaganja sušenje se nastavlja toliko dugo dok razlika između dva uzastopna sušenja, u razmaku od 30 min, ne bude manja od 0,001 g. Važe se ponovno s točnošću ±0,0002 g.

Sadržaj vlage izračuna se prema sljedećoj formuli [1]:

$$\text{sadržaj vlage (\%)} = \left(100 - \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}\right) \cdot 100 \quad [1]$$

gdje je:

$m_0$  – masa posudice i pomoćnog materijala (pijesak, stakleni štapić, poklopac) (g)

$m_1$  – masa posudice s ispitivanim uzorkom prije sušenja (g)

$m_2$  – masa posudice s ostatkom nakon sušenja (g)

### 3.2.2. Ekstrakcija antocijana

U plastičnu Falcon epruvetu odvaži se 0,4 g uzorka praha soka aronije te se doda 8 mL ekstrakcijskog otapala (1% mravlje kiseline u 50 % etanolu). Smjesa se dobro izmiješa pomoću staklenog štapića te se postavi 20 min u ultrazvučnu kupelj na 50 °C. Nakon završene

ekstrakcije smjesa se profiltrira u odmjernu tikvicu od 10 mL te se do oznake nadopuni otapalom. Dobiveni ekstrakt se koristi za određivanje monomernih antocijana pH diferencijalnom metodom.

### 3.2.3. Određivanje monomernih antocijana pH diferencijalnom metodom

U staklene epruvete postavi se reakcija na način da se za mjerenje jednog uzorka koriste dvije epruvete. U svaku se otpipetira 1 mL pripremljenog uzorka nakon čega se u jednu epruvetu doda 4 mL pufera pH 1,0, a u drugu 4 mL pufera pH 4,5. Pripremljenim reakcijskim otopinama se nakon 20 min mjeri apsorbancija pri 520 nm i 700 nm. Za slijepu probu koriste se puferi pH 1 odnosno pufer pH 4,5.

Koncentracija monomernih antocijana u uzorku izračunava se kao ekvivalent cijanidin-3-glukozida (mg/L) prema formuli [2]:

$$Ukupni\ antocijani\ (mg/L) = \frac{A \cdot MW \cdot DF \cdot 10^3}{\epsilon \cdot l} \quad [2]$$

gdje je:

$$A = (A_{520nm} - A_{700nm})_{pH=1,0} - (A_{520nm} - A_{700nm})_{pH=4,5}$$

MW = molekulska masa (za cijanidin-3-glukozid 449,2 g/mol)

DF = faktor razrjeđenja

$10^3$  = faktor za preračunavanje g u mg

$\epsilon$  = molarni apsorpcijski ekstinkcijski koeficijent (za cijanidin-3-glukozid 26 900 L/mol cm )

$l$  = debljina kivete (1 cm)

### 3.2.4. Određivanje boje

Mjerenje boje na kolorimetru temelji se na parametrima trodimenzionalnog sustava boja, koji se izražavaju u  $L^*a^*b^*$  vrijednostima. CIE Lab sustav sastoji se upravo od ovih triju koordinata boja. Koordinata  $L^*$  predstavlja svjetlinu, a njezina skala proteže se od 0 do 100 gdje 0 označava crnu, a 100 bijelu boju. Koordinata  $a^*$  predstavlja crvenu, odnosno zelenu boju, a skala se proteže od -127 do +127, gdje -127 označava čistu zelenu, a +127 čistu crvenu boju. Koordinata  $b^*$  predstavlja žutu, odnosno plavu boju, a skala joj se također preteže od -127 do

+127, gdje -127 predstavlja čistu plavu, a +127 čistu žutu boju. Vrijednost  $H^\circ$  koja predstavlja ton boje i vrijednost  $C^*$  koja označava intenzitet ili zasićenost boje izračunava se pomoću koordinata  $a^*$  i  $b^*$ . Kolorimetar radi na principu mjerenja stupnja reflektirane svjetlosti od mjerene površine (Konica Minolta, 2007).

Postupak određivanja:

Kolorimetar se prvo kalibrira pomoću crnog valjka (0%-tna refleksija). Zatim se uzorak praha postavi u Petrijevu zdjelicu koja se poklopi te se pomoću kolorimetra izmjere  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  vrijednosti. Za svaki pojedini uzorak provedu se tri mjerenja. Zatim se iz izmjerenih  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  vrijednosti izračunaju vrijednosti  $C^*$ ,  $H^\circ$  te ukupna razlika obojenosti ( $\Delta E^*$ ) prema sljedećim formulama [3-5]:

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad [3]$$

$$H^\circ = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad [4]$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad [5]$$

gdje je:

$$\Delta L^* = L^*_1 - L^*_0; \quad \Delta a^* = a^*_1 - a^*_0; \quad \Delta b^* = b^*_1 - b^*_0$$

$L^*_0, a^*_0, b^*_0$  = parametri boje izmjereni u uzorku svježe osušenog praha

$L^*_1, a^*_1, b^*_1$  = parametri boje izmjereni u uzorcima skladištenih prahova

### 3.2.5. Statistička obrada

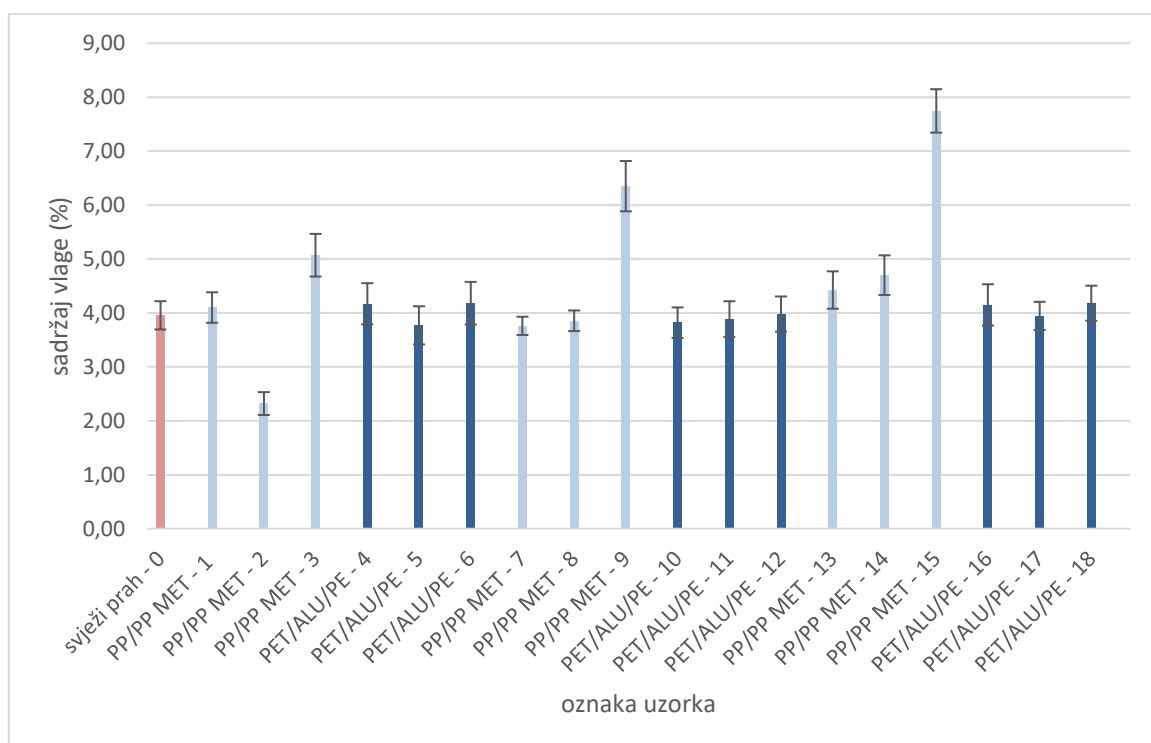
Za eksperimentalni dizajn pokusa i statističku obradu podataka korišten je programski sustav Statistica 12.0 (StatSoft, Inc., Tulsa, SAD). Eksperiment je dizajniran kao puni faktorijalni dizajn na dvije odnosno tri razine. U svrhu ispitivanja utjecaja uvjeta skladištenja praha soka aronije (vrijeme skladištenja, tip ambalaže i temperatura skladištenja) na fizikalno-kemijska svojstva praha provedena je multifaktorska analiza varijance, a svi marginalni prosjeci uspoređivani su s Tukey HSD testom. Statistički značajna razlika razmatrana je na razini  $p \leq 0,05$  (95 %-tni interval pouzdanosti).

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj provedenog istraživanja bio je ispitati utjecaj uvjeta skladištenja na fizikalno-kemijska svojstva praha soka aronije (sadržaj vlage, udio ukupnih antocijana i parametri boje). Prah dobiven sušenjem raspršivanjem zapakiran je u dva različita tipa ambalaže (PP/PP MET i PET/ALU/PE) te je skladišten pri tri temperature (4, 20 i 37 °C) tijekom tri mjeseca. Određivanje sadržaja vlage, udjela ukupnih antocijana i parametara boje provedeno je u svježe osušenom prahu soka aronije te nakon 1., 2. i 3. mjeseca skladištenja. Dobiveni rezultati za sadržaj vlage te udio ukupnih antocijana prikazani su grafički (slike 2 i 3), a za parametre boje tablično (tablice 5 i 6) kao srednja vrijednost  $\pm$  standardna devijacija. Također, dobiveni rezultati su statistički obrađeni, a rezultati statističke analize prikazani su tablično (tablice 3, 4 i 7) kao srednja vrijednost  $\pm$  standardna pogreška.

### 4.1. Određivanje sadržaja vlage

Rezultati sadržaja vlage (%) određeni u uzorcima praha soka aronije tijekom 3 mjeseca skladištenja prikazani su na slici 2. Dobiveni rezultati statistički su obrađeni, a rezultati statističke analize prikazani su u tablici 3.



Slika 2. Sadržaj vlage (%) u uzorcima praha soka aronije tijekom skladištenja

**Tablica 3.** Utjecaj uvjeta skladištenja na sadržaj vlage u prahovima soka aronije

Izvor varijacije	Sadržaj vlage (%)
<b>Vrijeme skladištenja (mjesec)</b>	$p < 0,01^*$
1	$3,93 \pm 0,26^a$
2	$4,27 \pm 0,29^a$
3	$4,86 \pm 0,40^b$
<b>Tip ambalaže</b>	$p < 0,01^*$
PP/PP MET	$4,70 \pm 0,36^b$
PET/ALU/PE	$4,01 \pm 0,07^a$
<b>Temperatura skladištenja (°C)</b>	$p < 0,01^*$
4	$4,07 \pm 0,10^a$
20	$3,75 \pm 0,22^a$
37	$5,25 \pm 0,42^b$
<b>Prosječna vrijednost</b>	<b><math>4,36 \pm 0,19</math></b>

Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost  $\pm$  standardna pogreška.

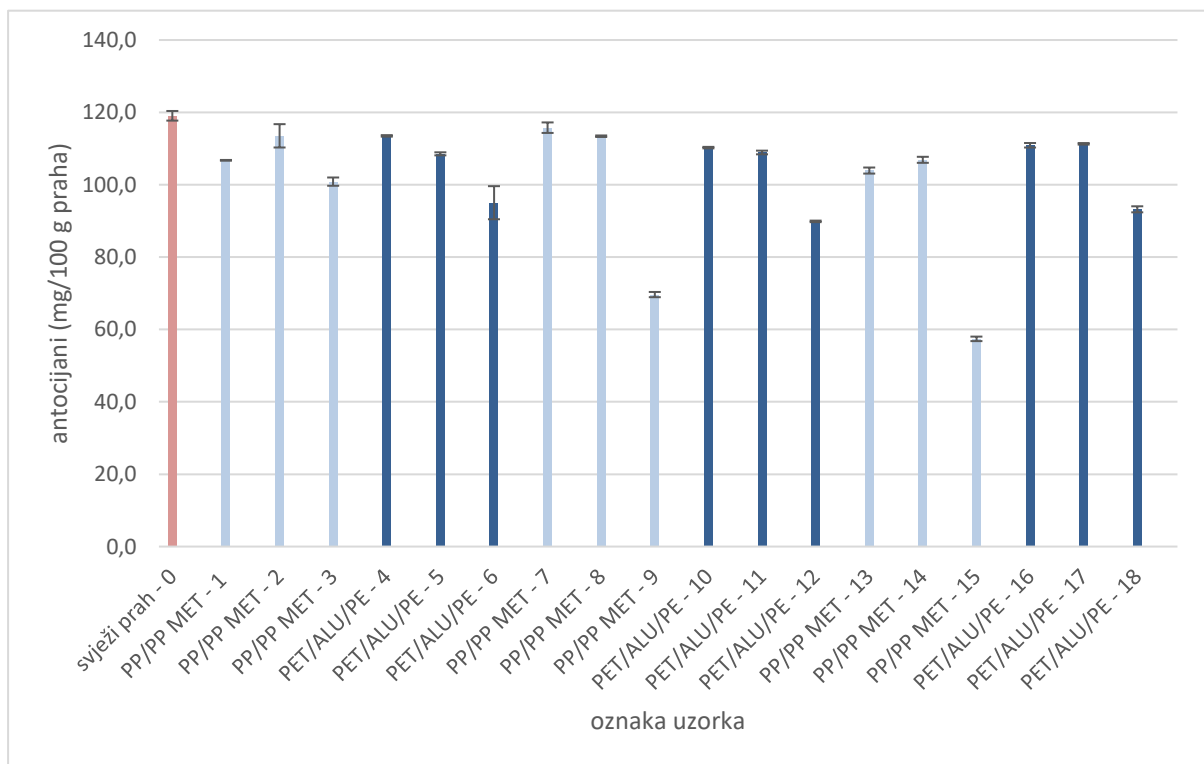
\* $p \leq 0,05$ . Vrijednosti unutar kolone označene različitim slovima signifikatno se razlikuju kod  $p \leq 0,05$ .

Sadržaj vlage u ispitivanim uzorcima kretao se u rasponu od  $2,32 \pm 0,21$ – $7,75 \pm 0,40$  % (slika 2) s prosječnom vrijednošću  $4,36 \pm 0,19$  % (tablica 3). U sličnom istraživanju Ferrara i sur. (2013), sadržaj vlage praha kupine iznosio je između 3,25–4,42 %. Najmanja razina vlage izmjerena je u uzorku PP/PP MET 2 ( $2,32 \pm 0,21$  %), dok je najveća u PP/PP MET 15 ( $7,75 \pm 0,40$  %). Iz rezultata statističke analize vidljivo je kako se sadržaj vlage u uzorcima statistički značajno razlikuju ( $p < 0,01$ ) ovisno o vremenu skladištenja, tipu ambalaže te o temperaturi skladištenja (tablica 3). Razina sadržaja vlage izmjerena tijekom trećeg mjeseca skladištenja ( $4,86 \pm 0,40$  %) statistički je značajno viša od sadržaja vlage određenom u uzorcima nakon 1. i 2. mjeseca skladištenja. Sadržaj vlage se statistički značajno razlikuje i ovisno o tipu ambalaže u kojem su uzorci prahova skladišteni. Statistički značajno viši sadržaj vlage određen je u uzorcima

praha skladištenim u PP/PP MET ambalaži u odnosu na uzorke praha skladištenim u PET/ALU/PE ambalaži. Kad je u pitanju temperatura skladištenja, vidljivo je kako se sadržaj vlage pri 4 °C ( $4,07 \pm 0,10$  %) i 20 °C ( $3,75 \pm 0,22$  %) statistički međusobno ne razlikuju, dok je pri 37 °C ( $5,25 \pm 0,42$  %) sadržaj vlage statistički značajno viši.

#### 4.2. Određivanje ukupnih antocijana

Rezultati određivanja udjela ukupnih antocijana prikazani su na slici 3, dok su u tablici 4 prikazani rezultati statističke obrade dobivenih podataka.



**Slika 3.** Udio ukupnih antocijana (mg/100 g praha) u uzorcima praha soka aronije tijekom skladištenja.

**Tablica 4.** Utjecaj uvjeta skladištenja na udio ukupnih antocijana u prahovima soka aronije

<b>Izvor varijacije</b>	<b>Ukupni antocijani (mg/100 g praha)</b>
<b>Vrijeme skladištenja (mjesec)</b>	p<0,01*
1	106,37±2,13 <sup>c</sup>
2	101,32±4,97 <sup>b</sup>
3	97,28±5,68 <sup>a</sup>
<b>Tip ambalaže</b>	p<0,01*
PP/PP MET	98,69±4,75 <sup>a</sup>
PET/ALU/PE	104,62±2,13 <sup>b</sup>
<b>Temperatura skladištenja (°C)</b>	p<0,01*
4	110,19±1,21 <sup>b</sup>
20	110,43±0,86 <sup>b</sup>
37	84,34±4,71 <sup>a</sup>
<b>Prosječna vrijednost</b>	<b>101,65±2,61</b>

*Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost±standardna pogreška.*

*\*p≤0,05. Vrijednosti unutar kolone označene različitim slovima signifikatno se razlikuju kod p≤0,05.*

Udio ukupnih antocijana u ispitivanim uzorcima određen je u rasponu od 57,4±0,6–119,1±1,3 mg/100 g praha (slika 3) s prosječnom vrijednošću 101,65±2,61 mg/100 g praha (tablica 4). Najniža vrijednost određena je u uzorku PP/PP MET – 15 (57,4±0,6 mg/100 g praha), a najviša u svježem prahu (119,1±1,3 mg/100 g praha). U svom istraživanju Ferrari i sur. (2013) su primijetili veći broj aglomeracije čestica praha kupine pri temperaturi 35 °C pri čemu je došlo i do veće razgradnje antocijana. Kao i kod određivanja sadržaja vlage, svi ispitivani uvjeti skladištenja imali su statistički značajan (p<0,01) utjecaj na udio antocijana u uzorcima prahova (tablica 4). Iz rezultata je vidljivo da se udio ukupnih antocijana smanjivao tijekom skladištenja pri čemu je najniži udio ukupnih antocijana zabilježen tijekom posljednjeg

mjeseca skladištenja. Nadalje, iz rezultata je vidljivo da se udio ukupnih antocijana statistički značajno razlikuje ( $p < 0,01$ ) ovisno i o tipu ambalaže (PP/PP MET ili PET/ALU/PE) (tablica 4). Signifikantno viši udio ukupnih antocijana određen je u uzorcima skladištenim u PET/ALU/PE ambalaži te prosječna vrijednost iznosi  $104,62 \pm 2,13$  mg/100 g praha, za razliku od uzoraka skladištenih u PP/PP MET ambalaži gdje njihov udio iznosi  $98,69 \pm 4,75$  mg/100 g praha. Iz toga se može zaključiti da je sastav i debljina pakiranja imala značajan utjecaj na očuvanje udjela antocijana. Promatrajući utjecaj temperature skladištenja značajno najniži udio ukupnih antocijana određen je uzorcima skladištenim pri  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  čija prosječna vrijednost antocijana iznosi  $84,34 \pm 4,71$  mg/100 g praha, dok se udio ukupnih antocijana nije statistički značajno razlikovao u uzorcima skladištenim pri  $4$  i  $20\text{ }^{\circ}$ . Fang i Bhandari (2011) skladištili su prah mirike (dobiven sušenjem raspršivanjem) tijekom 6 mjeseci te su rezultati pokazali smanjenje udjela antocijana od oko 7-27 % nakon 6 mjeseci skladištenja pri  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  te 9-37 % nakon istog perioda skladištenja pri  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ersus i Yurdagel (2007) istraživali su stabilnost antocijana praha crne mrkve također dobivenog sušenjem raspršivanjem te su uočili da je brzina razgradnje tri puta veća u uzorcima skladištenim pri  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  u usporedbi s uzorcima prahova pohranjenim pri  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . U proučavanju stabilnosti skladištenja praha kupine dobivenog metodom sušenja raspršivanjem Ferrari i sur. (2013) pretpostavili su da do povećane razgradnje antocijana pri višoj temperaturi ( $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) dolazi zbog intenzivnijeg prodiranja kisika u prah pri tim temperaturama. Stoga se može zaključiti da se udio antocijana smanjuje s vremenom skladištenja te pri višim temperaturama.

#### 4.3. Određivanje parametara boje

Vrijednosti parametara boje za uzorak svježeg praha soka aronije te uzorke praha pakirane u PP/PP MET ambalaži prikazane su u tablici 5, dok su vrijednosti za uzorke praha pakirane u PET/ALU/PE ambalaži prikazane u tablici 6. Također je provedena i statistička obrada rezultata te je utjecaj uvjeta skladištenja na pojedine parametre boje prikazan u tablici 7.



**Tablica 5.** Parametri boje u svježem prahu soka aronije i uzorcima praha soka aronije skladištenim u PP/PP MET ambalaži

Oznaka uzorka	Vrijeme skladištenja (mjesec)	Temperatura skladištenja (°C)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$H^*$	$\Delta E^*$
svježi prah-0	0	-	55,36±0,05	4,49±0,03	0,68±0,01	4,54±0,02	0,15±0,003	/
PP/PP MET-1	1	4	52,07±0,02	2,10±0,06	0,66±0,02	2,21±0,05	0,31±0,01	4,07±0,05
PP/PP MET-2		20	52,38±0,09	2,29±0,05	0,62±0,01	2,37±0,05	0,26±0,004	3,71±0,09
PP/PP MET-3		37	51,57±0,03	1,76±0,01	0,69±0,01	1,89±0,001	0,37±0,01	4,67±0,02
PP/PP MET-7	2	4	52,77±0,05	1,83±0,07	0,89±0,02	2,04±0,06	0,46±0,01	3,71±0,08
PP/PP MET-8		20	52,91±0,03	1,86±0,01	0,90±0,01	2,07±0,01	0,45±0,01	3,60±0,02
PP/PP MET-9		37	50,22±0,08	-0,03±0,03	0,92±0,02	0,92±0,01	-1,53±0,02	6,85±0,06
PP/PP MET-13	3	4	52,09±0,01	1,64±0,03	0,77±0,00	1,81±0,03	0,44±0,01	4,33±0,02
PP/PP MET-14		20	52,07±0,11	1,63±0,08	0,77±0,01	1,80±0,07	0,44±0,02	4,36±0,13
PP/PP MET-15		37	50,04±0,20	-0,33±0,02	0,71±0,07	0,79±0,06	-1,13±0,06	7,18±0,14

Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost±standardna devijacija.

**Tablica 6.** Parametri boje u uzorcima praha soka aronije skladištenim u PET/ALU/PE ambalaži

Oznaka uzorka	Vrijeme skladištenja (mjesec)	Temperatura skladištenja (°C)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$H^*$	$\Delta E^*$
PET/ALU/PE-4	1	4	52,13±0,06	2,24±0,04	0,93±0,02	2,42±0,03	0,39±0,01	3,94±0,06
PET/ALU/PE-5		20	51,83±0,06	1,95±0,03	0,67±0,02	2,06±0,02	0,33±0,01	4,35±0,06
PET/ALU/PE-6		37	52,07±0,01	1,90±0,02	0,67±0,02	2,01±0,02	0,34±0,01	4,19±0,01
PET/ALU/PE-10	2	4	52,53±0,09	1,76±0,02	0,91±0,01	1,98±0,01	0,48±0,01	3,94±0,06
PET/ALU/PE-11		20	53,11±0,04	1,99±0,03	0,88±0,00	2,18±0,03	0,42±0,01	3,36±0,05
PET/ALU/PE-12		37	52,86±0,05	1,72±0,07	0,94±0,01	1,96±0,06	0,50±0,02	3,74±0,07
PET/ALU/PE-16	3	4	51,77±0,10	1,55±0,05	0,75±0,01	1,72±0,05	0,45±0,01	4,64±0,11
PET/ALU/PE-17		20	52,36±0,06	2,05±0,02	0,88±0,02	2,23±0,02	0,41±0,01	3,88±0,04
PET/ALU/PE-18		37	51,97±0,02	1,31±0,03	0,81±0,01	1,54±0,03	0,55±0,01	4,65±0,04

Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost±standardna devijacija.

**Tablica 7.** Utjecaj uvjeta skladištenja na parametre boje u prahovima soka aronije

Izvor varijacije	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$H^*$	$\Delta E^*$
<b>Vrijeme skladištenja (mjesec)</b>	p<0,01*	p<0,01*	p<0,01*	p<0,01*	p=0,10	p<0,01*
1	52,01±0,06 <sup>b</sup>	2,04±0,05 <sup>c</sup>	0,71±0,02 <sup>a</sup>	2,16±0,05 <sup>c</sup>	0,33±0,01 <sup>a</sup>	4,16±0,07 <sup>a</sup>
2	52,40±0,24 <sup>c</sup>	1,52±0,17 <sup>b</sup>	0,91±0,01 <sup>c</sup>	1,86±0,10 <sup>b</sup>	0,21±0,15 <sup>a</sup>	4,20±0,29 <sup>a</sup>
3	51,72±0,19 <sup>a</sup>	1,31±0,19 <sup>a</sup>	0,78±0,01 <sup>b</sup>	1,65±0,11 <sup>a</sup>	0,19±0,14 <sup>a</sup>	4,84±0,26 <sup>b</sup>
<b>Tip ambalaže</b>	p<0,01*	p<0,01*	p<0,01*	p<0,01*	p<0,01*	p<0,01*
PP/PP MET	51,79±0,19 <sup>a</sup>	1,42±0,17 <sup>a</sup>	0,77±0,02 <sup>a</sup>	1,77±0,10 <sup>a</sup>	0,06±0,13 <sup>a</sup>	4,72±0,25 <sup>b</sup>
PET/ALU/PE	52,29±0,09 <sup>b</sup>	1,83±0,05 <sup>b</sup>	0,83±0,02 <sup>b</sup>	2,01±0,05 <sup>b</sup>	0,43±0,01 <sup>b</sup>	4,08±0,08 <sup>a</sup>
<b>Temperatura skladištenja (°C)</b>	p<0,01*	p<0,01*	p<0,01*	p<0,01*	p<0,01*	p<0,01*
4	52,23±0,08 <sup>b</sup>	1,86±0,06 <sup>b</sup>	0,82±0,02 <sup>b</sup>	2,03±0,06 <sup>b</sup>	0,42±0,01 <sup>b</sup>	4,11±0,07 <sup>b</sup>
20	52,44±0,11 <sup>c</sup>	1,96±0,05 <sup>c</sup>	0,79±0,03 <sup>a</sup>	2,12±0,04 <sup>c</sup>	0,38±0,02 <sup>b</sup>	3,88±0,09 <sup>a</sup>
37	51,45±0,25 <sup>a</sup>	1,06±0,22 <sup>a</sup>	0,79±0,03 <sup>a</sup>	1,52±0,12 <sup>a</sup>	0,06±0,19 <sup>a</sup>	5,21±0,32 <sup>c</sup>
<b>Prosječna vrijednost</b>	<b>52,04±0,11</b>	<b>1,62±0,09</b>	<b>0,80±0,01</b>	<b>1,89±0,06</b>	<b>0,25±0,07</b>	<b>4,40±0,14</b>

Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost±standardna pogreška.

\*p≤0,05. Vrijednosti unutar kolone označene različitim slovima signifikatno se razlikuju kod p≤0,05.

Raspon vrijednosti  $L^*$  kretao se od 50,04±0,2–55,36±0,05 (tablice 5 i 6) s prosječnom vrijednošću 52,04±0,11 (tablica 7). Najniža vrijednost određena je u uzorku PP/PP MET – 15 (50,04±0,2), a najviša u svježem prahu – 0 (55,36±0,05).

Najniža  $a^*$  vrijednost izmjerena je u uzorku PP/PP MET – 9 (-0,33±0,02), a najviša u svježem prahu – 0 (4,49±0,03), dok prosječna vrijednost iznosi 1,62 ±0,09.

Parametar  $b^*$  izmjeren je u rasponu 0,62±0,01 (uzorak PP/PP MET – 2) – 0,94±0,01 (uzorak PP/ALU/PE – 12) s prosječnom vrijednosti 0,80±0,01.

Najniža  $H^*$  vrijednosti zabilježena je u uzorku PP/PP MET – 15 te iznosi  $-1,13 \pm 0,06$ , a najviša u PET/ALU/PE – 18 ( $0,55 \pm 0,01$ ). Prosječna  $H^*$  vrijednost iznosi  $0,25 \pm 0,07$ .

Vrijednost  $C^*$  najviše je izražena u svježem prahu – 0 ( $4,54 \pm 0,02$ ), dok najniže vrijednost karakterizira uzorak PP/PP MET – 15 ( $0,79 \pm 0,06$ ). Prosječna  $C^*$  vrijednost je  $1,89 \pm 0,06$ .

Raspon vrijednosti za ukupnu razliku obojenosti ( $\Delta E^*$ ) iznosi  $3,36 \pm 0,05$  –  $7,18 \pm 0,14$ . Najveća promjena boje zabilježena je u uzorku PP/PP MET – 15 ( $7,18 \pm 0,14$ ), dakle nakon tri mjeseca skladištenja na  $37^\circ\text{C}$ . Najniža vrijednost  $\Delta E^*$  karakterizira uzorak PET/ALU/PE – 11 ( $3,36 \pm 0,05$ ), dok prosječna vrijednost  $\Delta E^*$  iznosi  $4,40 \pm 0,14$ .

Iz rezultata prikazanih u tablici 7 može se vidjeti da su gotovo svi uvjeti skladištenja imali statistički značajan ( $p < 0,01$ ) utjecaj na pojedine parametre, osim vremena skladištenja na  $H^*$  vrijednost ( $p = 0,10$ ). Vrijednost parametra  $L^*$  smanjila se nakon tri mjeseca skladištenja što upućuje na tamnjenje praha tijekom vremena skladištenja. Također, prah je izraženije tamnio u PP/PP MET ambalaži te pri temperaturi  $37^\circ\text{C}$ . Pri istim uvjetima skladištenja udio ukupnih antocijana se također smanjivao, iz čega je vidljivo da je njihova promjena udjela utjecala na promjenu same boje praha. Kad se gleda utjecaj vremena skladištenja na parametar  $a^*$ , signifikantno viša vrijednost određena je tijekom prvog mjeseca skladištenja ( $2,04 \pm 0,05$ ). U slučaju utjecaja tipa ambalaže, statistički značajno viša vrijednost određena je u prahovima pakiranim u PET/ALU/PE ambalaži ( $1,83 \pm 0,05$ ). Pri  $20^\circ\text{C}$  vrijednost parametra  $a^*$  statistički je značajno viša nego pro 4 i  $37^\circ\text{C}$ . Statistički značajno više vrijednosti  $b^*$  parametra zabilježene su u uzorcima tijekom 2. mjeseca skladištenja, u PET/ALU/PE ambalaži pri temperaturi  $4^\circ\text{C}$ . Vrijednost  $C^*$  također se mijenjala pod utjecajem ispitivanih uvjeta skladištenja. Statistički značajno viša vrijednost zabilježena je u prvom mjesecu skladištenja, u PET/ALU/PE ambalaži te pri temperaturi  $20^\circ\text{C}$ . Promatrajući  $H^*$  vrijednost, vrijeme skladištenja nije imalo statistički značajan utjecaj na ton boje, dok je statistički značajno viša vrijednost određena u uzorcima pakiranim u PET/ALU/PE ambalaži i skladištenim pri 4 i  $20^\circ\text{C}$ . Unatoč zabilježenim signifikantnim razlikama, vrijednosti  $H^*$  parametra su ostale u području crvenog tona boje. Promatrajući utjecaj vremena skladištenja na promjenu boje ( $\Delta E^*$ ), iz statističke analize vidljivo je kako je značajno viša vrijednost parametra  $\Delta E^*$  određena nakon tri mjeseca skladištenja dok se tijekom prva dva mjeseca vrijednosti statistički značajno ne razlikuju. Signifikantno viša  $\Delta E^*$  vrijednost u odnosu na uzorak svježeg praha soka aronije određena je u uzorcima skladištenim pri  $37^\circ\text{C}$  ( $5,21 \pm 0,32$ ). Kad je u pitanju utjecaj tipa pakiranja, statistički značajnija promjena boje dogodila se u uzorcima pakiranim u PP/PP MET ambalaži ( $4,27 \pm 0,25$ ). U konačnici se može zaključiti da je boja prahova tamnila pri

povišenoj temperaturi skladištenja te dužem vremenu skladištenja. Ersus i Yurdagel (2007) su primijetili da se nakon 8 tjedana skladištenja zadržala ružičasta boja antocijana ekstrahiranih iz crne mrkve tijekom skladištenja pri 4 °C, dok je pri 25 °C boja potamnila. U sličnom istraživanju Osorio i sur. (2010) uočili su promjenu boje, odnosno tamnjenje praha Corozo voća skladištenog pri višim temperaturama.

## 5. ZAKLJUČCI

Na osnovi dobivenih rezultata te statističke obrade može se zaključiti:

1. Sadržaj vlage u uzorcima praha soka aronije određen je u rasponu od  $2,32 \pm 0,21$  do  $7,75 \pm 0,40$  %.
2. Sadržaj vlage se povećao s vremenom skladištenja u uzorcima zapakiranim u PP/PP MET ambalažu te pri višoj temperaturi skladištenja.
3. Udio ukupnih antocijana određen je u rasponu  $57,4 \pm 0,6$  do  $119,1 \pm 1,3$  mg/100 g praha.
4. Udio ukupnih antocijana se smanjivao dužim vremenom skladištenja uz izraženije smanjenje u uzorcima zapakiranim u PP/PP MET ambalažu te pri višim temperaturama skladištenja.
5. Parametri boje određeni su u sljedećem rasponu:  $L^*$  od  $50,04 \pm 0,2$  do  $55,36 \pm 0,05$ ,  $a^*$  od  $-0,33 \pm 0,02$  do  $4,49 \pm 0,03$ ,  $b^*$   $0,62 \pm 0,01$  do  $0,94 \pm 0,01$ ,  $C^*$   $0,79 \pm 0,06$  do  $4,54 \pm 0,02$ ,  $H^*$   $-1,13 \pm 0,06$  do  $0,55 \pm 0,07$  i  $\Delta E^*$   $3,36 \pm 0,05$  do  $7,18 \pm 0,14$ .
6. Najveće promjene u boji u odnosu na svježe osušeni uzorak praha soka aronije pokazali su uzorci prahova tijekom dužeg vremenom skladištenja, posebice oni zapakirani u PP/PP MET ambalažu te pri višim temperaturama skladištenja.
7. Bolje očuvana svojstva praha soka aronije postižu se kraćim vremenom skladištenja u PET/ALU/PE ambalaži pri 20 °C.

## 6. POPIS LITERATURE

Akbarbaglu Z, Peighambardoust SH, Sarabandi K, Jafari SM (2021) Spray drying encapsulation of bioactive compounds within protein-based carriers; different options and applications. *Food Chem*, **359**, 129965. doi:10.1016/j.foodchem.2021.129965

Alappat B, Alappat J (2020) Anthocyanin Pigments: Beyond Aesthetics. *Mol*, **25(23)**, 5500. doi:10.3390/molecules25235500

Bhandari BR, Datta N, Howes T (1997) Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. *Drying techn*, **15(2)**, 671-684.

Delgado-Vargas F, Paredes-Lopez O (2003) Natural Colorants for Food and Nutraceutical Uses. CRC Press, USA, str 185.

Denev PN, Kratchanov CG, Ciz M, Lojek A, Kratchanova MG (2012) Bioavailability and Antioxidant Activity of Black Chokeberry (*Aronia melanocarpa*) Polyphenols: *in vitro* and *in vivo* Evidences and Possible Mechanisms of Action: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Sci and Food Safety*, **11**, 471–489. doi:10.1111/j.1541-4337.2012.00198.x

Ersus S, Yurdagel U (2007) Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucuscarota L.*) by spray dryer. *J of Food Eng*, **80(3)**, 805–812

Fang Z, Bhandari B (2011) Effect of spray drying and storage on the stability of bayberry polyphenols. *Food Chem*, **129(3)**, 1139–1147

Ferrari CC, Marconi Germer SP, Alvim ID, de Aguirre JM (2013) Storage Stability of Spray-Dried Blackberry Powder Produced with Maltodextrin or Gum Arabic, Drying Technology. *An Internat J*, **31(4)**, 470-478, doi: 10.1080/07373937.2012.742103

Galmarini MV, Maury C, Mehinagic E, Sanchez V, Baeza RI, Mignot S i sur. (2012) Stability of Individual Phenolic Compounds and Antioxidant Activity During Storage of a Red Wine Powder. *Food Biopro Techn* **6**, 3585–3595. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-1035-y>

Kapci B, Neradová E, Čížková H, Voldřich M, Rajchl A, Capanoglu E (2013) Investigating the antioxidant potential of chokeberry (*Aronia melanocarpa*) products. *J of Food and Nutr Research*, **52(4)**, 9-229.

Keshani S, Daud WRW, Nourouzi MM, Namvar F, Ghasemi M (2015) Spray drying: An overview on wall deposition, process and modeling. *J of Food Eng*, **146**, 152–162. doi:10.1016/j.jfoodeng.2014.09.004

Khoo HE, Azlan A, Tang ST, Lim SM (2017) Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. *Food & Nutr Research*, **61**, 1361779, doi: 10.1080/16546628.2017.1361779

Kulling S, Rawel H (2008) Chokeberry (*Aronia melanocarpa*) – A Review on the Characteristic Components and Potential Health Effects. *Planta Med*, **74(13)**, 1625–1634. doi:10.1055/s-0028-1088306

Lachowicz S, Oszmiański J, Kalisz S (2018) Effects of various polysaccharide clarification agents and reaction time on content of polyphenolic compound, antioxidant activity, turbidity and colour of chokeberry juice. *LWT – Food Sci and Techn* **92**, 347–360. doi:10.1016/j.lwt.2018.02.054

Nakajima J, Tanaka I, Seo S, Yamazaki M, Saito K (2004) LC/PDA/ESI-MS Profiling and Radical Scavenging Activity of Anthocyanins in Various Berries. *J of Biomed and Biotechn*, 241.

Osorio C, Acevedo B, Hillebrand S, Carriazo J, Winterhalter P, Morales AL (2010) Microencapsulation by spray drying of anthocyanin pigments from corozo (*Bactris guineensis*) fruit. *J of Agricult and Food Chem*, **58(11)**, 6977–6985.

Patel RP, Patel MP, Suthar AM (2009) Spray drying technology: an overview. *Indian J of Sci and Techn*, 44-47



Pitalua E, Jimenez M, Vernond-Carter EJ, Beristain CI (2010) Antioxidative activity of microcapsules with beetroot juice using gum arabic as wall material. *Food and Bioprocess*, **88**, 253–258

Righetto AM, Netto FM (2005) Effect of Encapsulating Materials on Water Sorption, Glass Transition and Stability of Juice From Immature Acerola. *Internat J of Food Prop*, **8**, 337-346, doi: 10.1081/JFP-200060262

Roriz C, Carochio M, Heleno SA, Ferreira ICFR, Barros L (2021) Stabilization of Bioactive Molecules Through the Spray-Drying Technique: Current Applications and Challenges. U: Gomez-Zavaglia, A. (ured.) Basic Protocols in Encapsulation of Food Ingredients. Humana Press, str 11-27.

Santos D, Maurício AC, Sencadas V, Santos JD, Fernandes MH, Gomes PS (2018) Spray Drying: An Overview. *Biomaterials - Physics and Chemistry - New Edition*. doi:10.5772/intechopen.72247

Seeram NP, Aviram M, Zhang Y, Henning SM, Feng L, Dreher M i sur. (2008) Comparison of Antioxidant Potency of Commonly Consumed Polyphenol-Rich Beverages in the United States. *J of Agricult and Food Chem*, **56(4)**, 1415–1422. doi:10.1021/jf073035s

Selvamuthukumar M (2020) Handbook on Spray Drying Applications for Food Industries. U: Sahin Nadeem, H., Koc, M., Konuk Takma, D., Duran, M. (ured.) Recent Techniques for Packing and Storage of Spray – Dried Food Products, CRP Press, str. 271-289

Sidor A, Gramza-Michałowska A (2019) Black Chokeberry *Aronia melanocarpa* L.—A Qualitative Composition, Phenolic Profile and Antioxidant Potential. *Mol*, **24(20)**, 3710. doi:10.3390/molecules24203710

Skrovankova S, Sumczynski D, Mlcek J, Jurikova T, Sochor J (2005) Bioactive Compounds and Antioxidant Activity in Different Types of Berries. *Internat J of Mol Sci*, **16(10)**, 24673-24706. doi:10.3390/ijms161024673

Taheri R, Connolly BA, Brand MH, Bolling BW (2013) Underutilized Chokeberry (*Aronia melanocarpa*, *Aronia arbutifolia*, *Aronia prunifolia*) Accessions Are Rich Sources of Anthocyanins, Flavonoids, Hydroxycinnamic Acids, and Proanthocyanidins. *J of Agricult and Food Chem*, **61(36)**, 8581–8588. doi:10.1021/jf402449q

Tonon RV, Baroni AF, Brabet C, Gibert O, Pallet D, Hubinger MD (2009) Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea Mart.*) juice. *J of Food Eng*, **94**, 215–221. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.03.009

Tonon RV, Brabet C, Hubinger MD (2010) Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray dried açai (*Euterpe oleracea Mart.*) juice powder produced with different carrier agents. *Food Research Internat*, **43(3)**, 907–914

Zorić Z, Pelaić Z, Pedisić S, Elez Garofulić I, Bursać Kovačević D, Dragović – Uzelac V (2017) Effect of storage conditions on phenolic content and antioxidant capacity of spray dried sour cherry powder. *LWT – Food Sci and Techn*, **79**, 251-259

Wu X, Beecher GR, Holden JM, Haytowitz DB, Gebhardt SE, Prior RL (2006) Concentrations of Anthocyanins in Common Foods in the United States and Estimation of Normal Consumption. *J of Agricult and Food Chem*, **54(11)**, 4069–4075. doi:10.1021/jf0603001

## **Izjava o izvornosti**

Ja \_\_\_\_\_ izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

---

Vlastoručni potpis