

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

---

**Kordić, Marija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2015**

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

*Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/um:nbn:hr:159:821714>*

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

*Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26***



prehrambeno  
biotehnološki  
fakultet

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**Marija Kordić**

**6351/PT**

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

**ZAVRŠNI RAD**

**Modul: Kemija i tehnologija voća i povrća**

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

**Zagreb, 2015.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

**Sveučilište u Zagrebu**

**Završni rad**

**Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

**Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija**

**Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo**

**Laboratorij za procese konzerviranja i preradu voća i povrća**

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

Marija Kordi

6351/PT

**Sažetak:** Cilj istraživanja bio je odrediti utjecaj na ina hla enja te sastava atmosfere tijekom sedam dana skladi-tenja pri tri temperature na antioksidacijski kapacitet ploda maline.

Ispitivan je na in hla enja vakuumom i konvencionalno hla enje u hladnjaku. Skladi-tenje se provodilo na tri temperature: 1°C, 5°C i 10°C, nakon ega su uzorci zapakirani u vre ice s normalnom atmosferom i modificiranom atmosferom, te uvani na istim temperaturama i analizirani prvi, etvrti i sedmi dan. Antioksidacijski kapacitet odre en je DPPH metodom. Rezultati su pokazali kako modificirana atmosfera pozitivno utje e na o uvanje antioksidacijskog kapaciteta. Vi-i antioksidacijski kapacitet pokazuju maline uvane na 5°C i 10°C nego na 0 °C.

**Ključne riječi:** maline, skladi-tenje, hla enje, modificirana atmosfera, antioksidacijski kapacitet, DPPH

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

**Izvorni jezik:** hrvatski

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u:** Knjiflnica  
Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Ka i eva 23, Zagreb

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

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

**Rad predan:** Rujan, 2015

## **BASIC DOCUMENTATION CARD**

**Final work**

**University of Zagreb**

**Faculty of Food Technology and Biotechnology**

**Undergraduate studies Food Technology**

**Department of Food Engineering**

**Laboratory of Food Preserving and Fruit and Vegetable Processing**

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

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

**Keywords:** raspberries, storage, cooling, modified atmosphere, antioxidant capacity, DPPH

**Thesis contains:** 27 pages, 7 pictures, 5 tables, 26 references, 0 supplements

**Original in:** Croatian

**Final work in printed and electronic (pdf format) version is deposited in:** Library of the faculty of Food Technology and Biotechnology, Ka i eva 23, Zagreb

**Mentor:** *PhD. Branka Levaj, Full Professor*

**Tehnical support and assistance:** *Sanja Lončarić, mag.ing*

**Thesis delivered:** Rujan, 2015

## **Sadržaj:**

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

## 1. UVOD

Maline su dobar izvor prirodnih antioksidansa, bogate su vitaminima i mineralnim tvarima, te antocijanima, flavonoidima i fenolnim kiselinama. Zbog ugodne arome i okusa te velike biolo-ke, a male energetske vrijednosti, malina ima -iroku primjenu u ljudskoj prehrani, a posjeduje i odre ena ljekovita svojstva. Plodovi se mogu koristiti u svjeffem, smrznutom ili prera enom stanju.

Antioksidansi su skupina razli itih prirodnih spojeva koji u organizmu ovjeka igraju vaflnu ulogu za-tite od -telnog djelovanja slobodnih radikala. Slobodni radikali su nestabilne i jako reaktivne molekule zato -to imaju jedan ili vi-e nesparenih elektrona. Dokazano je da antioksidansi imaju pozitivan u inak na zdravlje ovjeka tako -to inhibiraju razvoj degenerativnih bolesti (Alzheimer, artritis itd.), smanjuju rizik od nastanka raka, usporavaju procese starenja, a imaju i brojne druge pozitivne u inke. U malinama su najzastupljeniji antioksidansi koji pripadaju skupini fenolnih spojeva.

Hla enje je naj-ire i naj e- e primjenjivana metoda kratkotrajnog konzerviranja za razne vrste namirnica. Hla enje (eng. chilling, cooling) je postupak konzerviranja namirnica drflanjem na temperaturi od (naj e- e) 4 do 6°C. Ovom metodom se najmanje mijenjaju izvorna svojstva namirnice. Provodi se do temperatura koje predstavljaju temperaturu smrzavanja stani nog soka namirnice. Izbor najprikladnijeg na ina hla enja ovisi o vrsti namirnice, brzini kojom se feli provesti hla enje, temperaturi i trajanju uvanja odnosno transporta.

Poznato je da se mnogi antioksidansi hrane zna ajno gube tijekom procesiranja hrane (sterilizacije, pasterizacije, dehidratacije), ali i tijekom skladi-tenja te rukovanjem hrane kod ku e kuhanjem, U ovom radu ispitati e se kako na in hla enja i sastav atmosfere utje u na antioksidacijski kapacitet maline tijekom skladi-tenja 7 dana pri tri temperature (1,5 i 10°C).

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Malina

Malina (*Rubus sp.*) je vi-egodi-nja biljka koja pripada skupini bobi astog vo a. Bobi asto vo e se konzumira zbog svoje atraktivne boje i posebnog okusa, a smatra se jednim od najbogatijih izvora prirodnih antioksidansa (Manganaris i sur., 2013.). Ustanovljeno je da je antioksidativna aktivnost maline za 50% ve a od antioksidativne aktivnosti jagode, 10 puta ve a od raj ice i 3 puta ve a od kivija (Beekwilder i sur., 2005.).

Botani ka klasifikacija maline (USDA, 2015.) :

Carstvo: *Plantae*

Odjeljak: *Spermatophyta (sjemene)*

Pododjeljak: *Angiosperme (golosjemenjače)*

Divizija: *Magnoliophyta (cvjetnice)*

Razred: *Magnoliopsida (dikotiledoni)*

Red: *Rosales*

Porodica: *Rosaceae (ruže)*

Potporedica: *Rosoideae*

Rod: *Rubus L.*

Vrsta: *Rubus idaeus L (Američka crvena malina)*



Slika 1: Malina

## Povijest uzgoja

Malina se spominje jo–u kameni i bronano doba. Potje e iz Sjeverne Azije i Isto ne Europe. Vjeruje se da je prvo prona ena na planini Ida u Gr koj, tako su joj Rimljani dali i ime Idaeus –to u prijevodu zna i "sa planine Ida". U vrijeme Rimljana i Grka upotrebljavana je kao lijek. Smatra se da su upravo Rimljani zasluzni za njeno pojavljivanje u Europi.

Maline su se masovno po ele uzgajati u XIX stolje u, kada su se planskom selekcijom i hibridizacijom izdvojile i stvorile visokoproduktivne i visokokvalitetne sorte. U XX stoje u dogodila se masovna proizvodnja kultiviranih sorti (Vol evi ,2005). Kultivirane sorte, uglavnom potje u od europske crvene maline (*R. idaeus vulgatus* Arrh.), ameri ke crvene maline (*R.idaeobatus strigosus* Michx.) i crne maline (*R.idaeobatus occidentalis*)(Pritts, 2003.).

Vrste:

Do danas je poznato 195 vrsta malina, me u kojima su najvaflnije:

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

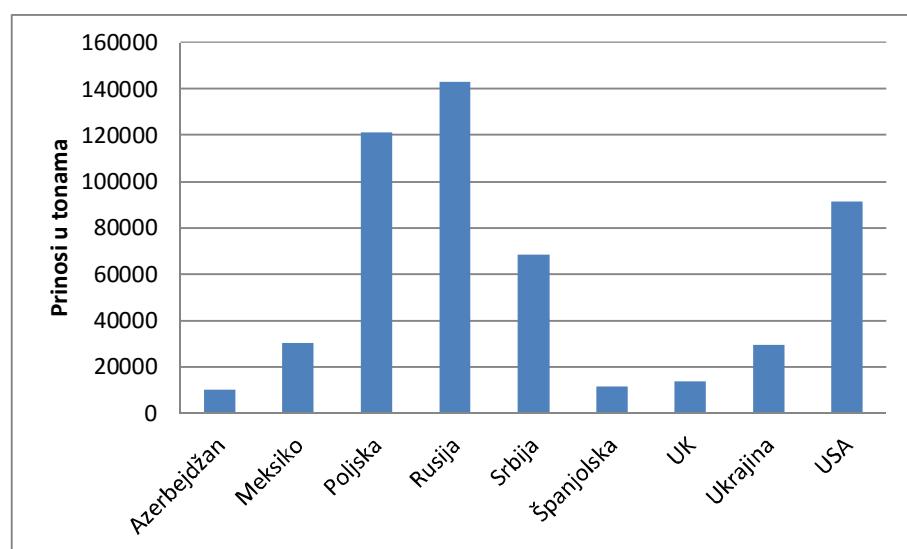
Crvena malina (*R. idaeus strigosus* Michx.-Michx., sin.*R. idaeus* L., *R. Idaeus* var. *Strigosus* Maxim., *Ridaeus* subsp. *Strigosus* Focke; 2n=14), rasprostranjena u Sjevernoj Americi i Aziji.

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

Ljubi asta malina (*Rubus idaeus* ssp. *Neglectus* Peck), rasprostranjena u Sjevernoj Americi, prirodni je hibrid izme u *R.strigosus* i *R.occidentalis* (Vol evi , 2005).

## Svjetska proizvodnja malina

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



Slika 2: Najveća proizvodnja malina u 2013. godini

### 2.2. Botaničke karakteristike

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

Dozrijeva krajem lipnja ili 25-30 dana od početka cvjetanja. Beru se kada je plod dobio karakterističnu boju sorte, lako se odvaja od ložstabe i ne gnje i se. Treba ju brati svakog drugog ili trećeg dana, jer se time povećava prinos i to ujutro za vrijeme hladovine ili za oblačna vremena (Voljević, 2005).

## 2.3. Kemijski sastav i nutritivna vrijednost maline

Prema istraživanjima bobi asto voće, zbog količine prisutnih antioksidansa, vitamina, minerala, vlakana i drugih prisutnih fiziološki aktivnih tvari, značajno utječe na održavanje zdravlja. Kemijski sastav bobica ima veliki utjecaj na njihov izgled, boju, miris te okus. Ova vrsta voća ima sladak okus, vojni miris, te mekanu i suhu konzistenciju. Kemijski sastav ploda svake sorte je uvelike pod utjecajem okolišnih imenika, zrelosti i uvjetima skladanja (Castrejon, 2008., Giovanelli, Buratti 2009., Bobinaitė i sur, 2012.).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 2.4. Antioksidansi

Antioksidansi su spojevi koji u biolo-kim sustavima neutraliziraju djelovanje slobodnih radikala, nabijenih molekula koje u vanjskoj ljusci imaju jedan ili vi-e nesparenih elektrona, zbog ega su jako reaktivni pa u teflnji da postignu stabilnu konfiguraciju naru-avaju stabilnost drugih molekula (Percival, 1998). Tvari kao -to su vitamin C, E, karotenoidi, fenolni spojevi, estrogeni biljnog podrijetla imaju antioksidativnu sposobnost (Gey i sur., 1991., Ziegler, 1991., Gaziano i sur., 1992).

Antiokidacijski spojevi u hrani imaju vaflnu ulogu prilikom za-tite zdravlja. Znanstveni dokazi upu uju na to da antioksidansi smanjuju rizik od bolesti kao -to su tumori i sr ane bolesti (Prakash i sur., 2011), pa je potfcljno unositi antioksidante hranom.

Maline su odli an izvor prirodnih antioksidansa, polifenolnih spojeva te obiluju i imaju jedinstven sadrflaj elagitanina i antocijana -to ih razlikuje od ostalih vrsta bobica astog vo a (Kähkönen i sur., 2001). Elagitanini su odgovorni za 58% antioksidativnog kapaciteta maline (Bobinaite i sur., 2012).

Polifenolni spojevi su najvaflnija grupa sekundarnih biljnih metabolita, -iroko rasprostranjeni u biljkama, sjemenkama, pokofici i mezokarpu vo a i povr a, kori drve a, li- u i cvije u te flitaricama. Karakterizira ih prisutnost vi-e fenolnih jedinica. Do danas je poznato vi-e od 8000 razli itih struktura fenolnih spojeva, a prema osnovnoj kemijskoj strukturi dijele se na flavonoide i fenolne kiseline (Pandey i Rizvi, 2009). Polifenolni spojevi malina zna ajno pridonose ukupnom antioksidacijskom kapacitetu -to je u organizmu izrafleno kao antiupalno, antialergijsko te antikancerogeno djelovanje (Jakobek i sur., 2008).

Antocijani pripadaju grupi spojeva poznatih pod nazivom flavonoidi (McGhie, Walton 2007). Obuhva aju grupu od preko 500 razli itih spojeva koja su odgovorna za crvenu, ljubi astu i plavu boju mnogih biljaka a posebno vo a, povr a i flitarica. U prirodi je poznato -est osnovnih struktura antocijana: pelargonidin, cijanidin, delfinidin, peonidin, petunidin i malvidin, a razlikuju se po broju i vrsti supsttuenata na postrani nom benzenskom prstenu -to utje e i na razlike u boji (Belitz i sur. 2004).

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

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

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

### **Utjecaj uvjeta skladištenja na prisutnost antioksidansa u malinama**

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

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

## 2.5. Hlađenje:

Hlađenje je nufan postupak prilikom procesa proizvodnje gdje su sirovine lako kvarljive namirnice kao što su: jagodasto, bobi asto voće itd. Snifljenjem temperature usporavaju se kemijske promjene u namirnicama, bilo da su posljedica aktivnosti autohtonih enzima ili drugih kemijskih agensa, bilo da nastaju djelovanjem mikroorganizama. Poznato je da se snifljenjem temperature za 10°C većina kemijskih i biokemijskih reakcija usporava za 2 do 3 puta. Prema tome, usporavaju se metabolizam livih tkiva, odnosno različiti procesi kao što je npr. dozrijevanje voće, kao i procesi katalizirani enzimima u mrtvim tkivima, te smanjuje aktivnost i rast mikroorganizama. Konzerviranje hlađenjem se realizira na temperaturama do iznad točke smrzavanja staničnog soka. Izbor (optimalne) temperature hlađenog skladištenja varira se prema vrsti namirnice (kod voće i prema sorti), eventualno prema fiziološkom stanju i svojstvima, namjeni i roku uporabe. U pravilu potrebno je provesti ohlađivanje pokvarljivih namirnica što brže na odgovarajuću temperaturu i održavati (po potrebi) tu temperaturu tijekom transporta, skladištenja i prodaje do krajnje upotrebe. Osim temperature važno je tokom hlađenja održavati i odredenu relativnu vlažnost zraka. Ukoliko je relativna vlažnost atmosfere u kojoj se nalazi namirnica niska dolazi do dehidratacije, gubitka na teflini, smeđuranja i slično. Suvremenije visoka relativna vlažnost pogoduje razvitku pljesni i drugih mikroorganizama. Najčešće se primjenjuje relativna vlažnost zraka između 85 i 95 %.

Daljnje povećanje trajnosti nekih namirnica može se postići i hlađenjem u kontroliranoj atmosferi, tj. u atmosferi sa snifljenom koncentracijom kisika i povećanom koncentracijom CO<sub>2</sub> u odnosu na zrak.

Kod voće i povrća često se primjenjuje tzv. predhlađenje, kako bi se postigla veća trajnost prilikom transporta i manipulacije, te izbjegla fluktuacija temperature kod unošenja u rashladne komore. Predhlađenje se ostvaruje strujom hladnog zraka, prskanjem ili uranjanjem u hladnu vodu, suhim ledom ili kratkotrajnom primjenom vakuma (Jarić, 2010).

## **Vakuum hlađenje:**

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

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

### Prednosti

Vakuum hlađenje ima nekoliko prednosti. Proizvodi mogu biti ohlađeni u veoma kratkom vremenu. Zbog brzine hlađenja, vakuum hlađenje donosi mnogo dodatnih prednosti, dolazi do povećanja trajnosti, smanjenja potrošnje energije, smanjenja mikrobiološkog rasta za kuhanje meso. Brzina vakuum hlađenja ovisi o veličini proizvoda nego o poroznosti, što je u vakuum prikladan za velike količine proizvoda. Osim toga, vakuum hlađenje je higijenski povoljnije, budući da zrak ulazi u vakuum komoru na kraju procesa. Takođe, moguća je precizna kontrola temperature prilikom vakuum hlađenja.

### Mane

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

## **2.6.Modificirana atmosfera (MA):**

Kontrolirana ili modificirana atmosfera (CA, MA) su pojmovi koji se odnose na dodavanje ili uklanjanje plinova iz prostorija, spremnika za transport ili ambalafla manjih dimenzija, kojim se regulira razina kisika, ugljikovog dioksida, du-ika, etilena, itd., kako bi se postigao sastav atmosfere razli it od onoga u normalnoj atmosferi (zraku). Pojam modificirane atmosfere se koristi kada sastav atmosfere nije u potpunosti «kontroliran», na primjer pri pakiranju u plasti ne filmove, dok se pojmom kontrolirana atmosfera ozna ava upravljanje i odrflavanje sastava plinova u odre enim granicama koncentracije. Modificirana atmosfera se postife sniflenjem udjela kisika ( $O_2$ ) i pove anjem udjela ugljikovog dioksida ( $CO_2$ ) ili du-ika ( $N_2$ ) (Lovri , 2003).

Modificirana atmosfera mofle se posti i aktivno ili pasivno. Aktivna modifikacija ó podrazumjeva ubrizgavanje smjese plinova odre enog sastava prije zatvaranja ambalafla. Pasivna modifikacija - mofle se posti i procesom disanja vo a ili povr a (Zagory i Kader,1988.).

Prednosti kori-tenja modificirane atmosfere uklju uju smanjeno disanje, proizvodnju etilena i osjetljivost na etilen; smanjenje omek-avanja proizvoda i promjene sastava, ublaflavanje odre enih fiziolo-kih prmjena i smanjuje propadanje (Kader, Zagory, Kerbel i Wang 1989).

Pakiranje u modificiranoj atmosferi (MA) je tehnolo-ki postupak u kojem se neki prehrambeni proizvod omata nepropusnim, odnosno slabo propusnim (ambalaflnim) materijalom (folijom), pri emu je zrak zamijenjen odgovaraju om smjesom plinova, kako bi se produflila trajnost proizvoda. Uloga smjese plinova je u smanjenju intenziteta disanja, rasta mikroorganizama i usporavanju enzimske aktivnosti ovisno o vrsti proizvoda (Lovri , 2003).

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijal

Za istraživanje je upotrijebljena malina sorte Tullamen.

Za pakiranje maline kori-tene su vre ice (Dora-Pak d.o.o., Hrvatska) sastavljene od **dvoslojne folije**, odnosno poliamida, **PA**, (koji djeluje kao nepropusni materijal) i polietilena, **PE**, koji osigurava termozavarivanje vre ice (PE/PA vre ice).

Kao modificirana atmosfera je kori-tena mje-avina plinova 20%CO<sub>2</sub>/ 5%O<sub>2</sub>/ 75%N<sub>2</sub> (MAP) u boci nabavljenoj od dobavlja a Messer Croatia Plin d.o.o.

Masa malina u pakovini je bila 150g.

Tablica 4. Karakteristike vre ice kori-tenih za pakiranje ohlađene maline

(PA 20/PE 70):

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

#### 3.2. Priprema uzorka - Hlađenje, pakiranje i čuvanje uzorka

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

Hlađenje se provodilo na dva načina:

Hlađenje voća u vakuumu do 10°C, jer je za daljnje sništenje temperature bilo potrebno povećati vakuum – to je izazivalo nepofeljnu dehidrataciju plodova. Nakon hlađenja uzorci su zapakirani u vre ice s normalnom atmosferom i MAP-om, nakon čega su vre ice s voćem pohranjivane u iste hladnjake kao i škonvencionalno ohlađeno voće.

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

Pakiranje je provedeno u:

a) normalnoj atmosferi (zraku) ó pasivna atmosfera (21%O<sub>2</sub>/1%CO<sub>2</sub>(+Ar)/78%N<sub>2</sub>);

b) modificiranoj atmosferi sastava 5%O<sub>2</sub>/20%CO<sub>2</sub>/75%N<sub>2</sub>.

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

Skladi-tenje pripremljenih uzoraka provedeno je u hladnjacima pri temperaturama od 1°C, 5°C i 10°C tijekom 7 dana. Analize su provo ene prvi, etvrti i sedmi dan.

Tablica 5.Plan istraživanja

Na in hla enja	Sastav atmosfere	Temp. skladi-tenja (°C)	Dani analize antioksidacijskog DPPH metodom)	ivanje kapaciteta tijekom skladi-tenja
Konven tionalno hla enje nezapak.	Zrak	1	1	4
		5		
		10		
	Zrak	1		7
		5		
		10		
Konven tionalno hla enje (C)	MA	1	1	4
		5		
		10		
	Zrak	1		7
		5		
		10		
Vakuum hla enje VC	Zrak	1	1	4
		5		
		10		
	MA	1		7
		5		
		10		

### **3.3. Metoda rada**

#### **3.3.1. Određivanje antioksidacijskog kapaciteta DPPH metodom**

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

Aparatura i pribor:

1. Spektrofotometar (UV UNICAM HELIOS )
2. Staklene kivete
3. Tehnička vaga Mettler (tolerancija  $\pm 0,01\text{g}$ )
4. Analitička vaga Kern ABT 220-4M
5. Povratno hladilo
6. Tronoflac
7. Plamenik
8. Azbestna mrežica
9. Erlenmeyerova tikvica sa klifom volumena 250 mL
10. Filter papir
11. Stakleni lijevci
12. Pipete, volumena 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL i 25 mL
13. Odmjerne tikvice, volumena 100 mL i 1 L
14. Menzura, volumena 200 mL i 1 L
15. Epruvete
16. Stalak za epruvete
17. Plastična laka za vaganje

Reagensi:

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

2. 100 % -tni metanol
3. Mravlja kiselina

#### Priprema reagensa

0,5 mM otopina DPPH

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

#### Priprema ekstrakata

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

#### Postupak odre ivanja

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

Za svaki pojedini uzorak ra ene su dvije paralele.

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

#### Izrada baflarnog pravca

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

konzentracijama 0, 25, 50, 100, 200 i 300  $\mu\text{M}$  na na in da se u odmjerne tikvice volumena 50 mL redom otpipetira 0; 6,25; 125; 250; 500 i 750 L alikvot otopine troloxa te do oznake nadopuni 100%-tним metanolom.

U epruvetu se otpipetira redom 200  $\mu\text{L}$  odgovarajuće otopine Troloxa, 3,8 mL metanola i 1 mL 0,5 mM otopine DPPH. Sadrflaj se promije-a i ostavi stajati 20 minuta u mraku na sobnoj temperaturi nakon ega se mjeri apsorbancija na 517 nm uz metanol kao slijepu probu.

### Izra unavanje

Iz izmjereneh vrijednosti apsorbancije otopina Troloxa nacrtat će se jednadžba pravca pomoću program Microsoft Office Excel s vrijednostima koncentracije Troloxa ( $\mu\text{M}$ ) na apscisi i vrijednostima apsorbancije nanesenim na oordinati.

Na temelju dobivenih rezultata, jednadžba pravca glasi:

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

$$R^2 = 0,9965$$

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

gdje je:

$$Y = \text{apsorbancija uzorka pri } 517 \text{ nm}$$

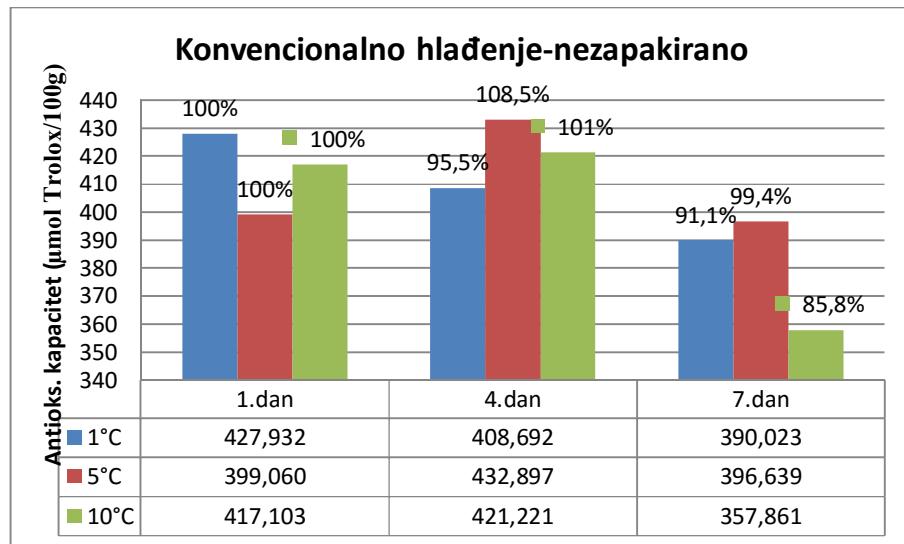
$$X = \text{ekvivalent Troloxa ( mol/L)}$$

$$1,2031 = \text{odsječak pravca na osi } Y$$

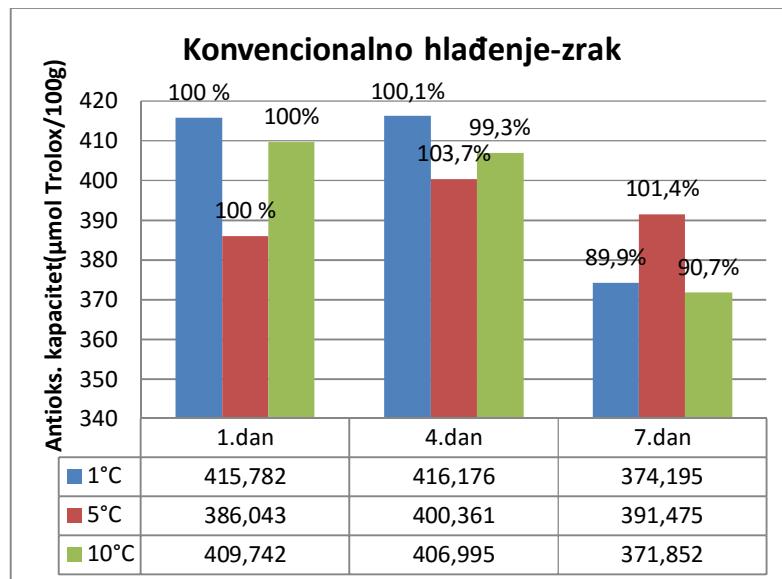
Antioksidacijska aktivnost uzorka  $\mu\text{mol Troloxa}/100\text{g uzorka}$  preračuna se uzveći u obzir odvagu uzorka i razrjeđenje.

## 4. REZULTATI

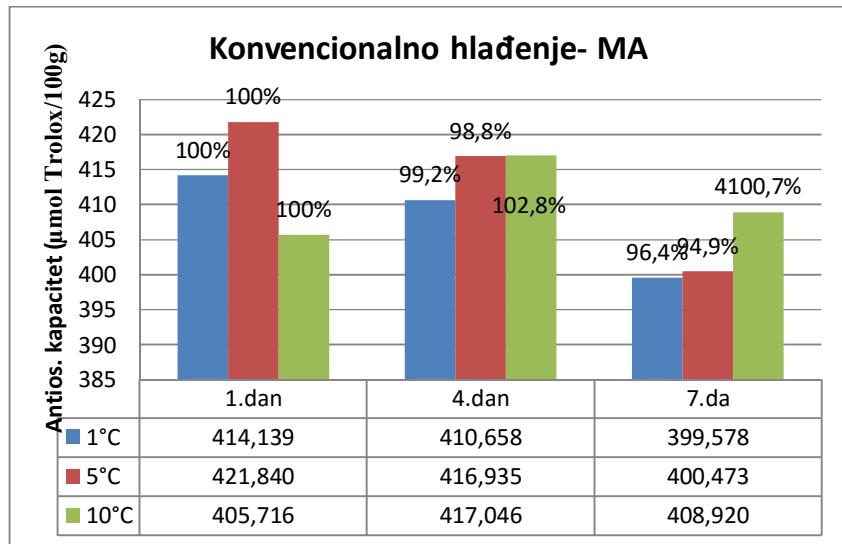
### 4.1. Rezultati antioksidacijskog kapaciteta



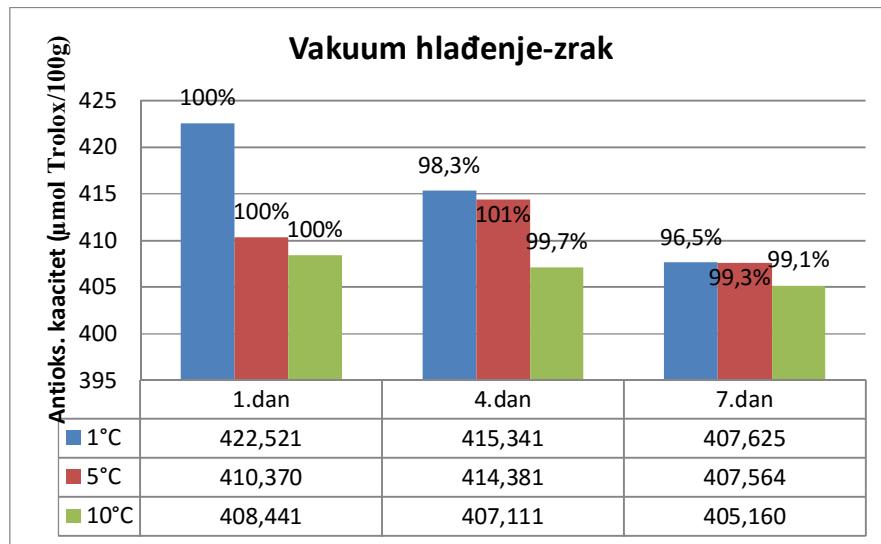
Slika 3: Antioksidacijski kapacitet nezapakiranih malina tijekom skladi-tenja



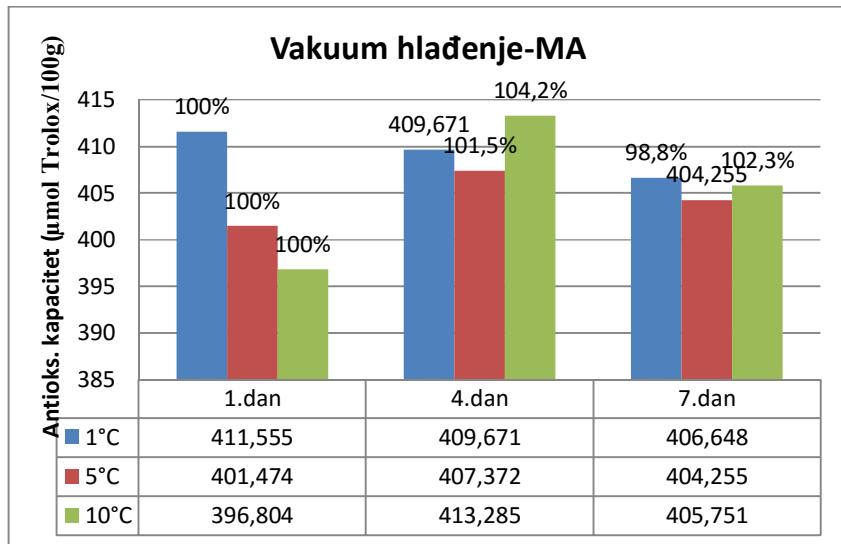
Slika 4: Antioksidacijski kapacitet škonvencionalno hlađenih zapakiranih malina tijekom skladi-tenja



Slika 5. Antioksidacijski kapacitet škonvencionalno hlađenih malina zapakiranih u MA tijekom skladištenja



Slika 6. Antioksidacijski kapacitet vakuum-hlađenih, zapakiranih malina tijekom skladištenja



Slika 7. Antioksidacijski kapacitet vakuum-hlađenih, zapakiranih malina u MA tijekom skladištenja

## 5. RASPRAVA

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

Konvencionalno hlačenje o nezapakirane maline : u prvom periodu skladištenja je dobro do povećanja antioksidacijskog kapaciteta kod 5 i 10°C, dok je kod 1°C dobro do smanjenja antioksidacijskog kapaciteta. U drugom periodu je dobro do smanjenja antioksidacijskog kapaciteta i to sve više s povećanjem temperature.

Konvencionalno hlačenje o pakirane maline u atmosferi zraka: u prvom periodu skladištenja nije dobro do promjene antioksidacijskog kapaciteta, osim kod 5°C gdje je dobro do malog povećanja. U drugom periodu skladištenja dobro je do sniflenja antioksidacijskog kapaciteta.

Konvencionalno hlačenje o pakirane maline u MA: antioksidacijski kapacitet kontinuirano pada pri 7 dana pri 1 i 5°C, dok pri 10°C raste pa pada temperature prvom periodu raste a u drugom periodu pada.

Vakuum-hlačenje o pakirane maline u atmosferi zraka: pri 1 i 10°C dobro je do kontinuiranog sniflenja antioksidacijskog kapaciteta, dok je pri 5°C u prvom periodu dobro do povećanja, a u drugom do sniflenja antioksidacijskog kapaciteta i to većeg s porastom temperature.

Vakuum-hlačenje o pakirane maline u MA: u prvom periodu skladištenja pri 5 i 10°C dobro je do rasta antioksidacijskog kapaciteta, a u drugom periodu skladištenja dobro je do smanjenja antioksidacijskog kapaciteta i to većeg s porastom temperature. Pri 1°C dobro je do kontinuiranog sniflenja antioksidacijskog kapaciteta.

Ukupno gledajući utjecaj temperature primje uže se da pri 1°C kontinuirano dolazi do sniflenja antioksidacijske aktivnosti plodova dok pri 5 i 10°C u većini uzoraka dolazi prvo do porasta, a zatim sniflenja. Najveća određena vrijednost nakon 7 dana skladištenja bila je u plodovima konvencionalno hlačenim nezapakiranim u MA i skladištenim pri 10°C. Tako je su

vrlo visoke vrijednosti 7. Dana odreene u vakuum hla enim plodovima pakiranim u atmosferi zraka i skladi-tenim pri 1 i 5•C, te u vakuum hla enim plodovia pakiranim u atmosferi zraka i skladi-tenim pri 1 i 5•C, te u vakuum hla enim plodovima pakiranim u MA i skladi-tenim pri 1•C.

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

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

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

Naši rezultati za sedam dana su pokazali da postoji razlika između konvencionalno hla enih malina ili u vakuumu te skladi-tenih pri različitim temperaturama i u različitim uvjetima. Antioksidacijski kapacitet je kontinuirano padao kroz sedam dana prilikom skladi-tenja pri 1°C dok pri 5 i 10°C u prvih dana dolazi prvo do porasta, a zatim sniženja. U vakuumu hla enim plodovima sedmog dana uže su vrlo male razlike antioksidacijskog kapaciteta neovisno o temperaturi skladi-tenja i atmosferi u pakiranjima. U konvencionalno hla enim malinama uže je veći utjecaj i temperature skladi-tenja i atmosfere u pakiranju s tim da su u niskim temperaturem male negativan u inak, a modificirana atmosfera pozitivan. U nezapakiranim konvencionalno hla enim plodovima neovisno o temperaturi skladi-tenja određene su najmanje vrijednosti antioksidacijskog kapaciteta.

## 6. ZAKLJUČAK

Prema izmjerenim podacima za antioksidacijski kapacitet plodova maline koji su hla eni razli itim metodama prije pakiranja u razli itim uvjetima i skladi-teni kroz sedam dana pri tri temperature mofle se zaklju iti:

- Vrijednosti antioksidacijskog kapaciteta bile su od 427,931 mol/100g (1.dan skladi-tenja pri 1°C-nezapakirane maline) do 357,860 mol/100g (3 dan skladi-tenja pri 10°C-nezapakirane maline).
- Najslabija sa uvanost antioksidacijskog kapaciteta sedmog dana odre ena je u nezapakiranim plodovima neovisno o temperaturi skladi-tenja.
- Najbolja sa uvanost antioksidacijskog kapaciteta sedmog dana skladi-tenja je pri 10°C za konvencionalno hla enje u uvjetima modificirana atmosfere (408,920 µmol/100g), a pribilifne vrijednosti odre ene su i vakuum hla enim plodovima i to pakiranim u atmosferi zraka i skladi-tenim pri 1 i 5°C (407,625 i 407,564 µmol/100g), te pakiranim u MA i skladi-tenim pri 1 °C (407,648µmol/100g).
- U konvencionalno hla enim malinama vi-a temperatura skladi-tenja i modificirana atmosfera imaju pozitivan utjecaj na antioksidacijski kapacitet, dok u vakuum hla enim plodovina nije uo en ve i utjecaj ni temperature niti atmosfere skladi-tenja.

## 7. LITERATURA

1. Bobinait R., Vi-kelis P. Venskutonis, P. R. 2012. Variation of total phenolics, anthocyanins, ellagic acid and radical scavenging capacity in various raspberry (*Rubus spp.*) cultivars, *Food Chem.* **132**, 1495-1501.
2. Castrejón A., Eichholz I., Rohn S., Kroh L. W., Huyskens-Keil S. 2008. Phenolic profile and antioxidant activity of highbush blueberry (*Vaccinium corymbosum L.*) during fruit maturation and ripening, *Food Chem.* **109**, 564-572.
3. FAOSTAT (2015.) Food and Agriculture Organization of the United Nations, Statistics division< <http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E>>Pristupljeno 27.07.2015
4. Gaziano, J.M., Manson, J.E., Buring, J.E., Hennekens, C.H. (1992) Dietary antioxidants and cardiovascular disease, *Ann. New York Acad Sci.* **669**, 249-259.
5. Gey, K.F., Puska, P., Jordan, P. and Moser, U.K. (1991) Inverse correlation between plasma Vitamin E and mortality from ischemic-heart-disease in cross cultural epidemiology. *Am. J. Clin. Nutr.* **53**, 326-334.
6. Giovanelli G., Buratti S. 2009. Comparison of polyphenolic composition and antioxidant activity of wild Italian blueberries and some cultivated varieties, *Food Chem.* **112**, 903-908.
7. Haffner, K.; Rosenfeld, H.J., Skrede, G., Wang, L. (2002). Quality of red raspberry *Rubus idaeus L.* cultivars after storage in controlled and normal atmospheres. *Postharvest Biology and Technology*, Vol.24, pp. 279-289, ISSN 0925-5214.
8. Jakobek L. i su., Antioksidacijska aktivnost polifenola iz borovnice i jagode, *Pomologija Croatica* Vol.14-2008.,br 1
9. Kalt W, Forney CF, Martin A, Prior RL. (1999) Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics, and anthocyanins after fresh storage of small fruits. *J. Agric. Food. Chem.* **47**, 4638-44. DOI: 10.1021/jf990266t
10. Lovri , T. (2003.): Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog infljenjerstva, Hinus, Zagreb
11. Manganaris G. A., Goulas V., Vicente A. R. and Terry L.A. (2014) Berry antioxidants: small fruits providing large benefits, *J. Agric. Food. Chem.* **94**, 825-833
12. McGhie TK, Walton MC.(2007) The bioavailability and absorption of anthocyanins: towards a better understanding., *Mol. Nutr. Food. Res.* **51**, 702-13.

13. Mölder, Moor, Tönutare and Pöldma (2010) Postharvest quality of -Glen ampleø raspberry as affected by storage temperature and modified atmosphere packaging., *J. Fruit Ornam. Plant Res.* **19**, 145-153
14. Moor, U., et al. "The effect of modified atmosphere storage on the postharvest quality of the raspberry -Polkaø" *ISSN 1406-894X* 12.3 (2009): 745-752.
15. Mullen W, Stewart , A. J., Lean E. J. (2002) Effect of Freezing and Storage on the Phenolics, Ellagitannins, Flavonoids, and Antioxidant Capacity of Red Raspberries, *J. Agric. Food Chem.***50**, 519765201; DOI: 10.1021/jf020141f
16. Pandey K. B. and Rizvi S. I., öPlant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease, ö Oxidative Medicine and Cellular Longevity, **2**, 2706278, 2009.
17. Pantelidis, G.E.; Vasilakakis, M., Manganaris, G.A. and Diamantidis,Gr. (2007). Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries and Cornelian cherries. *Food Chem.* **102**, 777-783, ISSN 0308-8146
18. Percival M., Antioxidants; 1996 Advanced Nutrition Publications, Inc., Clinical Nutrition Insights, 1998
19. Prakash, A., Rigelhof, F. and Miller, E. öAntioxidant Activity. Available from World Wide Webö: [http://www.medlabs.com/downloads/antiox\\_acti\\_.pdf](http://www.medlabs.com/downloads/antiox_acti_.pdf). 2011.
20. R. Bobinait , P. Vi-kelis , A. TMrkinas & P.R. Venskutonis (2013) Phytochemical composition, antioxidant and antimicrobial properties of raspberry fruit, pulp, and marc extracts, *CyTA ö J. Food Sci.* **11**, 334-342, DOI: 10.1080/19476337.2013.766265
21. Stiles, Edmund W. 1980. Patterns of fruit presentation and seed dispersal in bird-disseminated woody plants in the Eastern deciduous forest. *American Naturalist.* **116**, 670-688.
22. USDA (2015.) United States Department of Agriculture öNatural Resources Conservation Service, <<http://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/2419>> Pristupljeno 27.07.2015
23. Vol evi B., Jagoda, malina, kupina, Bjelovar: Neron, 2005
24. Zagory K., Kader A., Kerbel A., C.Y. Wang.;Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables., *Critical Reviews in J. Food. Sci.* Volume 28, Issue 1, 1989., DOI: 10.1080/10408398909527490
25. Zagory K., Kader A., Modified atmosphere packaging of fresh produce, *Food Technology* **42**: 70-74 & 76-77, Instute of Food Technologists 1988

26. Ziegler, R.G. (1991) Vegetables, fruits and carotenoids and the risk of cancer. *Am. J. Clin. Nutr.* **53**, 2516259.