

# Polifenolni spojevi, teksturna i senzorska svojstva suhih smokava s hrvatskog tržišta

---

**Bogović, Marija Gabrijela**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:355190>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-14**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, svibanj 2019.

Marija Gabrijela Bogović

1098/PI

**POLIFENOLNI SPOJEVI,  
TEKSTURNA I SENZORSKA  
SVOJSTVA SUHIH SMOKAVA S  
HRVATSKOG TRŽIŠTA**

Ovaj rad izrađen je u Laboratoriju za procese konzerviranja i preradu voća i povrća te Laboratoriju za procese sušenja i praćenje aktivnosti biološki aktivnih spojeva Zavoda za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu uz mentorstvo doc. dr. sc. Danijele Bursać Kovačević te uz pomoć Josipe Bilobrk, mag. ing. techn. aliment.

## **ZAHVALA**

*Veliku zahvalnost, u prvo redu, dugujem metrici doc.dr.sc. Danijeli Bursać Kovačević na uloženom trudu i vremenu. Svaka Vaša riječ podrške olakšala je izradu ovog rada!*

*Hvala mojoj obitelji bez kojih ništa od ovog ne bi bilo moguće, nema tih riječi koje bi pokazale moju zahvalnost vama. Posebno roditeljima koji su u mene usadili ljubav prema znanosti.*

*Hvala i svim prijateljima i Domagoju koji su svaki ispit sa mnom proživjeli i položili. Izdržali smo to zajedno.*

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Zavod za prehrambeno – tehnološko inženjerstvo  
Laboratorij za procese konzerviranja i preradu voća i povrća

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

### POLIFENOLNI SPOJEVI, TEKSTURNA I SENZORSKA SVOJSTVA SUHIH SMOKAVA S HRVATSKOG TRŽIŠTA

*Marija Gabrijela Bogović, 1098/PI*

**Sažetak:** Cilj ovog rada je bio odrediti polifenolni sastav, senzorska i teksturna svojstva suhih smokava prikupljenih s hrvatskog tržišta. Od ukupno 8 uzoraka, 4 su bila porijeklom iz Turske, a preostala 4 porijeklom iz Hrvatske. Analize ukupnih fenola, flavonoida, flavan-3-ola, hidroksicimetnih kiselina te antioksidacijske aktivnosti (FRAP) provedene su spektrofotometrijski. Ekstrakcija je provedena uz 50%-tni metanol primjenom Ubrzane ekstrakcije otapalima (*Accelerated Solvent Extraction, ASE*) uz statičko vrijeme 15 min, 2 ekstrakcijska ciklusa, pri 80 °C. Uzorcima suhih smokava određena je suha tvar sušenjem, teksturna svojstva primjenom analizatora teksture te senzorska svojstva metodom kvantitativne deskriptivne analize (QDA). Dobiveni rezultati upućuju da su općenito veći udjeli fenolnih spojeva određeni u turskim smokvama (90,72 vs. 75,39 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>), dok su u uzorcima smokava s hrvatskog tržišta određene veće vrijednosti antioksidacijskog kapaciteta (110,71 vs. 86,10±0,12 mg AAE 100 g<sup>-1</sup>). Nadalje, rezultati teksturalne analize pokazuju kako turski uzorci imaju veću tvrdoću i čvrstoću u usporedbi s hrvatskim, dok je razlika u elastičnosti među uzorcima hrvatskih i turskih smokava mala. Senzorskom analizom je utvrđeno da su uzorci hrvatskih smokava općenito za poželjne senzorske desriptore imali veće ocjene u usporedbi s turskim smokvama. Ove rezultate potkrijepila je i provedena PCA analiza.

**Ključne riječi:** smokva, ASE ekstrakcija, polifenolni spojevi, senzorska analiza, teksturna svojstva

**Rad sadrži:** 63 stranice, 20 slika, 7 tablica, 98 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

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

**Mentor:** doc. dr. sc. Danijela Bursać Kovačević

**Pomoć pri izradi:** Josipa Bilobrk, mag. ing. techn. aliment.

**Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:**

1. Prof. dr. sc. Branka Levaj
2. Doc. dr. sc. Danijela Bursać Kovačević
3. Prof. dr. sc. Verica Dragović-Uzelac
4. Prof. dr. sc. Nada Vahčić (zamjena)

**Datum obrane:** 30.svibanj 2019.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

**University of Zagreb**  
**Faculty of Food Technology and Biotechnology**  
**Department of Food Technology**  
**Laboratory for Technology of Fruits and Vegetables Preservation and Processing**

**Scientific area:** Biotechnical Sciences

**Scientific field:** Food Technology

### **POLYPHENOLS, TEXTURAL AND SENSORY PROPERTIES IN DRIED FIGS FROM THE CROATIAN MARKET**

*Marija Gabrijela Bogović, 1098/PI*

**Abstract:** The aim of this study was to determine the polyphenols, sensory and texture properties in dried figs collected from the Croatian market. Total of eight samples were collected from which four were imported from Turkey and four were domestic. The analysis of total phenols, flavonoids, flavan-3-ols, hydroxycinnamic acids and antioxidant capacity (FRAP) were performed spectrophotometrically whereas the extraction procedure was performed by using Accelerated Solvent Extraction (ASE) under the static time 15 min, 2 extraction cycles at 80 ° C and 50% methanol as extraction solvent. Total dry matter was determined by oven drying, textural properties by using the texture analyzer and sensory properties by quantitative descriptive analysis (QDA). The obtained results indicated that the higher proportion of phenolic compounds was found in Turkish figs (90,72 vs. 75.39 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>), while for the Croatian figs, a higher value of antioxidant capacity was observed (110.71 vs. 86,10±0.12 mg AAE 100 g<sup>-1</sup>). Furthermore, the results for the textural analysis showed that Turkish samples have higher hardness and firmness compared to Croatian figs, while elasticity was almost similar for both samples. The results of sensory analysis showed that the Croatian figs generally had higher desirable sensory attributes than those of Turkish figs. These results have been also supported by PCA analysis.

**Keywords:** fig, ASE extraction, polyphenols, sensory analysis, textural propertise

**This is contains:** 63 pages, 20 figures, 7 tables, 98 references

**Original in:** Croatian

**Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) version is deposited in:** Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb.

**Mentor:** *PhD Danijela Bursać Kovačević, Assistant professor*

**Technical support and assistance:** *Josipa Bilobrk, mag. ing. techn. aliment.*

#### **Reviewers:**

1. PhD *Branka Levaj*, Full Professor
2. PhD *Danijela Bursać Kovačević*, Assistant Professor
3. PhD *Verica Dragović-Uzelac*, Full Professor
4. PhD *Nada Vahčić* (substitute), Full Professor

**Thesis defended:** 30 May 2019

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Smokva ( <i>Ficus carica</i> ) .....	2
2.2. Kemijski sastav smokve .....	6
2.3. Etnofarmakološki značaj smokve .....	8
2.3.1. Karotenoidi .....	8
2.3.2. Fenolni spojevi .....	9
2.3.3. Antioksidacijski kapacitet .....	11
2.4. Utjecaj procesa sušenja na nutritivnu kvalitetu smokava .....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	16
3.1. MATERIJALI .....	16
3.2. METODE RADA .....	18
3.2.1. Određivanje ukupne suhe stvari sušenjem .....	18
3.2.2. Određivanje teksturnih svojstava suhих smokava .....	19
3.2.3. Senzorska analiza uzoraka suhих smokava .....	20
3.2.4. Izolacija fenolnih spojeva iz sušene smokve primjenom ubrzane ekstrakcije otapalima uz povišeni tlak (ASE ekstrakcija) .....	22
3.2.5. Određivanje ukupnih fenola .....	24
3.2.6. Određivanje ukupnih flavonoida .....	26
3.2.7. Određivanje ukupnih hidroksicimetnih kiselina i ukupnih flavonola .....	27
3.2.8. Određivanje antioksidacijskog kapaciteta FRAP metodom .....	30
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	33
4.1. Određivanje ukupne suhe tvari sušenjem .....	33
4.2. Određivanje teksturnih svojstava suhих smokava .....	35
4.3. Senzorska analiza uzoraka suhих smokava .....	37
4.4. Određivanje ukupnih fenola .....	40
4.5. Određivanje ukupnih flavonoida .....	44
4.6. Određivanje ukupnih hidroksicimetnih kiselina i ukupnih flavonola .....	46
4.7. Određivanje antioksidacijskog kapaciteta FRAP metodom .....	49
5. ZAKLJUČCI .....	53
6. LITERATURA .....	54





# 1. UVOD

Smokva, lat. *Ficus carica*, listopadno je stablo iz porodice *Moraceae*, a predstavlja vrlo rasprostranjenu voćnu vrstu čiju važnost ističu brojni povijesni zapisi. Plod smokve je najzastupljeniji dio biljke u prehrani, dok se list i mliječni sok koriste kao sirovine za prehrambenu industriju. Mediteransko područje idealno je za uzgoj velikog broja sorata smokava, među kojima Turska prednjači po godišnjoj proizvodnji u tonama.

U prehrani je smokva zastupljena u svježem ili češće u sušenom obliku. Zbog svojeg povoljnog kemijskog sastava, smokva utječe antimikrobno, antiviralno te antioksidacijski na ljudski organizam. Pregledom dosadašnjih istraživanja, može se zaključiti kako se smokva ističe povoljnim kemijskim sastavom u odnosu na ostalo suho voće. Obiluje suhom tvari (20 %), topljivim i netopljivim vlaknima, šećerom te bioaktivnim komponentama. Odličan je izvor ukupnih i pojedinačnih fenolnih spojeva od koji su najznačajniji flavonoidi i fenolne kiseline, čiji udjeli utječu na visoki antioksidacijski kapacitet smokve. Najstariji i najčešći način prerade smokve je sušenje koje se može provesti na više načina. Tijekom sušenja ne dolazi do značajnijeg gubitka bioaktivnih komponenata, što suhe smokve čini odličnom prehrambenom namirnicom.

U posljednje vrijeme, brojna istraživanja koriste alternativne načine ekstrakcije i vodene otopine otapala koje manje zagađuju okoliš. U ovom radu korištena je ubrzana ekstrakcija otapala uz povišeni tlak (ASE) uz primjenu 50% vodene otopine metanola na uzorcima suhih smokava prikupljenih s hrvatskog tržišta. Zbog navedenih svojstava smokve, cilj ovog rada bio je odrediti fenolne spojeve (ukupne fenole, ukupne flavonoide, ukupne flavan-3-ole i hidrokscimetne kiseline) te antioksidacijski kapacitet primjenom FRAP metode u suhim smokvama uzgojenim na području Hrvatske i Turske. U suhim plodovima smokava određena je ukupna suha tvar, izmjerena su im teksturna svojstva te su plodovi senzorski ocijenjeni primjenom QDA metode, a razlike u turskim i hrvatskim smokvama utvrđene su PCA analizom glavnih komponenata.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Smokva (*Ficus carica*)

Obična smokva, lat. *Ficus carica*, listopadno je stablo iz porodice dudova (*Moraceae*). Ime roda *Ficus* dobila je prema starom rimskom nazivu za drvo i plod smokve, dok vrsta *carica* označava porijeklo iz Male Azije (Vego i Knezović, 2004). Prema pronađenim povijesnim ostacima može se zaključiti da se smokva uzgajala puno prije pšenice i ječma te se zbog toga smatra najstarijom kultiviranom voćkom (Prgomet, 2014). Plod smokve specifičnog je oblika (Slika 1.); vanjski pokrov je najčešće zelene boje, dok je unutrašnjost ispunjena sjemenkama i mesnatim dijelom crvenkasto-narančaste boje.

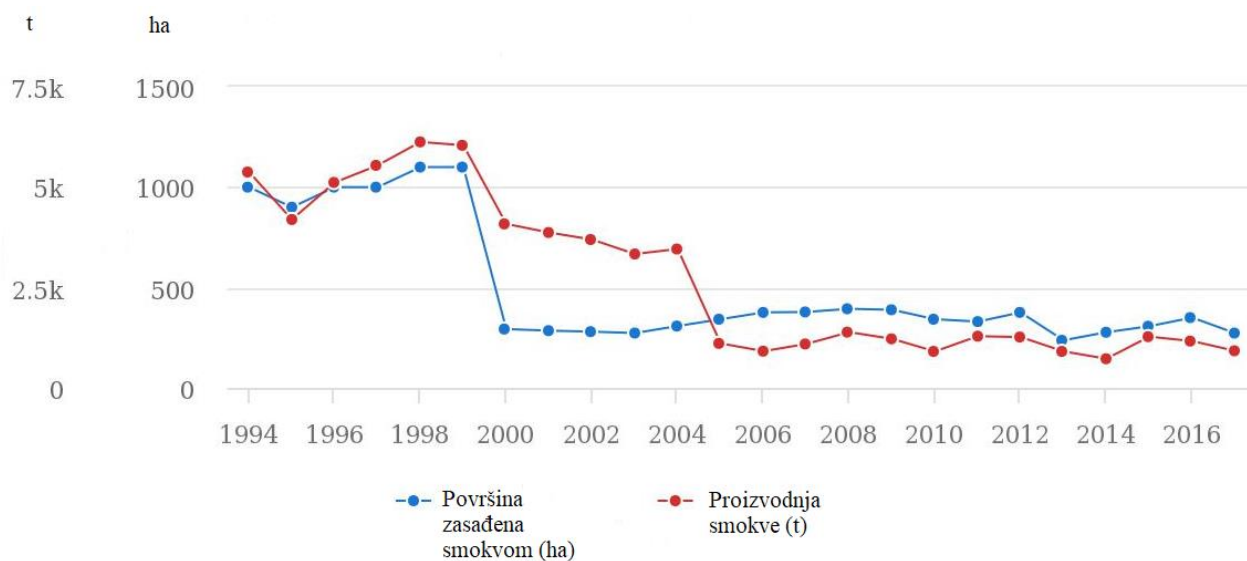


**Slika 1.** Plod smokve (Veberic i Mikulic-Petkovsek, 2016)

Smokva je kao plod, prisutna u prehrani u svježem ili prerađenom obliku, ali se najčešće konzumira kao osušena (Veberic i Mikulic-Petkovsek, 2016). Osim ploda, koristi se lišće (kao čaj ili sirovina u farmaceutskoj industriji) (Prgomet, 2014), mliječni sok (izolacija proteolitičkog enzima ficina) te sjemenke smokve (sirovina za dobivanje ulja) (Veberic i Mikulic-Petkovsek, 2016). Mliječni sok ili lateks je blijedo bijela tekućina koja biljci služi za zaštitu od vanjskih oštećenja (Lansky i sur., 2008). Sastoji se od citoplazmatske tekućine koja sadrži uobičajene organele biljnih stanica kao što su jezgra, mitohondrij, vakuola i ribosmi (Kim i sur., 2003). Prema konzistenciji je vodena suspenzija sastavljena od različitih molekula, ovisno iz kojih vrsta stanica se izolira. Zbog prisustva staničnih fragmenata, u mliječnom soku se nalaze različiti sekundarni metaboliti kao što su terpenoidi, alkaloidi, tanini, steroli i proteini (Agrawal i Knn, 2009). Nadalje, dobar je izvor enzima ficina koji pripada skupini proteinaza s

cisteinskom skupinom unutar aktivnog mjesta, a djeluje na način da cijepa veze unutar proteina čime isti postaju lakše probavljivi (Englund i sur., 1968).

Područje Mediterana idealno je za uzgoj smokava, pri čemu su Turska, Egipat i Maroko vodeći svjetski proizvođači (FAOSTAT, 2019). U Hrvatskoj je od 2005. godine zabilježena stagnacija, kako novozasađenih površina pod smokvom (približno 273 ha), tako i količine proizvedenih smokava (približno 923 t) (Slika 2.)



**Slika 2.** Prikaz odnosa zasađenih površina (ha) te godišnje proizvodnje (t) smokava u Hrvatskoj od 1994. do 2016. godine (FAOSTAT, 2019)

Svježa i suha smokva predstavljaju vrlo vrijedan izvor neprobavljivih vlakana i polifenola, koji često nisu dovoljno zastupljeni u svakodnevnoj prehrani (Barolo i sur., 2014). Antioksidacijski kapacitet je izravno u korelaciji s udjelom polifenola u voću (Solomun i sur., 2006), kojima se pripisuje pozitivan utjecaj na zdravlje kao što je smanjenje oksidacijskog stresa (Duenas i sur., 2008; Vallejo i sur., 2012). Razlozi za većom konzumacijom smokava, mogu potvrditi brojni dokazani zdravstveni benefiti koje ovi plodovi pružaju (Barolo i sur., 2014). Zbog povoljnog fitokemijskog sastava, pretežno sadržaja polifenola, smokva ima značajan utjecaj na smanjenje lipida u krvi i prevenciju stanja kao što su pretilost, dijabetes, kardiovaskularne bolesti te neurodegenerativni poremećaji (Mawa i sur., 2013; Wojdylo i sur., 2016). Brojne studije dokazuju antimikrobno (Lazreg-Aref i sur., 2012), antiviralno te antioksidacijsko djelovanje smokava (Barolo i sur., 2014). Vodeni ekstrakti smokve imaju hipoglikemijsko djelovanje jer prilikom upotrebe snižavaju razinu glukoze u krvi te su zato

pogodni za dijabetičare. Biološki aktivne komponente prisutne u smokvi (sitosteroli, palmotoil i linoeil) pokazuju inhibitorno djelovanje na proliferaciju stanica raka. Nadalje, smokva pokazuje antibakterijsko i antifungalno djelovanje ukoliko se koristi metanol kao otapalo (Joseph i Raj, 2011).

Mliječni sok se koristi kao lijek protiv kašlja, kao diuretik ili za poboljšanje stanja organizma kod anemije (Veberic i Mikulic-Petkovsek, 2016). Ekstrakt dobiven od lista smokve ima anti-dijabetička svojstva, no prilikom doticaja lista sa kožom može doći do pojave kontaktnog dermatitisa (Veberic i Mikulic-Petkovsek, 2016). Sjemenke se koriste u proizvodnji jestivih ulja i kozmetičkih preparata (Chawla i sur., 2012). Takve nutritivne i funkcionalne karakteristike smokava usko su povezane s kvalitetom voća, sortom te okolišnim čimbenicima koji značajno utječu na koncentracije pojedinih nutrijenata (Pereira i sur., 2017).

Vrsta *Ficus carica* L. ili tzv. obična smokva obuhvaća različite sorte, koje se prvenstveno razlikuju po plodonošenju i boji pokožice, te se s obzirom na to, dijele na jednorotke/dvorotke bijele ili crne (Prgomet, 2014). Dvorotke označavaju sorte kod kojih plod sazrijeva dva puta godišnje, a jednorotke sorte kod kojih plod sazrijeva jednom godišnje. U daljnjem tekstu navedene su karakteristike najznačajnijih sorata smokava rasprostranjenih u Republici Hrvatskoj.

**Petrovača bijela** je smokva dvorotka koja ima bujnu krošnju, okruglasti plod te je na krajevima izdužen (Slika 3.). Najviše se uzgaja u srednjoj i južnoj Dalmaciji. Plod je vrlo aromatičan i karakterističan za sortu, a stablo daje velike prinose. Zbog boljeg oprašivanja u blizini je poželjno zasaditi divlju smokvu (*Ficus carica sylvestris*) (Prgomet, 2014).



**Slika 3.** Petrovača bijela (Prgomet, 2014)

**Zamorčica** (Sušilica) je bijela sorta jednorotka, izrazito rasprostranjena, a uzgaja se duž cijele obale, a najviše na Krku, Hvaru i Korčuli, oko Metkovića te u dolini Neretve pa sve do Mostara. Plod je izdužena oblika, sitniji od drugih gospodarski značajnih sorti, zelenkasto-žute boje pokožice te crvenkaste unutrašnjosti (Slika 4.). Zbog vrlo ukusnih plodova, upravo je ova sorta jedna od najčešće konzumiranih (Prgomet, 2014).



**Slika 4.** Zamorčica (Prgomet, 2014)



**Šaraguja** je sorta iz skupine crnih jednorotki, vrlo otporna na niske temperature, zastupljena na području južne Dalmacije, a najviše na Korčuli i u Konavlima. Plodovi su spljoštenog oblika s izraženim gornjim dijelom ploda i najčešće se koristi svježa (Slika 5.). Pokožica je sivkasto-ljubičasta s primjesom crvenih nijansi, blijedo žutog mesnatog dijela i intenzivno crvene sredine (Prgomet, 2014).

**Slika 5.** Šaraguja (Prgomet, 2014)

**Zimica** je jednorotka bijela, okruglastog ploda (Slika 6) sa zelenom pokožicom, bijelog mesnatog dijela te crvene unutrašnjosti (Prgomet, 2014).



**Slika 6.** Zimica (Prgomet, 2014)



**Petrovača crna** je dvorotka crna, prilično raširena na području Dalmacije. Plod je kruškolikog oblika, ljubičastog mesnatog dijela te blijedo crvenkaste unutrašnjosti. Plodovi su sočni, ali lošijeg okusa (Prgomet, 2014).

**Slika 7.** Petrovača crna (Prgomet, 2014)

## 2.2. Kemijski sastav smokve

Ono što smokvu izdvaja od ostalog voća je visoki udio vlakana te visok udio suhe tvari (do 20 %) (Prgomet, 2014). U Tablici 1. je prikazan kemijski sastav suhih smokava. Smokva predstavlja odličan izvor energije te makro i mikro elemenata. Svježe smokve predstavljaju dobar izvor minerala kao što su kalcij, željezo, magnezij, fosfor, kalij, natrij, cink, bakar, mangan i selen (Vego i sur., 2008). Također, sadrži vitamine kao što su vitamin C, vitamine B skupine, vitamin E, A i K (Vrhovnik i sur., 2006). U pulpi smokve prisutni su aromatični spojevi kao što su 2-etil-1,2-dihidrotiofen uz vanilin, aceton, alifatske kiseline, terpene, alifatske i aromatske alkohole i aldehide (Desai i Kotecha, 1995) koji stvaraju okus.

**Tablica 1.** Nutrijenti suhih smokava (Barolo i sur., 2014)

Nutrijenti	Količina na 100 g	RDA (%)
Kalorijska vrijednost (kcal)	283	-
od čega iz masti	4,7	-
Ukupne masti	0,52 g	0
od čega zasićene masne kiseline	0.0 g	0
Kolesterol	0,0 mg	0
Natrij	12,26 mg	0
Kalcij	609 mg	7
Fosfor	133,0 mg	6
Željezo	3,07 mg	6
Ukupni ugljikohidrati	66,16 g	9
Vlakna	12,21 g	
Topljiva	3,47 g	
Netopljiva	8,47 g	20
Šećeri	49,0 g	-
Proteini	3,14 g	-
Vitamin A	0,76 IU	<2
Vitamin C	0,68 mg	<2

RDA (Recommended Dietary Allowance) – preporučeni dnevni unos (%)

Od vlakana, u smokvama su zastupljena topljiva (28%) i netopljiva (72%) vlakna (Tablica 1.), kojima se pripisuje značajan utjecaj na smanjenje glukoze i kolesterola u krvi (Jenkins i sur., 2000). Količina glukoze (Tablica 2.) u smokvama varira ovisno o sorti, a utvrđena je u rasponu od 2.5 do 11.9 g 100 g<sup>-1</sup>, dok je količina ukupnih šećera određena u rasponu od 140,5 do 209,4 g 100 g<sup>-1</sup> (Veberic i Mikulic-Petkovsek, 2016). Plod smokve sadrži saharozu u tragovima (Veberic i Mikulic-Petkovsek, 2016), pri čemu su slične koncentracije određene i u soku od smokve (Sugiyma i sur., 1991). Niska koncentracija saharoze u smokvama može biti posljedica disanja i anaboličkih procesa koji se događaju tijekom razvoja ploda. Također, niska koncentracija saharoze rezultat je aktivnosti enzima invertaze koji saharozu



tijekom sazrijevanja ploda razgrađuje na monosaharide (Veberic i Mikulic-Petkovsek, 2016). Omjer fruktoze i glukoze u konačnici određuje slatkoću ploda, s obzirom da je fruktoza slađi šećer od glukoze (Veberic i Mikulic-Petkovsek, 2016) iz čega proizlazi što je omjer fruktoze i glukoze veći, slatkoća je više izražena, i obrnuto.

**Tablica 2.** Koncentracija pojedinih šećera i organskih kiselina u različitim dijelovima smokve (mg 100 g<sup>-1</sup> svježeg ploda)

	Cijeli plod	Pulpa i sjemenke	Kora	List	Reference
Fruktoza	1916-11900	/	/	/	Caliskan i Polat (2011)
Glukoza	1216-11 050	/	/	/	Slatnar i sur. (2011)
Saharoza	980-320	/	/	/	Veberic i sur. (2008)
Jabučna kiselina	66-431	405	150	178	Pande i Akoh, (2010)
Limunska kiselina	20,2-461	24,7	18,8	9,7	Pande i Akoh, (2010)
Oksalna kiselina	17,5	17,2	15,4	13,4	Veberic i sur. (2008)
Askorbinska kiselina	14,2	11,7	10,6	8,8	Aljane i sur. (2007)
Sukcinska kiselina	10,2	8,7	6,4	6,1	Veberic i sur., (2008)
Šikiminska kiselina	4,04-5,47	/	/	/	Slatnar i sur. (2011)
Fumarinska kiselina	1,75-10,67	/	/	/	Slatnar i sur. (2011)

Za porodicu *Moriceae*, u koju se ubraja smokva, karakteristična je prisutnost jabučne i limunske kiseline u većim koncentracijama u odnosu na ostale voćne vrste (Veberic i Mikulic-Petkovsek, 2016). Limunska kiselina određena je u udjelima od 20,2 do 461 mg 100 g<sup>-1</sup>, što je u usporedbi s većinom voća, izuzev maline, značajno veći udio (Mikulic-Petkovsek i sur., 2013). Smokva ne predstavlja značajan izvor proteina (Tablica 1.). Nasuprot tome, mliječni sok je izvrstan izvor proteolitičkih enzima ficina (Liener i Friedenson, 1970) koji se koristi u prehrambenoj industriji za mekšanje mesa (Maarten, 2002).

Od sveukupno 14 identificiranih masnih kiselina u smokvi (183 mg 100 g<sup>-1</sup> mase suhog voća), najznačajniji udio čine palmitinska (25,3 mg 100 g<sup>-1</sup>s.tv.) i stearinska kiselina (3,5 mg 100 g<sup>-1</sup>s.tv) (Jeong i Lachance, 2001; Oliveria i sur., 2010). Mliječni sok smokve bogat je nezasićenim masnim kiselinama (84 % od ukupnih masnih kiselina), dok u osušenom ili



svježem plodu dominiraju polinezasićene masne kiseline (najviše linoleinska kiselina) (Jeong i Lachance, 2001; Pande i Akoh, 2010). Od mononezasićenih masnih kiselina dominira oleinska, koja se najviše nalazi u mliječnom soku u koncentraciji od 18,0 mg 100 g<sup>-1</sup> suhog voća (Jeong i Lachance, 2001).

Fitosteroli su molekule kemijske strukture slične kolesterolu koje se nalaze u većini biljaka, a s najvišim koncentracijama u biljnim uljima. Apsorbiraju se u ljudskom organizmu samo u tragovima, ali inhibiraju apsorpciju kolesterola zauzimajući mjesto na receptorima. Fitosteroli su pronađeni i u smokvama u koncentraciji od 19.61 g kg<sup>-1</sup> svježeg ploda. Najzastupljeniji je β-sitosterol, a također su pronađeni i betulol, lupeol, lanosterol, lupel acetat, te β-amirin i α-amirin (Oliveria i sur., 2010).

### **2.3. Etnofarmakološki značaj smokve**

Etnofarmakologija ili tradicionalna farmakologija predstavlja disciplinu koja se bavi proučavanjem biološki aktivnih tvari iz hrane i njihovog pozitivnog utjecaja na zdravlje (Upadhyayi sur., 2007). Upotreba smokve kao dio alternativnog liječenja, poznata je još od davnina, što dokazuje uključivanje smokve u farmakološke knjige (Barolo i sur., 2014). U daljnjem tekstu objašnjene su pojedine aktivne komponente smokve.

#### **2.3.1. Karotenoidi**

Karotenoidi pripadaju skupini pigmenata topljivih u mastima, a zaslužni su za žuto-narančastu boju ploda (Yemis i sur., 2012). Karotenoidi prisutni u smokvi navedeni su u Tablici 3. Prema koncentracijskom udjelu pojedinačnih karotenoida, rezultati istraživanja ukazuju da je najviše zastupljen likopen (Su i sur., 2002). Iz usporedbe smokve s ostalim voćnim vrstama, vidljivo je da smokva ne sadrži visoke koncentracije ukupnih karotenoida (Yemis i sur., 2012). No, u usporedbi sa suhim šljivama, marelicama i grožđicama, suha smokva sadrži veći udio karotenoida (Ouchemoukh i sur., 2012). Većina karotenoida se nalazi u kori ploda (1,9 mg kg<sup>-1</sup> svježeg uzorka), dok pulpa sadrži samo mali dio (1,1 mg kg<sup>-1</sup> svježeg uzorka) (Barolo i sur., 2014). Karotenoidi se u plodu mogu nalaziti u različitim oblicima i koncentracijama ovisno o sorti, klimatskim uvjetima, stadiju zrelosti te uvjetima prerade i skladištenja (Yemis i sur., 2012).

**Tablica 3.** Maseni udjeli ukupnih i pojedinih karotenoida u smokvama

Parametar	mg kg <sup>-1</sup> svježeg ploda	mg kg <sup>-1</sup> suhog ploda	Reference
Ukupni karotenodi	/	23,71-110,0	Su i sur. (2002)
Likopen	3,2	/	Yemis i sur. (2012)
Lutein	0,8	6,14-7,15	Ouchemoukh i sur., (2012)
β-karoten	0,4	/	Yemis i sur. (2012)
α-karoten	0,2	1,4-1,48	Yemis i sur. (2012)
Kriptoksantin	0,1	1,85-2,04	Yemis i sur. (2012)
Zeaksantin	/	2,2-3,32	Yemis i sur. (2012)

### 2.3.2. Fenolni spojevi

Antioksidacijski spojevi, kao što su fenolni, imaju sposobnost gašenja slobodnih radikala donirajući im elektrone te na taj način doprinose regulaciji odgovora imuno sustava kao što je nagli rast stanica (Fujiki i sur, 2015). Fenolni spojevi čine dio metabolita koji nastaju sekundarnim biljnim metabolizmom, koji osim fiziološke funkcije u biljci, imaju i pozitivan utjecaj na ljudsko zdravlje kao što je prevencija raka, kardiovaskularnih bolesti, neurodegenerativnih bolesti te pretilosti (Caliskan i Polat, 2011; Cory i sur., 2018). Prema razlici u kemijskoj strukturi, dvije su najvažnije grupe fenolnih spojeva zastupljene u prirodi i to: flavonoidi, u koje se ubrajaju flavoni, flavonoli, flavanoni i antocijani, te fenolne kiseline, među koje ubrajamo derivate hidroksibenzojevih i hidroksicimetnih kiselina (Manach i sur., 2004).

Fenolni spojevi predstavljaju važne komponente boje, okusa te arome svježeg voća i njihovih prerađevina (Eberhardt i sur., 2000). Smokva je dobar izvor antocijana (plodovi s ljubičastom pokožicom), hidroksicimetnih i hidroksibenzojevih kiselina, eleginske kiseline, flavan-3-ola, različitih fenolnih glikozida te procijanidina (Tablica 4.) koji doprinose ukupnom antioksidacijskom kapacitetu smokve (Veberic i Mikulic-Petkovsek, 2016; Vallejo i sur., 2012). Veći dio ukupnih polifenola nalazi se u pokožici ploda (Tablica 4.), dok je manji dio distribuiran unutar pulpe (Piga i sur., 2004). Upravo zbog toga, sorte s tamnijom pokožicom sadrže veće koncentracije polifenola (Del Caro i Piga, 2008; Solomon i sur., 2006). Sortne karakteristike, okolišni čimbenici te uvjeti tijekom prerade i skladištenja značajno utječu na sadržaj ukupnih polifenola u svježim i/ili prerađenim smokvama (Ercisli i sur., 2012).

Od fenolnih kiselina najveći dio čini elaginska kiselina (33,8 mg 100 g<sup>-1</sup> svježeg uzorka) (Pande i Akoh, 2010). U usporedbi s jabukama, smokve sadrže veće koncentracije 5-kafeoil-kina kiseline (Veberić i sur, 2008)

**Tablica 4.** Sadržaj ukupnih fenola te sastavnica hidroksibenzojevih kiselina (HBK), hidroksicimetnih kiselina (HCK) i flavonoida u različitim dijelovima smokve (mg kg<sup>-1</sup>)

		Cijelo voće	Kora	Pulpa i sjemenke	List	Reference
<b>UKUPNI POLIFENOLI</b>		74,9-4860	71-2119	5-610	450-8214	Veberic i sur. (2010); Slatnar i sur. (2011); Vallejo i sur. (2012); Oliveira i sur. (2012)
<b>HBK</b>	Siringinska kiselina	0,33-0,79				Oliveria i sur. (2012)
	Galna kiselina	3-28	28	26	38	Pande i Akoh (2010)
	Elaginska kiselina	2	4	5	338	Pande i Akoh (2010)
<b>HCK</b>	Kafeinska kiselina				78	Pande i Akoh (2010)
	5-kafeoilkina kiselina	10,5-15,7	39,63-69,33	1-13	6,3-28,9	Oliveria i sur. (2012)
	3-O-kafeoilkina kiselina				1-16,0	Slatnar i sur. (2011)
	<i>p</i> -kumarinska kiselina				59	Veberic i sur. (2010)
	Ferulinska kiselina				14,9-206	Veberic i sur. (2010)
<b>FLAVONOIDI</b>	Ukupni antocijani	6,2	15,42-901.03	1,04-17.6		Del Caro i Piga (2008)
	Katehin	12,7-167	171	212	208	Slatnar i sur. (2011)
	Epikatehin	5,8-321	318	286	178	Del Caro i Piga (2008)
	Kvercetin-3-acetilglukozid		17			Vallejo i sur. (2012)
	Kvercetin-3-glukozid	4,1-1402	2-32			Vallejo i sur. (2012)
	Kvercetin				84	Vallejo i sur. (2012)
	Luteolin-8C-glukozid					Vallejo i sur. (2012)
	Kamferol-3-glukozid	1,3	2-7			Vallejo i sur. (2012)
	Luteolin-6C-heksil-8C-pentozid		1-19			Vallejo i sur. (2012)
	Apigenin-rutinozid		8-25			Vallejo i sur. (2012)
	Rutin	8,9-287	29-1072,41	5-18	9,7-687,3	Vallejo i sur. (2012)

Flavanoli se ne nalaze u visokim koncentracijama u usporedbi s drugim voćnim vrstama kao što su jabuke, borovnice ili breskve (Pande i Akoh, 2010). U plodu smokve pronađeni su flavonol glikozidi, od kojih najviše kampferol-3-glukozid i kvercentin-3-glukozid (Vallejo i sur., 2012).

Antocijani se nalaze samo u onim sortama smokve koje imaju ružičastu, crvenu ili plavu pokožicu, a najzastupljeniji antocijani su cijanid-3-rutinozid i cijanid-3-glukozid (Solomun i sur., 2006). U tamnijim sortama smokve, antocijani predstavljaju najzastupljeniju skupinu fenolnih spojeva (Caliskant i Polat, 2008).

### 2.3.3. Antioksidacijski kapacitet

Antioksidansi su molekule koje imaju sposobnost gašenja slobodnih radikala, a mogućnost pojedine komponente da inhibira neku reakciju (primjerice oksidaciju lipida), naziva se antioksidacijski kapacitet. Pored fenolnih spojeva, i brojne druge biološki aktivne komponente sintetizirane unutar biljaka, doprinose ukupnom antioksidacijskom kapacitetu, pa tako i vitamini te pigmenti značajno doprinose povećanju antioksidacijskog kapaciteta biljke (Murtić i sur., 2014). Razvijene su brojne metode za utvrđivanje antioksidacijskog kapaciteta, a razlikuju se prema mehanizmu djelovanja antioksidansa (uklanjanje slobodnog radikala ili kelacija metalnih iona). Metode se dijele na direktne (ORAC metoda,  $\beta$ -karoten metoda) i indirektne metode (ABTS, DPPH, FRAP) koje su danas najčešće korištene metode za analizu antioksidacijskog kapaciteta u uzorcima voća i proizvodima od voća (Veberic i Mikulic-Petkovsek, 2016).

Ukupni antioksidacijski kapacitet smokve varira ovisno o sorti smokve (Veberic i Mikulic-Petkovsek, 2016). Tamnije sorte pokazuju viši antioksidacijski kapacitet mjeren FRAP metodom (7,9 do 16,3 mmol Fe<sup>2+</sup> kg<sup>-1</sup> svježeg voća) od sorata sa svjetlijom korom (4,3 do 8,1 mmol Fe<sup>2+</sup> kg<sup>-1</sup> svježeg voća) (Caliskan i Polat, 2011) što odgovara većem udjelu polifenola u takvim smokvama (Piga i sur., 2008). Ercisli i sur. (2012) su pronašli da je antioksidacijski kapacitet određivan FRAP metodom najveći u listu (2,2 do 11,6  $\mu$ M g<sup>-1</sup> svježe tvari) za razliku od pulpe (1,8 do 3,5  $\mu$ M g<sup>-1</sup> svježe tvari) i kore (1,3 do 7,7  $\mu$ M g<sup>-1</sup> svježe tvari). Slični rezultati dobiveni su primjenom TEAC i AEAC metoda. Autori veći udio fenolnih spojeva u listu smokve pojašnjavaju činjenicom da se ovi spojevi sintetiziraju kao rezultat stresnog okruženja zbog kojeg biljka proizvodi sekundarne metabolite u biljnim dijelovima koji su izloženi.

Na antioksidacijski kapacitet smokve utječu brojni faktori poput lokacije i klimatskih uvjeta uzgoja te stupnja zrelosti (Veberic i Mikulic-Petkovsek, 2016). Nadalje, ukoliko se analiziraju sasušeni plodovi smokve, na antioksidacijski kapacitet može utjecati temperatura sušenja i način provedbe ekstrakcije. Sušenjem smokava dolazi do razgradnje biloški aktivnih komponenata koje su termolabile, a smanjene njihove koncentracije dovodi do pada ukupnog antioksidacijskog kapaciteta. Nadalje je bitno odabrati polarno otapalo zbog polarnosti fenolnih spojeva, a najbolji rezultati dobiveni su s vodenom otopinom metanola kao otapalo (Ouchemoukhi sur., 2012).

#### **2.4. Utjecaj procesa sušenja na nutritivnu kvalitetu smokava**

Smokva je jedna od najvažnijih mediteranskih voćnih vrsta, a kako bi se plod očuvao i bio dostupan kroz cijelu godinu, često se podvrgava različitim tehnološkim postupcima prerade kao što je sušenje. Smokve su klimakterijsko voće kod kojeg se proces disanja nastavlja nakon branja (Ryal i Pentzer, 1982). Sušenje predstavlja jedan od najstarijih postupaka konzerviranja voća koji se zasniva na postupku uklanjanja vode pod utjecajem topline uslijed čega se usporavaju mikrobiološki i enzimski procesi. Prednosti sušenja voća su smanjenje mase (smanjenji troškovi transporta i skladištenja), produljena trajnost, primjena u dijetalnoj prehrani te u proizvodnji „snack“ proizvoda. Nedostaci su moguće posmeđivanje i naboravanje površine. Sušenje smokava najčešće se provodi tradicionalnim sušenjem na suncu ili u sušarama (Lovrić i Piložeta, 1994). Sušenjem smokava mogu se dobiti različiti oblici proizvoda kao cijeli sušeni plodovi, u obliku koncentrata ili prahova. Optimalni uvjeti sušenja provode se pri temperaturi od 60 °C i relativnoj vlažnosti od 30 % (Piga i sur., 2004).

Sušenje na suncu predstavlja najstariju metodu konzerviranja voća i povrća (Veberic i Mikulic-Petkovsek, 2016; Vilalabos i sur., 2018). Kod takvog sušenja plod je ostavljen na stablu do potpunog sazrijevanja, a sakuplja se kada padne na tlo. Takvi polusuhi plodovi polažu se na rešetkaste podloge te izlažu suncu, a tijekom sušenja potrebno je plodove okretati kako bi sušenje bilo što jednoličnije. Proces sušenja se provodi do udjela suhe tvari smokve od 86 %. Kod sušenja smokava na suncu, potrebno je tjedan dana kako bi se postigla zadovoljavajuća kvaliteta finalnog proizvoda (Yemis i sur., 2012). Često je kvaliteta tako osušenog proizvoda niža jer su smokve izložene direktnom djelovanju sunca. Takav postupak dovodi do degradacije vitamina, minerala i ostalih nutritivno vrijednih sastojaka smokve (Chimi i sur., 2008).

Sušenje u sušnicama predstavlja umjetni postupak uklanjanja vode iz ploda. Postoje različite izvedbe sušnica, a najčešće su tunelske, klasične, kondenzacijske i vakuum sušare. Smokva se stavlja na lese te uvodi u sušnice uz početnu temperaturu 70 do 75 °C, a pred kraj sušenja temperatura se smanjuje na 50 °C. Smokve sušene u sušari, u struji zraka, imaju brojne prednosti u odnosu na sušenje na suncu poput smanjenja kontaminacije, jer se parametri sušenja mogu lakše kontrolirati (Vilalabosi sur., 2018). Kada se postigne konstantna brzina sušenja, moguće je povećati ventilaciju zraka što u konačnici rezultira kraćim vremenom sušenja (Barbosa-Canovas i Vega-Mercado, 1996). Sušenje je završeno kada plod ima 20 do 25 % vlage. Ovakav način sušenja omogućava potpunu kontrolu proizvodnje te dobivanje proizvoda iste kvalitete neovisno o vremenskim uvjetima.

Smokva predstavlja idealan hranjivi medij za kvarenje zbog visokog udjela šećera (Sanzo i sur., 2018) pri čemu se mogu razviti nepoželjni mikroorganizmi, a kao najčešća mikroflora smokve izdvajaju se su rodovi *Aspergillus*, *Fusarium* i *Penecilium*. Proizvodnja mikotoksina započinje na stablu kao posljedica stresnih uvjeta ili fizičkih oštećenja (Petrić i sur., 2018), a takvi plodovi predstavljaju zdravstveni rizik za ljude (Sanzo i sur., 2018). Mikotoksini su sekundarni metaboliti nastali metabolizmom mikroorganizama koji su prirodno prisutni ili dospjeli na plod kao posljedica kontaminacije. Sušenje je dobar tehnološki proces kojim se mikotoksini mogu svesti na pojavnost dopuštenu Pravilnikom. Suhe smokve također mogu biti kontaminirane mikotoksinima (aflatoksin i okratoksin) ukoliko sušenje nije provedeno pravilno ili je došlo do kontaminacije tijekom skladištenja (Sanzo i sur., 2018).

Najbolja hrvatska sorta za sušenje je *Zamorčica* zbog poželjnih osobina kao što je vrijeme sazrijevanja (ljetno-jesen), veličina ploda, tanka pokožica te plodovi visoke kvalitete. Za razliku od bijelih sorata crne sorte smokava se obično ne suše jer proizvod ima lošiju kvalitetu zbog deblje pokožice i krupnijeg ploda. Proces prerade započinje berbom zrelih plodova s drškom koji se slažu na lese, nakon čega se sumpore, kako bi se spriječilo truljenje i promjena boje (Vego i sur., 2008). Brzina sušenja ovisi o temperaturi, relativnoj vlažnosti zraka, sorti i veličini ploda. Pravilno osušene smokve poželjno je da imaju smečkastu koru, elastično i ukusno meso te ne smiju imati nikakve strane mirise ili okuse (Vego i sur., 2008). Nakon sušenja, smokve se pakiraju te distribuiraju. Korištenjem modificirane atmosfere unutar pakiranja, bilo aktivnog ili pasivnog oblika, smanjuje se respiracija smokve, što dovodi do manjeg gubitka na masi ili usporavanja procesa koji dovode do stvaranja nepoželjne boje i arome (Artes i sur., 2000).

Zbog degradacije pri visokim temperaturama, tijekom sušenja gubi se oko 15 % ukupnih fenolnih spojeva (Tablica 5), (Vallejo i sur., 2012). Tijekom sušenja pri 9 % relativne vlažnosti, temperaturama od 45 do 60 °C te brzini sušenja od 2 m s<sup>-1</sup>, procijanidini ostaju bolje očuvani od hidroksicimetnih kiselina ili monomernih flavanola (80 % vs. 45 %) (Devic i sur., 2010). Zbog uključenosti u proces enzimskog posmeđivanja, tijekom sušenja smanjuju se koncentracije hidroksicimetne kiseline i monomernih flavanola uz nastanak karakteristične smeđe boje suhih plodova.

**Tablica 5.** Udio pojedinačnih fenolnih spojeva u suhoj smokvi (mg 100 g<sup>-1</sup> suhe smokve)

	Cijelo voće	Pulpa	Kora	List	Reference
3-Kafeoilkina kiselina		0,28-3,29	0,32		Vallejo i sur. (2012)
5-Kafeokina kiselina	1,4-32,42		0,83-4,3	47,3-115,8	Vallejo i sur. (2012)
Kamferol-3-rutinozid			0,92-2,05	1198,38	Slatnar i sur. (2011)
Kvercetin-3-acetilglukozid	2,1-2,8				Slatnar i sur. (2011)
Kvercetin-3-rutinozid	1,38-14,62	6,46	49,9-62,9	1458,5-1744,0	Oliveria i sur. (2009)
Kvercetin-3-glukozid	0,56-3,35		3,08-3,14	61,1-163,39	Oliveria i sur. (2009)
Katehin	5,88-19,75				Vinson i sur. (2005)
Epikatehin	10,44-36,65				Vinson i sur. (2005)
Kamferol-3-glukozid	0,31-0,43				Bey i sur. (2013)
Luteolin-8-C-glukozid	0,13-0,45				Bey i sur. (2013)
Cijanid-3-rutinozid	0,21-0,31				Bey i sur. (2013)
Ukupni polifenoli	17,8-815	3,66-13,0	60,06-72,3	3241,2-3447,36	Bey i sur. (2013)

Sušene smokve slađe su od svježih, bez obzira na način sušenja, što se pripisuje povećanju udjela fruktoze (Tablica 6). Omjer glukoze i fruktoze je 1,1 do 1,2 puta viši u suhim smokvama u odnosu na svježe. Također, udio ukupnih i pojedinačnih organskih kiselina je 2,4 do 5,6 puta viši u odnosu na svježe smokve (Veberic i Mikulic-Petkovsek, 2016). Razlog povećanja udjela kiselina je smanjenje udjela vode uslijed procesa sušenja (Slatnar i sur., 2011). Izvrstan su izvor energije, ali i brojnih mikro nutrijenata kao što su kalcij, fosfor, vitamin B3 te polifenoli (Vinson i sur., 2005). Nadalje, u odnosu na drugo sušeno voće, sadrži veći udio prirodnih vlakana zbog čega se smokvi pripisuje laksativno djelovanje (Lee i sur., 2012).

**Tablica 6.** Sadržaj ukupnih i pojedinačnih šećera i organskih kiselina u suhoj smokvi  
(mg 100 g<sup>-1</sup> svježeg ploda)

	<b>Cijelo voće</b>	<b>Kora</b>	<b>Pulpa</b>	<b>List</b>	<b>Reference</b>
Ukupni šećeri	18518-41885				Slatnar i sur. (2011)
Fruktoza	9690-21588				Slatnar i sur. (2011)
Glukoza	8253-19557				Slatnar i sur. (2011)
Saharoza	249-740				Slatnar i sur. (2011)
Ukupne organske kiseline	514-1925	584,04-902,49	830,03-93,58	1385,18,111-3716,0	Slatnar i sur. (2011); Oliveria i sur. (2009)
Limunska kiselina	333-1054	200,25	228,03-266,32	768,44-2417,11	Slatnar i sur. (2011); Oliveria i sur. (2009)
Jabučna kiselina	186-907	36484-87041	544,29-685,12		Slatnar i sur. (2011); Oliveria i sur. (2009)
Oksalna kiselina		15,55	7,94		Slatnar i sur. (2011); Oliveria i sur. (2009)
Kvinična kiselina				98,34-240,61	Slatnar i sur. (2011); Oliveria i sur. (2009)
Šikiminska kiselina		14,22-15,81	8,07-13,6	518,33-1050,25	Slatnar i sur. (2011); Oliveria i sur. (2009)
Fumarinska kiselina		2,30-31,4	2,42-5,85	9,91	Slatnar i sur. (2011); Oliveria i sur. (2009)

U odnosu na svježe smokve, koncentracija ukupnih i pojedinačnih karotenoida je manja kod sušenih smokava. Gubitak ukupnih karotenoida iznosi i do 80 % (Yemis i sur., 2012) zbog oksidacije nezasićenih veza unutar molekula karotenoida (Jayaraman i Das Gupta, 2006). U sušenoj smokvi lutein je određen u najvećem udjelu (1,44 do 4,51 mg kg<sup>-1</sup> s.tv.), u odnosu na ostale pojedinačne karotenoide. Od ostalih karotenoida prisutni su kriptoksantin (0,98 do 1,78 mg kg<sup>-1</sup> s.tv.), zeaksantin (0,68 do 2,00 mg kg<sup>-1</sup> s.tv.) te β-Karoten (0,45 do 1,03 mg kg<sup>-1</sup> s.tv.) (Yemis i sur., 2012). Smanjenje koncentracije pigmenta u voću nakon sušenja posljedica je enzimskih, ne-enzimskih reakcija te karamelizacije koje izravno utječu na promjenu boje ploda (Jayaraman i Das Gupta, 2006).



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

Istraživanje je provedeno na 8 uzoraka suhих smokava prikupljenih u trgovačkoj mreži, porijeklom iz Hrvatske i Turske. Opis uzoraka prikazan je u Tablici 8, a izgled istih prikazan je na slici 8. Od ovih uzoraka pripremljeni su ekstrakti primjenom ubrzane ekstrakcije otapalima pri povišenom tlaku (eng. Accelerated Solvent Extraction, ASE, dalje: ASE ekstrakcija ) te su dalje korišteni za analizu polifenolnih spojeva i antioksidacijskog kapaciteta, dok su plodovi suhих smokava korišteni za mjerenje ukupne suhe tvari, teksturna mjerenja i senzorsku analizu.

Tablica 7. Pregled uzoraka suhих smokava korištenih u istraživanju

R.br.	Zemlja porijekla	Masa pakiranja	Deklaracija	Prosječne hranjive vrijednosti na 100 g
1	Hrvatska	200 g	Dalmatinske suhe smokve, konzervans: sumporni dioksid	Energija 1123 kJ/269 kcal Masti 0,7 g Od kojih zasićene masne kiseline 0,3 g Ugljikohidrati 62,3 g Od kojih šećeri 52,9 g Bjelančevine 3,0 g Sol 0,20 g
2	Hrvatska	210 g	Dida Boža, Dalmatinske suhe smokve, pakirano u kontroliranoj atmosferi	Energija 1131 kJ/267 kcal Masti 1 g Od kojih zasićene masne kiseline 0,2 g Ugljikohidrati 65 g Od kojih šećeri 55 g Vlakna 9 g Bjelančevine 3 g Sol 0 g Kalcij 165 mg (21 %*) Željezo (10%*)
3	Hrvatska (Vis)	Rinfuza	/	/
4	Hrvatska (Neretva)	Rinfuza	/	/
5	Turska	200 g	Suhe smokve, nesumporene, bez dodanih konzervansa; Proizvedeno od cca 800 g svježih smokava	Energija 1215 kJ/288 kcal Masti 1,4 g Od kojih zasićene masne kiseline 0,2 g Ugljikohidrati 59 g

				Od kojih šećeri 59 g Bjelančevine 3,7 g Sol 0,1 g
6	Turska	150 g	Smokva suha, konzervans: sumporni dioksid E220, Kvalitet I klasa, kalibar 7. Može sadržavati u tragovima gluten, kikiriki, orašasto voće, sezam i soju.	Energija 1155 kJ/276 kcal Masti 0,6 g Od kojih zasićene masne kiseline 0 g Ugljikohidrati 65 g Od kojih šećeri 60 g Bjelančevine 2,7 g Sol 0,02 g
7	Turska	200 g	Suhe smokve; proizvod sadrži sumporni dioksid	Energija 1040 kJ/248 kcal Masti 0,5 g Od kojih zasićene masne kiseline 0 g Ugljikohidrati 52 g Od kojih šećeri 37 g Bjelančevine 3,6 g Sol 0 g
8	Turska	250 g	Sušene smokve, kuhinjska sol	Energija 1229 kJ/291 kcal Masti 2,0 g Od kojih zasićene masne kiseline 0,7 g Ugljikohidrati 61,1 g Od kojih šećeri 59,5 g Vlakna 7,5 g Bjelančevine 2,9 g Sol 0,08 g

\*Preporučeni unos minerala



**Slika 8.** Uzorci suhih smokava korišteni za istraživanje (Vlastita fotografija)

## 3.2. METODE RADA

U ovom radu u uzorcima suhих smokava određena je ukupna suha tvar sušenjem, parametri teksture pomoću teksturometra te su ocijenjena senzorska svojstva primjenom Kvantitativne deskriptivne analize. Ekstrakcija fenolnih spojeva iz uzoraka suhих smokava provedena je primjenom ASE ekstrakcije uz upotrebu 50 %-tne vodene otopine metanola (v/v) kao ekstrakcijskog otapala. U pripremljenim ekstraktima spektrofotometrijski su određeni ukupni fenoli, ukupni flavonoidi, ukupni flavonoli i ukupne hidroksicimetne kiseline te antioksidacijski kapacitet FRAP metodom.

### 3.2.1. Određivanje ukupne suhe stvari sušenjem

Određivanje ukupne suhe stvari provedeno je sušenjem na 105 °C do konstantne mase (Pravilnik, 1983).

#### *Aparatura i pribor*

- aluminijske posudice
- stakleni štapići
- analitička vaga (ABT 220-4M, Kern&SohnGmbH, Balingen, Njemačka)
- laboratorijski sušionik ( ST-01/02, INSTRUMENTARIA)
- eksikator sa sredstvom za sušenje (silikagel)
- kvarcni pijesak

***Priprema uzorka.*** Uzorak suhe smokve se neposredno prije određivanja suhe stvari sušenjem usitni nožem na sitne komadiće približne veličine 3 do 5 mm.

***Postupak određivanja.*** Prije sušenja samih uzoraka, aluminijsku posudicu i poklopac zajedno s 5 g kvarcnog pijeska i staklenim štapićem potrebno je otklopljenu sušiti u sušioniku pri 105 °C u trajanju od 60 minuta. Nakon provedenog sušenja, posudica se s metalnom hvataljkom prebaci u eksikator u kojem se polupoklopljena hladi (poklopac se postavi preko posudice i staklenog štapića). Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, polupoklopljena posudica se izvaže s točnošću od  $\pm 0.0002$  g. U ovako pripremljenu posudicu izvaže se približno 2.5 g pripremljenog uzorka s točnošću  $\pm 0.0002$  g te se pomoću staklenog štapića isti dobro izmiješa s kvarcnim pijeskom. Zatim se posudica s uzorkom stavi u sušionik zagrijan na  $105 \text{ °C} \pm 0.5 \text{ °C}$  i suši 60 minuta otklopljena. Po provedenom postupku sušenja, poklopac se postavlja na

posudicu pomoću metalne hvataljke te se zajedno prebacuju u eksikator na hlađenje, uslijed čega ponovno slijedi postupak vaganja. Postupak sušenja se nastavlja sve dok razlika u masi nakon dva uzastopna sušenja u razmaku od 30 min ne bude manja od 0,001 g.

**Račun.** Ukupna suha tvar za uzorak izračunava se prema formuli (1), a rezultat se izražava kao srednja vrijednost ± standardna devijacija:

$$\text{Suha tvar (\%)} = (m_2 - m_0)/(m_1 - m_0) \times 100 \quad (1)$$

gdje je:

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

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

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

### 3.2.2. Određivanje teksturnih svojstava suhих smokava

**Princip.** Teksturna analiza provodi se na uređaju TA-HD.plus Texture Analyser. Na uzorcima se provodi TPA (eng. Texture profile analysis, Analiza profila teksture) test (kompresija u dva ciklusa). Analiza se provodi pomoću tzv. „utega“ (mjerne ćelije) od 5, 30 ili 750 kg ovisno o mehaničkim (fizikalnim) svojstvima analiziranog uzorka. Na uteg se pričvršćuju specifični nastavci (interpretiraju pojedino teksturno svojstvo ili skupinu svojstava) u obliku sonde različitog promjera, noževa sa tri uporišne točke, čeljusti, sjeckalica itd. Procesni parametri definirani su u obliku prije testne, testne i post testne brzine sa ciljem dobivanja što izražajnije tzv. „osjetilne sile“ koja iscrpno opisuje pojedino teksturno svojstvo.

#### *Aparatura i pribor*

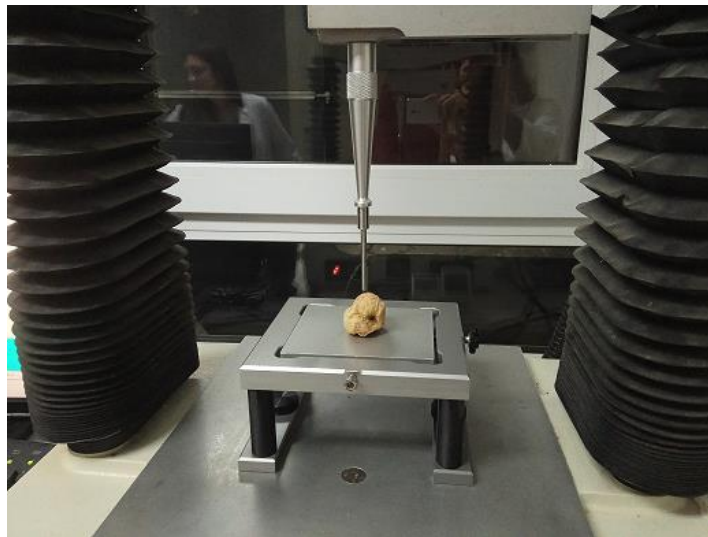
- Analizator teksture TA-HD.plus s aluminijskom sondom promjera 50 mm i ćelijom opterećenja od 30 kg (SMS, UK)

**Priprema uzorka.** Cijeli uzorci suhих smokava postavljaju se na predviđeno mjesto u uređaju.

**Postupak određivanja.** Analiza teksture provedena je na instrumentalnom analizatoru teksture TA.HD Plus (Stable Micro Systems, Velika Britanija) (Slika 9). Uzorci su postavljeni na otvor ispod same sonde uređaja te se pomoću računala pokreće analiza. Sonda se spušta do uzorka, započinje penetraciju kroz cijeli plod smokve te se nakon toga vraća u prvobitno stanje

udaljenosti od uzorka. Predefinirani parametri analize su: debljina cilindrične sonde 4 mm, masa ćelije 5 kg, dubina penetracije 4 cm od površine ploda smokve, brzina prije mjerenja 1 mm/s, brzina testiranja 0,5 mm s<sup>-1</sup> te brzina nakon testiranja 10 mm s<sup>-1</sup>. Računalnim programom bilježe se vrijednosti od trenutka kada sonda dođe u kontakt s uzorkom, pri čemu je minimalna okolna sila, potrebna za početak mjerenja iznosila, iznosila 0,098 N. Kao rezultat su dobivene vrijednosti sile probijanja jednake maksimalnoj sili izražene u N (tvrdoća), distanca u mm (elastičnost) te brzine prodiranja u mm s<sup>-1</sup>.

**Račun.** Na temelju rezultata dobivenih za silu i površinu sonde, izračunata je čvrstoća  $\sigma$  (N mm<sup>-2</sup>). Svi dobiveni rezultati izraženi su kao srednja vrijednost dvaju paralelnih mjerenja  $\pm$  standardna devijacija.



**Slika 9.** Teksturometar Stable Micro Systems TA-HD plus texture Analyser, nastavak 5 kg i promjer sonde 50 mm (Vlastita fotografija)

### 3.2.3. Senzorska analiza uzoraka suhих smokava

**Princip.** Uzorci suhих smokava senzorski su analizirani metodom kvantitativne deskriptivne analize (eng. Quantitative Descriptive Analysis, QDA). Ovu metodu karakterizira uključivanje svih osjetljivih karakteristika, kreiranje rječnika tj. definiranje opisnih pojmova svojstava ocenjivanog uzorka, kvantifikacija intenziteta pojedinog svojstva te sudjelovanje ograničenog broja kvalificiranih sudionika (10-12 panelista) (Bursać Kovačević, 2008, Bursać 2007). Nakon

provedene analize rezultati se prikupljaju i statistički obrađuju, nakon čega se grafički prikazuju i to u obliku "paukove mreže" (Rewell, 2008).

**Postupak.** Prije samog ocjenjivanja definirana su svojstva i opisni pojmovi koji najbolje karakteriziraju proizvod suhe smokve, kao i skala intenziteta pojedinog svojstva (od 0 do 7; 0 – neizraženo svojstvo; 7-najjače izražen intenzitet ocjenjivanog svojstva). Uzorci suhe smokve narezani su nožem na komadiće, primjerice od jednog ploda suhe smokve narezano je približno četiri do šest komadića, te su komadići istog uzorka postavljeni na bijeli plastični tanjur koji je prethodno označen šifrom (od 1 do 8). Senzorski deskriptori uključivali su svojstva boja, mirisa, arome, okusa i teksture, a primjer ocjenjivačkog listića prikazan je na slici 10. Zabilježeni rezultati senzorskog ocjenjivanja obrađeni su prvotno u programu Excel, kako bi se izračunale prosječne vrijednosti za pojedino senzorsko svojstvo svakog uzorka, a zatim se prikazuju grafički u formi tzv. "paukove mreže" tako da se dobiveni podaci tj. prosječne ocjene za svako senzorsko obilježje unose na polarne koordinate. Svako promatrano senzorsko obilježje ima svoju polarnu koordinatu na koju su nanesene ocjene od 0 do 7 s najmanjim rasponom ocjene 0,5. Intenzitet određenog senzorskog obilježja tj. prosječna ocjena je najniža je u centru, a povećava se prema obodu polarnog dijagrama. Dijagram ima 13 krakova i svaki od njih predstavlja jedno senzorsko obilježje, a linije između krakova predstavljaju intenzitet promjena odnosno ocjenu (Vahčić i sur., 2000).

**Statistička obrada rezultata.** Statistička obrada rezultata metodom Analize glavnih komponenata (Principal Component Analysis, PCA) (Statistica v.10.0) provedena je s ciljem utvrđivanja razlika u uzorcima suhe smokve s područja Hrvatske i Turske obzirom na senzorska obilježja. Kao varijable su uzeta ispitivana senzorska svojstva, a kao slučaj su uzeti uzorci suhih smokava s oba područja uzgoja.

Ime i prezime: \_\_\_\_\_

Datum: \_\_\_\_\_

### OCJENJIVAČKI LISTIĆ

Kvantitativna deskriptivna analiza, QDA, bodovi= 0-7 (0- svojstvo nije izraženo; 7-svojstvo je jako izraženo)

Senzorski deskriptor		Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3	Uzorak 4	Uzorak 5	Uzorak 6	Uzorak 7	Uzorak 8
BOJA	intenzitet smeđe boje								
	intenzitet roze boje								
MIRIS	miris na smokvu								
	strani miris								
AROMA	po smokvi								
	strana aroma								
OKUS	slatkoća								
	kiselost								
	harmoničnost								
	strani okus								
TEKTURA	čvrstoća								
	elastičnost pri žvakanju								
	sočnost								

Slika 10. Primjer ocjenjivačkog listića korištenog u senzorskoj analizi (Vlastita fotografija)

#### 3.2.4. Izolacija fenolnih spojeva iz sušene smokve primjenom ubrzane ekstrakcije otapalima uz povišeni tlak (ASE ekstrakcija)

**Princip.** Ubrzana ekstrakcija otapalima uz povišeni tlak predstavlja inovativnu tehniku ekstrakcije koja se u posljednje vrijeme sve više istražuje. Ovaj tip ekstrakcije može se provoditi u širokom temperaturnom rasponu, a visoki tlak doprinosi održavanju otapala u tekućem stanju pri visokim temperaturama, čime se njegova ekstrakcijska učinkovitost višestruko povećava.

##### Aparatura i pribor

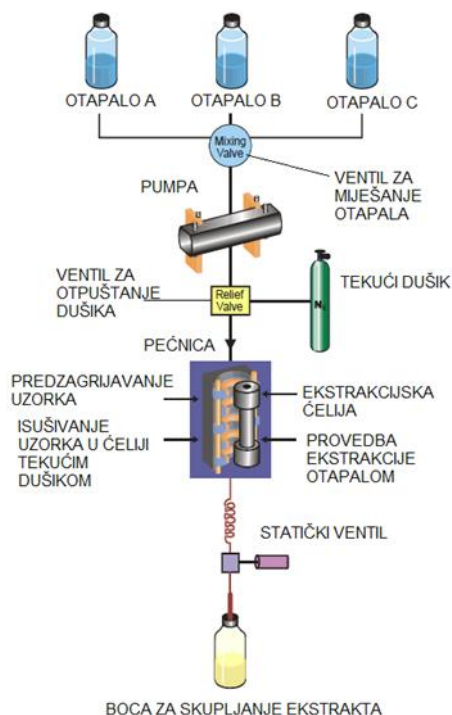
- Thermo Scientific™ Dionex™ ASE™ 350 (Thermo Fisher Scientific, California, SAD)
- Ottawa pijesak
- Celulozni filteri (Thermo Scientific, Dionex™ 350/150 Extraction Cell Filters)
- Analitička vaga (ABT 220-4M, Kern&SohnGmbH, Balingen, Njemačka)
- Ultrazvučna vodena kupelj (Elmasonic 40H, Elma, Njemčka)
- Menzura i odmjerna tikvica volumena 1 L
- Plastične lađice za vaganje

## Otapala i reagensi

- 50 %-tna vodena otopina metanola (v/v)

**Priprema:** Za pripremu 1 L 50 %-tne vodene otopine metanola HPLC čistoće potrebno je u odmjernu tikvicu volumena 1 L menzurom nadodati 500 mL 100 %-tnog metanola te istu nadopuniti destiliranom vodom do oznake. Neposredno prije provedbe ASE ekstrakcije otapalo je potrebno ultrazvučno odzračiti kroz cca 30 do 45 min.

**Postupak.** Uzorak suhe smokve je ručno pomoću noža izrezan na sitne komadiće približne veličine 3 do 5 mm. Na analitičkoj vagi u plastičnoj lađici odvažuje se približno 5 g ( $\pm 0,0001$ ) ovako pripremljenog uzorka. U ekstrakcijsku ćeliju od nehrđajućeg čelika najprije se postavi celulozni filter papir na koji se stavlja približno 3 do 5 g Ottawa pijeska. Zatim se u ćeliju stavlja odvažani uzorak te se ponovno dodaje Ottawa pijesak do približno 5 mm od ruba ćelije, nakon čega se ista ručno zatvara. Tako pripremljeni uzorci postavljaju se na uređaj ASE Dionex 350® čija je shema prikazana na slici 11. Kao otapalo odabrana je 50 %-tna vodena otopina metanola



(v/v) (Jeong i sur., 2009), a ekstrakcija je provedena pri optimalnim uvjetima prema rezultatima prethodnih istraživanja (Bursać Kovačević i sur., 2018; Putnik i sur., 2017), a uključivala je statičko vrijeme ekstrakcije od 15 min, dva ekstrakcijska ciklusa, rinse volume 50%, purge tekućim dušikom 30 s pri 80 °C. Po završenoj ekstrakciji, dobiveni ekstrakti se kvantitativno prenesu u odmjerne tikvice volumena 50 mL pomoću staklenog lijevka te se iste nadopune do oznake ekstrakcijskom otapalom. Tako pripremljeni ekstrakti prenesu se u plastične kivete volumena 50 mL te se skladište na 4 °C do provedbe analiza.

**Slika 11.** Shematski prikaz rada ASE uređaja (Prema: Dionex ASE 350 Accelerated Solvent Extractor Operator's Manual, Thermo Scientific, 2011)



### 3.2.5. Određivanje ukupnih fenola

**Princip metode.** Određivanje ukupnih fenola provodi se u metanolnom ekstraktu uzorka primjenom spektrofotometrijske metode koja temelji se na kolornoj reakciji fenola s Folin-Ciocalteu reagensom te mjerenjem nastalog intenziteta obojenja pri 765 nm. Folin-Ciocalteu reagens je smjesa fosforwolframove i fosfomolibdenske kiseline, a pri oksidaciji fenolnih tvari u blago alkalnim uvjetima ove kiseline se reduciraju u wolframov oksid i molbidenov oksid koji su plavo obojeni. Redukcija ovih kiselina odnosno tvorba relativno stabilnog plavo obojenog kompleksa bit će intenzivnija što je prisutan veći broj hidroksilnih skupina ili oksidirajućih grupa u fenolnim spojevima (Pinelo i sur., 2005).

#### *Aparatura i pribor*

- Spektrofotometar (VWR UV-1600PC Spectrophotometer) i staklene kivete
- Tehnička vaga Mettler (točnosti  $\pm 0,01$ g)
- Analitička vaga Kern ABT 220-4M
- Plastična lađica za vaganje, špatula
- Pipete, volumena 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL i 25 mL
- Odmjerne tikvice, volumena 25 mL i 1 L
- Menzura, volumena 100 mL i 1 L
- Staklene epruvete

#### *Reagensi*

- Folin-Ciocalteu reagens (F.C. reagens)
- Otopina natrijeva karbonata (7,5 %-tna otopina)

**Priprema:** Odvaži se 7,5 g anhidrida natrijeva karbonata u staklenoj čašici te se pomoću destilirane vode kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 100 mL te destiliranom vodom nadopuni do oznake.

- Standard galne kiseline ( $5 \text{ g L}^{-1}$ )

**Priprema:** Odvaži se 500 mg galne kiseline u plastičnoj lađici za vaganje te se pomoću 10 mL 96%-tnog etanola kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu volumena 100 mL i otopi u datom volumenu, a potom se do oznake nadopuni destiliranom vodom.

**Postupak određivanja.** U staklenu epruvetu se otpipetira redom 500  $\mu\text{L}$  ekstrakta (koji je prethodno 5x razrijeđen ekstrakcijskim otapalom) i 2,5 mL Folin Ciocalteu reagensa (koji je prethodno 10x razrijeđen destiliranom vodom). Nakon nekoliko minuta doda se 2 mL 7,5%-tne otopine natrijeva karbonata. Sve skupa se kratko promiješa pomoću Vortex uređaja, a potom se uzorci termostatiraju 15 min pri temperaturi 45 °C (u kupelji od rotavapora). Slijepa proba se pripremi na isti način kao i uzorak, ali se umjesto ekstrakta uzima ekstrakcijsko otapalo. Nakon termostatiranja uzorcima se mjeri apsorbancija (optička gustoća otopine) pri valnoj duljini od 765 nm.

**Izrada baždarnog pravca.** Za pripremu baždarnog pravca pripremi se otopina galne kiseline u koncentraciji 5 g  $\text{L}^{-1}$ . Od ove otopine se u odmjernim tikvicama volumena 100 mL pripreme razrijeđenja na način da se redom otpipetira: 1, 2, 3 i 5 mL alikvota standardne otopine galne kiseline u svaku tikvicu te se do oznake nadopune destiliranom vodom. Koncentracije galne kiseline u tikvicama iznose redom 50, 100, 150 i 250  $\text{mg L}^{-1}$ . Iz svake tikvice otpipetira se 500  $\mu\text{L}$  otopine standarda u staklene epruvete. Potom se dodaje redom 2,5 mL F.C. reagensa (koji je prethodno 10x razrijeđen destiliranom vodom) te nakon nekoliko minuta 2 mL 7,5%-tnog natrijeva karbonata. Na isti način se pripremi slijepa proba, ali se umjesto otopine standarda uzima destilirana voda. Uzorci se potom termostatiraju 15 minuta pri 45 °C (u kupelji od rotavapora). Nakon toga mjeri se apsorbancija (optička gustoća otopine) pri valnoj duljini 765 nm. Na isti način se pripremi i slijepa proba, ali se umjesto ekstrakta uzima otapalo za ekstrakciju.

Iz izmjerenih vrijednosti apsorbancija nacrtava se baždarni pravac pomoću programa Microsoft Excel pri čemu su na apscisi nanosene koncentracije galne kiseline ( $\text{mg L}^{-1}$ ), a na ordinati izmjerene vrijednosti apsorbancije pri 765 nm. Pomoću dobivene jednadžbe pravca izračuna se koncentracija ukupnih fenola:

$$Y = 0,0109 \times X \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$$

gdje Y predstavlja izmjerenu apsorbanciju pri 765 nm, a X se odnosi na ekvivalente koncentracije galne kiseline ( $\text{mg GAE L}^{-1}$ ). Dobivene koncentracije ukupnih fenola ( $\text{mg GAE L}^{-1}$ ) preračunate su u masene udjele ( $\text{mg GAE g}^{-1}$ ), a rezultat se izražava kao srednja vrijednost dvaju paralelnih određivanja  $\pm$  standardna devijacija.

### 3.2.6. Određivanje ukupnih flavonoida

**Princip metode.** Ova metoda temelji se na reakciji flavonoida s aluminijevim kloridom i kalijevim acetatom pri čemu nastaje obojeni kompleks čiji je intenzitet obojenja proporcionalan količini prisutnih flavonoida, a spektrofotometrijski se mjeri pri valnoj duljini od 415 nm (Chang i sur., 2002).

*Aparatura i pribor:*

- Spektrofotometar (VWR UV-1600PC Spectrophotometer), staklene kivete
- Tehnička vaga Mettler (točnosti  $\pm 0,01$ g)
- Analitička vaga Kern ABT 220-4M
- Pipete, volumena 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL i 25 mL
- Mikropipete od 100 i 1000  $\mu$ L
- Odmjerne tikvice, volumena 10 mL i 100 mL
- Menzura, volumena 100 mL i 1 L
- Staklene epruvete
- Plastična ladica za vaganje

*Reagensi:*

- Metanol, 100 %-tni
- Aluminijev klorid, 10%-tni

Priprema: 1 g aluminijevog klorida (aluminij-klorid–heksahidrat, p.a.) otopi se 5 mL destilirane vode te kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 10 mL i nadopuni do oznake destiliranom vodom.

- Kalijev acetat, 1 M

Priprema: 9,845 g kalijevog acetata otopi se u 10 mL destilirane vode te kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 100 mL i nadopuni do oznake destiliranom vodom.

- Standard kvercetina (100 mg L<sup>-1</sup>)

Priprema: Odvaži se 10 mg standarda kvercetina u plastičnoj ladici za vaganje te se pomoću 5 mL 100%-tnog metanola kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu volumena 100 mL i otopi u datom volumenu, a potom se do oznake nadopuni metanolom.

**Postupak određivanja.** U staklenu epruvetu otpipetira se redom 500 µL ekstrakta, 1,5 mL 96 %-tnog etanola, 100 µL mL 10 %-tnog aluminijevog klorida, 100 µL 1 M kalijeveg acetata i 2,8 mL destilirane vode. Na isti način se pripremi i slijepa proba, ali se umjesto ekstrakta uzima otapalo za ekstrakciju, a namjesto 10 %-tnog aluminijevog klorida dodaje isti volumen destilirane vode. Reakcijska smjesa stoji potom 30 minuta pri sobnoj temperaturi, nakon čega slijedi mjerenje apsorbancije pri valnoj duljini 415 nm.

**Izrada baždarnog pravca.** Za izradu baždarnog pravca potrebno je pripremiti otopinu standarda kvercetina koncentracije 100 mg L<sup>-1</sup>. Od ove otopine standarda pripreme se razrijeđenja u odmjernim tikvicama volumena 10 mL tako da se redom otpipetira 1, 2,5, 5 i 7,5 mL alikvota otopine standarda u svaku tikvicu te se potom nadopunjavaju 100 %-tnim metanolom do oznake. Koncentracije kvercetina u tim tikvicama iznose redom 10, 25, 50 i 75 mg L<sup>-1</sup>. U staklenu epruvetu se potom iz svake tikvice otpipetira 500 µL otopine standarda te se redom dodaje 1,5 mL 96 %-tnog etanola, 100 µL 10 %-tnog aluminijevog klorida, 100 µL 1 M kalijeveg acetata i 2,8 mL destilirane vode. Za slijepu probu se umjesto otopine standarda uzima 100 %-tni metanol, a umjesto 10 %-tnog aluminijevog klorida dodaje se isti volumen destilirane vode. Reakcijska smjesa zatim stoji 30 minuta pri sobnoj temperaturi nakon čega se mjeri apsorbancija pri valnoj duljini od 415 nm.

Iz izmjerenih vrijednosti apsorbancija nacрта se baždarni pravac pomoću programa Microsoft Excel pri čemu su na apscisi nanese koncentracije kvercetina (mg L<sup>-1</sup>), a na ordinati izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 415 nm. Pomoću dobivene jednadžbe pravca izračuna se koncentracija ukupnih flavonoida:

$$Y = 0,0069 \times X + 0,0002 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$$

gdje Y predstavlja apsorbanciju pri 414 nm, a X se odnosi na ekvivalente koncentracije kvercetina (mg QE L<sup>-1</sup>). Dobivene koncentracije ukupnih flavonoida (mg QE L<sup>-1</sup>) preračunaju se u masene udjele (mg QE g<sup>-1</sup>), a rezultat se izražava kao srednja vrijednost dvaju paralelnih određivanja ± standardna devijacija.

### **3.2.7. Određivanje ukupnih hidroksicimetnih kiselina i ukupnih flavonola**

**Princip metode.** Metoda za određivanje ukupnih hidroksicimetnih kiselina (HCK) i ukupnih flavonola (FLA) provodi se primjenom spektrofotometrijske metode pri čemu se ekstrakt u

reakciji s klorovodičnom kiselinom (zasebno u etanolu i u vodi) prevodi u obojeni kompleks čiji se intenzitet nastalog obojenja mjeri pri valnim duljinama 320 nm (HCK) i 360 nm (FLA) (Howard i sur., 2003).

*Aparatura i pribor:*

- Spektrofotometar (VWR UV-1600PC Spectrophotometer), kvarcne kivete
- Analitička vaga Kern ABT 220-4M
- Analitička vaga Kern ABT 220-4M
- Pipete, volumena 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL i 25 mL
- Odmjerne tikvice, volumena 25 mL i 1 L
- Menzura, volumena 100 mL i 1 L
- Staklene epruvete
- Plastična lađica za vaganje

*Reagensi:*

- Koncentrirana klorovodična kiselina, 37%
- Etanol, 96%
- Klorovodična otopina masene koncentracije  $1\text{ g L}^{-1}$  HCl (u 96% etanolu)

Priprema: 0,227 mL koncentrirane klorovodične kiseline (37%) se otpipetira u odmjernu tikvicu od 100 mL te nadopuni etanolom (96%) do oznake.

- Klorovodična otopina masene koncentracije  $2\text{ g L}^{-1}$  HCl

Priprema: 0,454 mL koncentrirane klorovodične kiseline (37%) se otpipetira u odmjernu tikvicu od 100 mL te nadopuni destiliranom vodom do oznake.

- Standard klorogenske kiseline ( $100\text{ mg L}^{-1}$ )

Priprema: Odvaži se 10 mg standarda klorogenske kiseline u plastičnoj lađici za vaganje te se pomoću 5 mL 100%-tnog metanola kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu volumena 100 mL i otopi u datom volumenu, a potom se do oznake nadopuni metanolom.

- Standard kvercetina ( $100\text{ mg L}^{-1}$ )

Priprema: Odvaži se 10 mg standarda kvercetina u plastičnoj lađici za vaganje te se pomoću 5 mL 100%-tnog metanola kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu volumena 100 mL i otopi u datom volumenu, a potom se do oznake nadopuni metanolom.

**Postupak određivanja.** U staklenu epruvetu otpipetira se redom 250  $\mu\text{L}$  ekstrakta, 250  $\mu\text{L}$   $1\text{ g L}^{-1}$  HCl u 96 % etanolu i 4,55 mL  $2\text{ g L}^{-1}$  HCl. Reakcijska smjesa stoji 10 min pri sobnoj

temperaturi nakon čega se provodi sprektrofotometrijsko određivanje HCK pri 320 nm, a FLA pri 360 nm u kvarcnim kivetama. Na isti način se pripremi i slijepa proba, ali se umjesto ekstrakta koristi ekstrakcijsko otapalo.

### ***Izrada baždarnog pravca***

#### **a) Kvantifikacija HCK**

Za izradu baždarnog pravca potrebno je pripremiti otopinu standarda klorogenske kiseline koncentracije  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Od ove alikvotne otopine standarda pripreme se razrjeđenja od 2, 5, 7, 10, 25, 50 i  $66,7 \text{ mg L}^{-1}$ , na način da se iz otopine alikvota standarda redom otpipetira: 0.2, 0.5, 0.7, 1, 2.5, 5 i  $6.67 \text{ mL}$  u odmjerne tikvice od  $10 \text{ mL}$ . Tikvice se zatim do oznake nadopune 100 %-tnim metanolom. Za slijepu probu se umjesto volumena alikvotne otopine standarda dodaje 100 %-tni metanol. U staklenu epruvetu se otpipetira redom  $250 \mu\text{L}$  otopine standarda,  $250 \mu\text{L}$   $1 \text{ g L}^{-1}$  HCl u 96 %-tnom etanolu i  $4,55 \text{ mL}$   $2 \text{ g L}^{-1}$  HCl. Apsorbancija se mjeri pri valnoj duljini od 320 nm.

Iz izmjerenih vrijednosti apsorbancija nacrtava se baždarni pravac pomoću programa Microsoft Excel pri čemu su na apscisi nanosene koncentracije kafeinske kiseline ( $\text{mg L}^{-1}$ ), a na ordinati izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 320 nm.

Pomoću dobivene jednadžbe pravca izračuna se koncentracija ukupnih HCK:

$$Y = 0,0035 \times X - 0,0002 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$$

gdje Y predstavlja apsorbanciju pri 320 nm, a X se odnosi na ekvivalente koncentracije klorogenske kiseline ( $\text{mg CHAE L}^{-1}$ ). Dobivene koncentracije ukupnih HCK ( $\text{mg CHAE L}^{-1}$ ) preračunaju se u masene udjele ( $\text{mg CHAE g}^{-1}$ ), a rezultat se izražava kao srednja vrijednost dvaju paralelnih određivanja  $\pm$  standardna devijacija.

#### **b) Kvantifikacija FLA**

Za izradu baždarnog pravca potrebno je pripremiti otopinu standarda kvercetina koncentracije  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Iz alikvotne otopine standarda potrebno je prirediti razrjeđenja: 2.5, 5, 10, 25, i  $50 \text{ mg L}^{-1}$  na način da se iz otopine alikvota otpipetira redom: 0.25, 0.5, 1, 2.5 i  $5 \text{ mL}$  i nadopuni 100 %-tnim metanolom u odmjernim tikvicama od  $10 \text{ mL}$ . U staklenu epruvetu otpipetira se redom  $250 \mu\text{L}$  otopine standarda,  $250 \mu\text{L}$   $1 \text{ g L}^{-1}$  HCl u 96% etanolu i  $4,55 \text{ mL}$   $2 \text{ g}$

L<sup>-1</sup> HCl. Za određivanje ukupnih flavonolaapsorbancija se mjeri na 360 nm. Na isti način se pripremi i slijepa proba, ali se umjesto ekstrakta uzima 100%-tni metanol.

Iz izmjerenih vrijednosti apsorbancija nacrtana se baždarni pravac pomoću programa Microsoft Excel pri čemu su na apscisi nanosene koncentracije kvercetina (mg L<sup>-1</sup>), a na ordinati izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 360 nm (slika ). Koncentracija ukupnih flavonola izračunava se prema dobivenoj jednadžbi pravca:

$$Y = 0,0031 \times X$$

gdje Y predstavlja apsorbanciju pri 360 nm, a X se odnosi na ekvivalente koncentracije kvercetina (mg QE L<sup>-1</sup>). Dobivene koncentracije ukupnih FLA (mg QE L<sup>-1</sup>) preračunavaju se u masene udjele (mg QE g<sup>-1</sup>), a rezultat se izražava kao srednja vrijednost dvaju paralelnih određivanja ± standardna devijacija.

### 3.2.8. Određivanje antioksidacijskog kapaciteta FRAP metodom

**Princip metode.** Metoda se temelji na reakciji redukcije žuto obojenog kompleksa željezo-2,6-tripiridil-s-triazina (TPTZ) pri čemu nastaje plavo obojeni kompleks fero-tripiridiltriazin koji ima apsorpcijski maksimum pri 593 nm (Shortle i sur., 2014).

*Aparatura i pribor:*

- Spektrofotometar (VWR UV-1600PC Spectrophotometer), staklene kivete
- Tehnička vaga Mettler (točnosti ±0,01g)
- Analitička vaga Kern ABT 220-4M
- Plastična lađica za vaganje
- Mikropipete, volumena 100 µL i 1000 µL
- Staklene epruvete
- Pipete, volumena 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL i 25 mL
- Odmjerne tikvice, volumena 10 mL, 100 mL, 500 mL i 1 L
- Vortex MS2 Minishaker IKA

*Reagensi:*

- Klorovodična kiselina, 37 %-tna
- Klorovodična kiselina, 40 mM

Priprema: Otpipetira se 330  $\mu\text{L}$  37 %-tneklorovodične kiseline i nadopuni destiliranom vodom u odmjernoj tikvici od 100 mL.

- TPTZ (2,4,6-tripiridil-s-triazin), 10 mM

Priprema: Odvažuje se 0,0312 g TPTZ-a u plastičnoj lađici za vaganje i kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu volumena 10 mL te nadopuni do oznake s 40 mM klorovodičnom kiselinom.

- Željezo (III)-klorid heksahidrat ( $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ), 20 mM otopina

Priprema: Odvažuje se 0,541 g željezo (III)-klorida heksahidrata u plastičnoj lađici za vaganje i kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu volumena 100 mL te nadopuni do oznake s destiliranom vodom.

- Glacijalna octena kiselina, 99-100 %-tna
- Acetatni pufer, 0,3 M, pH 3,6

Priprema: Odvažuje se 3,1 g natrij-acetat trihidrata u plastičnoj lađici za vaganje i kvantitativno prenese pomoću destilirane vode u odmjernu tikvicu volumena 1 L, u koju se potom otpipetira 16 mL glacijalne octene kiseline i nadopuni se destiliranom vodom do oznake.

FRAP reagens

Priprema: U staklenoj čaši volumena 50 mL pripremi se FRAP reagens na način da se pomiješa 25 mL acetatnog pufera (0,3 M), 2,5 mL TPTZ reagensa i 2,5 mL željezo (III)-klorida u omjeru 10:1:1.

- Standard askorbinske kiseline ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ )

Priprema: Odvažuje se 0,100 g askorbinske kiseline u plastičnoj lađici za vaganje i kvantitativno prenese s destiliranom vodom u odmjernu tikvicu volumena 100 mL, te nadopuni destiliranom vodom do oznake.

Prije početka rada sve reagense (uključujući i standarde) potrebno je inkubirati na 37 °C.

**Postupak određivanja.** U staklene epruvete redom se otpipetira 300  $\mu\text{L}$  ekstrakta (koji je prethodno razrijeđen 10x ekstrakcijskim otapalom) i 2250  $\mu\text{L}$  FRAP reagensa, dobro se promiješa te 10 minuta termostatira pri temperaturi 37 °C (vodena kupelj od rotavapora). Zatim se mjeri apsorbancija reakcijske smjese pri 593 nm. Slijepa proba osim uzorka, sadrži ekstrakcijsko otapalo.

**Izrada baždarnog pravca.** Za pripremu baždarnog pravca pripremi se otopina askorbinske kiseline u koncentraciji  $100 \text{ mg L}^{-1}$  od koje se pripreme razrjeđenja u koncentracijama: 5, 10, 20 i  $50 \text{ mg L}^{-1}$  na način da se u odmjerne tikvice od 10 mL redom otpipetira: 0,5, 1, 2, 1 i 5 mL alikvot otopine askorbinske kiseline te do oznake nadopuni destiliranom vodom. U staklene epruvete redom se otpipetira 300  $\mu\text{L}$  otopine standarda i 2250  $\mu\text{L}$  FRAP reagensa, dobro se



promiješa te 10 minuta termostatira na temperaturi 37 °C (vodena kupelj od rotavapora). Zatim se mjeri apsorbancija pri 593 nm. Slijepa proba sadržava sve osim uzorka, umjesto kojeg se dodaje destilirana voda.

Iz izmjerenih vrijednosti apsorbancije nacrtava se baždarni pravac pomoću računala (program Microsoft Office Excel) s vrijednostima koncentracije askorbinske kiseline ( $\text{mg L}^{-1}$ ) na apscisi i vrijednostima apsorbancije nanesenim na ordinati. Vrijednost antioksidacijskog kapaciteta izračuna se prema dobivenoj jednadžbi pravca:

$$Y = 0,0353 \times X - 0,1021 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$$

gdje Y predstavlja apsorbanciju pri 593 nm, a X se odnosi na ekvivalente askorbinske kiseline ( $\text{mg AAE L}^{-1}$ ). Dobivene koncentracije ( $\text{mg AAE L}^{-1}$ ) preračunaju se u masene udjele ekvivalenta askorbinske kiseline ( $\text{mg AAE g}^{-1}$ ), a rezultat se izražava kao srednja vrijednost dvaju paralelnih određivanja  $\pm$  standardna devijacija.

Obzirom da u reakciji askorbinska kiselina može primiti dva elektrona, a za reakciju redukcije željeza  $\text{Fe}^{3+}$  u  $\text{Fe}^{2+}$  je potreban jedan elektron, dobivene ekvivalente askorbinske kiseline (AAE) je potrebno pomnožiti sa 2 (Fegredo i sur., 2009).

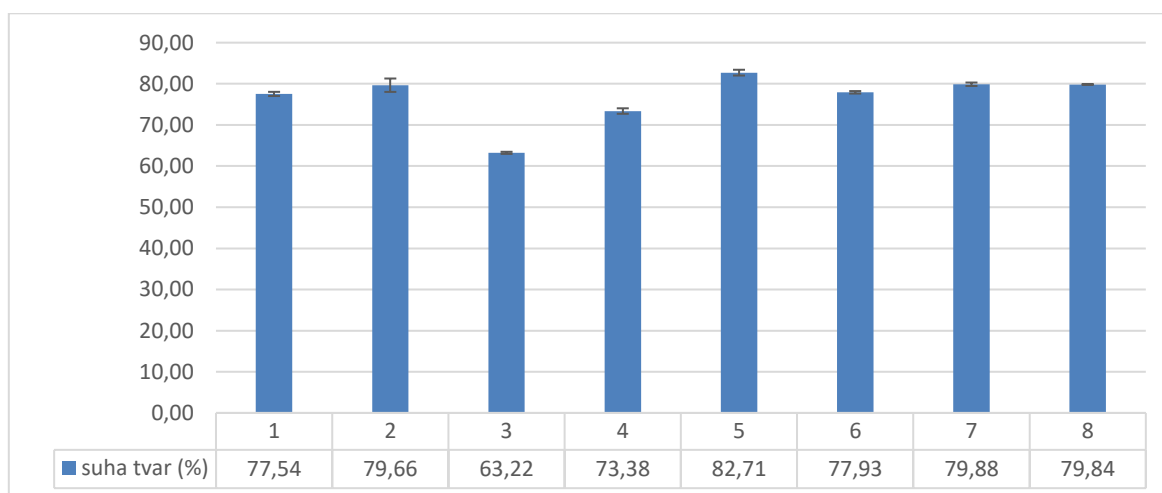
$$\text{FRAP} = \text{Ekvivalenti askorbinske kiseline (AAE)} \times 2$$

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je odrediti fenolne spojeve (ukupne fenole, ukupne flavonoide, ukupne flavan-3-ole i hidroksicimetne kiseline) te antioksidacijski kapacitet primjenom FRAP metode u ekstraktima suhих smokava prikupljenih s hrvatskog tržišta, a porijeklom iz Hrvatske i Turske. U suhim plodovima smokava određena je također i ukupna suha tvar sušenjem, plodovima su izmjerena teksturna svojstva te su senzorski ocijenjeni primjenom QDA metode. Svi dobiveni rezultati, izuzev senzorske analize, obrađeni su u MS Excel programu te prikazani grafički, dok su rezultati senzorske analize obrađeni PCA metodom.

### 4.1. Određivanje ukupne suhe tvari sušenjem

Na Slici 12 prikazani su rezultati određivanja suhe tvari sušenjem uzoraka suhих smokava porijeklom iz Hrvatske (uzorci 1 do 4) i Turske (uzorci 5 do 8). U uzorcima s hrvatskog tržišta određeni su udjeli suhe tvari od 63,22 do 77,54 %, dok su u uzorcima s turskog tržišta izmjereni u vrijednostima od 77,93 do 82,71 %. Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da smokve s turskog tržišta imaju prosječno viši udio suhe tvari ( $80,09 \pm 1,97$  %) u odnosu na prosječnu suhu tvar analiziranih hrvatskih smokava ( $73,45 \pm 7,30$  %). Najmanji udio suhe tvari ( $63,22 \pm 0,25$  %) određen je u uzorku 3, dok je najveći udio suhe tvari određen u uzorku 5 ( $82,71 \pm 0,70$  %). Nadalje, uzorak 3 najviše odstupa od ostalih uzoraka prema udjelima suhe tvari što se može pripisati nepravilno provedenom postupku sušenja ili neadekvatnim uvjetima skladištenja.



Slika 12. Udjeli suhe tvari u uzorcima suhe smokve

Soni i sur. (2014) su proveli istraživanje nutritivnog sastava, fenolnih spojeva, antioksidacijske i antibakterijske aktivnosti suhe smokve (sorta *Anjir*), porijeklom iz Indije, koje su sušene na temperaturi od 40 °C preko noći. Određivanje udjela suhe tvari provedeno sušenjem na 105 °C do konstantne mase. Dobiveni rezultati pokazuju da je prosječna suha tvar iznosila 83,37 %, što je djelom u skladu s dobivenim rezultatima u našem istraživanju. Autori pojašnjavaju da sadržaj suhe tvari značajno utječe na svojstva teksture, okus, izgled i stabilnost namirnice te je povezan sa skladišnim uvjetima u kojima se smokva skladišti.

U radu Pande i Akoh (2009) određivan je udio ukupne suhe tvari na 105 °C kroz 16 sati. Rezultati pokazuju kako je u smokvi suha tvar iznosila 80%, što odgovara rezultatima dobivenim u ovom radu.

Galić i sur. (2012) su istraživali utjecaj predtretmana na potrebno vrijeme sušenja smokve sorte *Zamorčica*. Plodovi su prije sušenja podvrgnuti različitim predtretmanima: (i) bez tretmana; (ii) blanširanje (plod je uronjen u kipuću vodu kroz 1 minutu) te (iii) kombinacija blanširanja i sulfitiranja (uranjanje u 3 % kalijev metabisulfat kroz 3 minute). Proces sušenja proveden je tijekom 9 dana na temperaturama od 31 do 34 °C. Primjenom blanširanja i sulfitiranja vrijeme sušenja je skraćeno za 75,71 %, a primjenom samog blanširanja za 35,31 % u odnosu na sušenje netretiranog uzorka koje je trajalo ukupno 55 sati. U spomenutom istraživanju, sve su sušene smokve imale udio suhe tvari veći od 83 %, što je u skladu s dobivenim rezultatima. U drugom istraživanju se navodi da je u smokvama sa žutom korom (sorta *Sarilop*), udio suhe tvari iznosio 83,7 %, dok je kod smokava ljubičaste kore (sorta *Bursa siyahi*) iznosio svega 50 %. Sorta s ljubičastom korom, bogatija je mliječnim sokom koji koru čini ljepljivijom u odnosu na sortu sa žutom korom te je zbog toga oslabljeno isparavanje vode prilikom sušenja (Kamiloglu i sur., 2014).

Različitim postupcima sušenja mogu se dobiti suhi plodovi smokve različite kvalitete. Villalabos i sur. (2018) su pratili stabilnost sušenih smokava (sorata *Clabacita* i *Cuello Dama Blanco*) kroz 90 dana, koje su sušili na 6 različitih načina. Prvo sušenje provedeno je konvekcijom kroz 60 sati uz postepeno povećanje temperature od 50 do 70° C (15 % relativna vlažnost), pri čemu dobiveni početni rezultat za sortu *Clabacita* iznosi 75,30 % (nakon 90 dana 72,76 %), dok za sortu *Cuello Dama Blanco* iznosi 76,73 % (nakon 90 dana 70,41 %). Drugi način proveden je uranjanjem smokava u 70 % otopinu glukoze te sušenje pri 30 °C tijekom 24 sata, nakon čega su određene suhe tvari u sorti *Clabacita* (75,30 %; nakon 90 dana 70,31 %) i *Cuello Dama Blanco* (77,27 %; nakon 90 dana 66,77 %). Za treći način je korištena 50 %

otopina glukoze uz dodatak 10 % natrijeva klorida uz sušenje pri 60 °C tijekom 24 sata, te su dobiveni rezultati od 75,57 % (nakon 90 dana 70,14 %) za sortu *Clacibata* i 75,45 % (nakon 90 dana 64,14 %) za sortu *Cuello Dama Blanco*. Četvrti tretman predstavlja kemijski proces uranjanja smokava u lužnatu vodenu otopinu  $K_2CO_3$  i maslinovo ulje (10:1, v/v) kroz 24 sata pri 60 °C pri čemu su dobiveni rezultati 78,80 % (nakon 90 dana 75,21 %) za sortu *Clacibata* te 77,57 % (nakon 90 dana 77,38 %) za *Cuello Dama Blanco*. Peti način je korištenje ultrazvuka kao predtretmana (60 W, 30 min, 60 °C) pri čemu su dobiveni rezultati za sortu *Clacibata* 75,21 % (nakon 90 dana 76,78 %) i 76,75 % (nakon 90 dana 79,59 %) za sortu *Cuello Dama Blanco*. Šesti način predstavlja sušenje na suncu koji je uzet kao kontrolni način (*Clacibata* 77,78 %, nakon 90 dana 74,46 % te *Cuello Dama Blanco* 77,36 %, nakon 90 dana 74,41 %). Iz dobivenih rezultata vidljivo je da pretretman značajno utječe na početnu i konačnu suhu tvar nakon skladištenja te da su najstabilniji bili oni uzorci koji su prošli tretman lužnatom otopinom te ultrazvukom. Njihova suha tvar ostaje gotovo nepromijenjena kroz 90 dana skladištenja (Villalabos i sur., 2018).

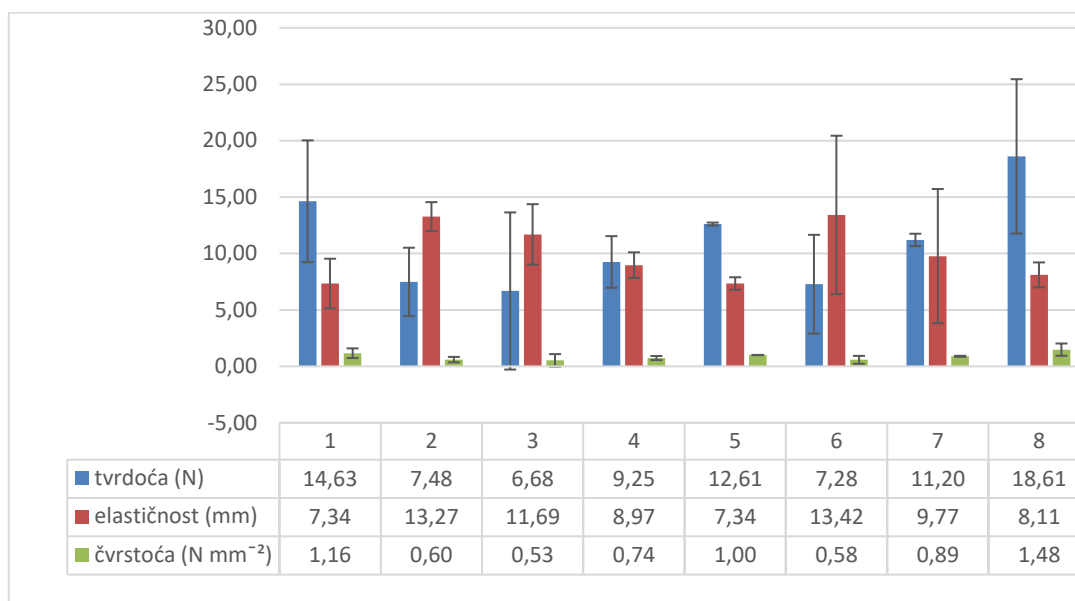
#### 4.2. Određivanje teksturnih svojstava suhих smokava

Rezultati određivanja teksturnih svojstava suhих smokava (tvrdoća, čvrstoća i elastičnost) prikazani su na Slici 13. Prema dobivenim rezultatima se može vidjeti da je parametar tvrdoće hrvatskih uzoraka (1 do 4) određen u rasponima od 6,68 do 14,63 N, dok je tvrdoća turskih uzoraka (5 do 8) određena u rasponu od 7,28 N do 18,61 N. Prema ovim rezultatima vidljivo je da je prosječna tvrdoća turskih smokava ( $12,42 \pm 4,70$  N) veća u odnosu na hrvatske ( $9,51 \pm 3,58$  N). Najveća tvrdoća izmjerena je u uzorku 8 (18,61 N), a najmanja u uzorku 3 (6,68 N), vjerojatno zbog najmanjeg udjela suhe tvari u istom uzorku.

U uzorcima suhих smokava određena je i veličina elastičnosti. Rezultati elastičnosti za hrvatske smokve (1 do 4) iznose od 7,34 do 13,27 mm, dok za uzorke turskih smokava (5 do 8) iznose od 7,34 do 13,42 mm. Usporedbom prosječne elastičnosti hrvatskih ( $10,32 \pm 2,66$  mm) i turskih ( $9,66 \pm 2,79$  mm) smokava može se zaključiti da nema većih razlika. Nadalje, najveća elastičnost određena je za uzorak 6 (13,27 mm), dok je najmanja elastičnost određena u uzorku smokve 5 (7,34 mm).

Uzorci turskih i hrvatskih smokava razlikovali su se prema udjelu suhe tvari, a evidentne su i razlike u parametru čvrstoće. Dobiveni rezultati upućuju da su uzorci turskih smokava

prosječno veće čvrstoće ( $0,99 \pm 0,37 \text{ N mm}^{-2}$ ) od hrvatskih ( $0,76 \pm 0,28 \text{ N mm}^{-2}$ ) što je u korelaciji s rezultatima suhe tvari. Čvrstoća hrvatskih smokava izmjerena je u vrijednostima od 0,53 do  $1,16 \text{ N mm}^{-2}$ , dok je čvrstoća turskih smokava iznosila od 0,58 do  $1,48 \text{ N mm}^{-1}$ . U uzorku 8 izmjerena je najviša vrijednost čvrstoće ( $1,48 \pm 0,54 \text{ N mm}^{-2}$ ), dok je u uzorku 3 izmjerena najniža vrijednost ( $0,53 \pm 0,54 \text{ N mm}^{-2}$ ).



**Slika 13.** Rezultati mjerenja teksturnih svojstava suhih smokava

Freiman i sur. (2012) istraživali su promjenu čvrstoće svježe smokve (*Turska smeđa* sorta) tijekom dozrijevanja. Dio uzoraka je tretiran 1-metilciklopropenom, koji inhibira sintezu etilena, kako bi usporili proces sazrijevanja, a ostatak uzoraka nije tretiran (kontrolni uzorak). Rezultati pokazuju da tretirane smokve imaju za 16,6 % veću čvrstoću od netretiranih tijekom 7 dana skladištenja pri 1 do 2 °C i relativne vlažnosti 90 do 95%. Razlog tome je inhibicija etilena koji bi potaknuo metaboličke procese koji u konačnici dovode do mekšanja ploda.

Tvrdoća turkih suhih smokava (sorta *Sarliop*) istražena je u radu Sen i sur. (2009). Uzorke suhih smokava autori su tretirali s MgBr ( $60 \text{ g m}^{-3}$  na 15 t suhih smokava, kroz 24 sata), fosfinom  $\text{PH}_3$  (200 do  $1200 \text{ mg t}^{-1}$  na 23 do 28 °C, 48 do 56 % relativne vlažnosti) i  $\text{CO}_2$  (tretirane s 98 %  $\text{CO}_2$  uz 25 bar kroz 2 sata) te ih skladište kroz 2 mjeseca na 19,8 °C, 52,8 % relativne vlažnosti. Autori su prikazali rezultate kao usporedbu tvrdoća prije tretmana i različito tretiranih uzoraka nakon tretmana, dok je kao kontrola uzet uzorak tretiran s MgBr (8,14 N).

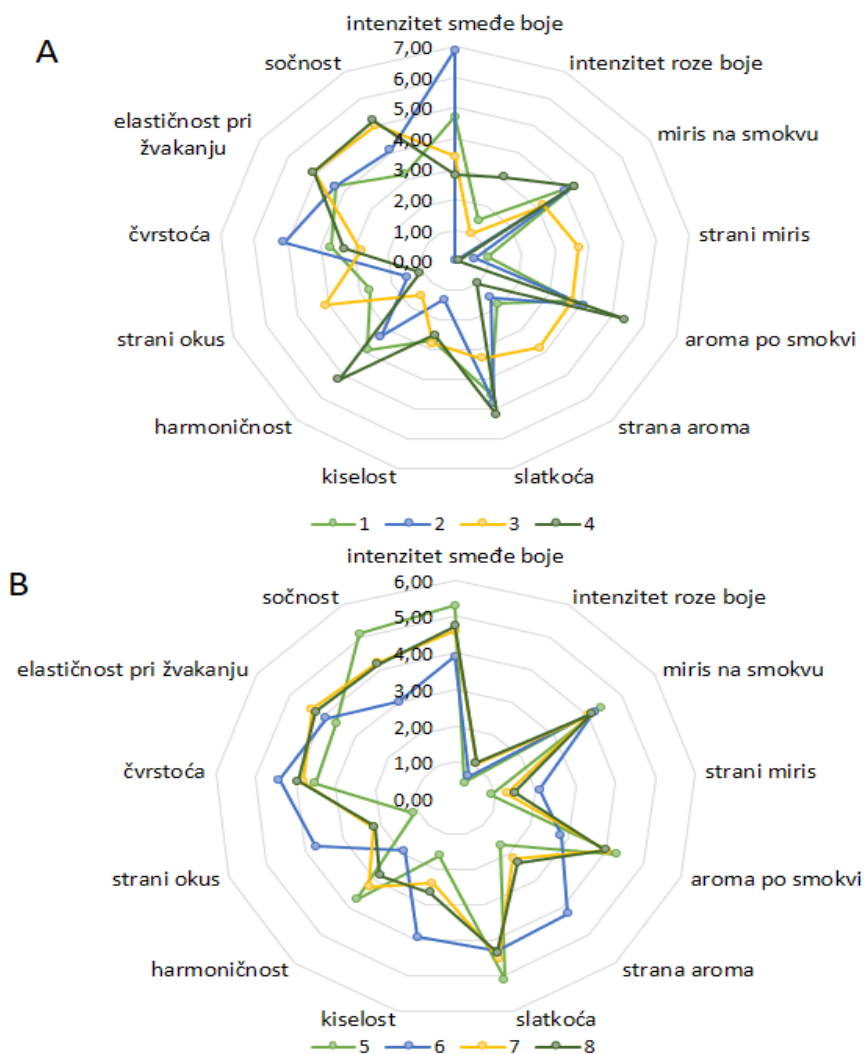
Rezultati pokazuju kako je tvrdoća suhих smokava prije tretmana bila niža; smokve tretirane s PH<sub>3</sub> imale su tvrdoću 8,34 N, a prije tretmana 7,55 N, dok su uz CO<sub>2</sub> imaju tvrdoću 8,04 N što je za 13 % više u odnosu na tvrdoću prije tretiranja. Autori zaključuju kako tretiranje smokava prije skladištenja ima značajnu ulogu u kvaliteti proizvoda. Rezultati dobiveni našim istraživanjem pokazuju veću prosječnu tvrdoću turskih smokava (12,41 N) u odnosu na rezultate u ovom radu.

Haug i sur. (2013) uspoređivali su tvrdoću i elastičnost za 6 sorata suhих smokava porijeklom iz Kalifornije (*Black Mission, Calimyrna, Conadria, Kadota, Sierra* i *Tena*) dobavljene iz trgovačke mreže dvaju različitih proizvođača. Uzorci su tretirani kalijevim sorbatom (kao konzervansom), a sorta *Kadota* (bijeke površine ploda) tretirana je i sumpornim dioksidom kako bi se inhibiralo posmeđivanje površine plodova. Svi uzorci smokava sušeni su na suncu izuzev sorte *Kadota*, koja je sušena u sušari. Za mjerenje navedenih parametara, autori koriste *Texture Analyzer* uz upotrebu aluminijske sonde promjera 5 cm. Vrijednost tvrdoće iznosila je od 7,6 N (*Sierra*) do 37,4 N (*Kadota*). Najveću izmjerenu tvrdoću u sorti *Kadota* autori pojašnjavaju zaostatom sumpornog dioksida koji je osim inhibicije reakcija posmeđivanja, inhibirao i mekšanje plodova. Za razliku od rezultata dobivenih u našem istraživanju, vrijednosti suhe tvari kalifornijskih smokava nisu bile u korelaciji s parametrima tvrdoće. Elastičnost navedenih uzoraka iznosila je od 3,6 mm (*Conadria*) do 7 mm (*Calimyrna*) te odgovaraju dobivenim rezultatima u ovom radu.

### **4.3. Senzorska analiza uzoraka suhих smokava**

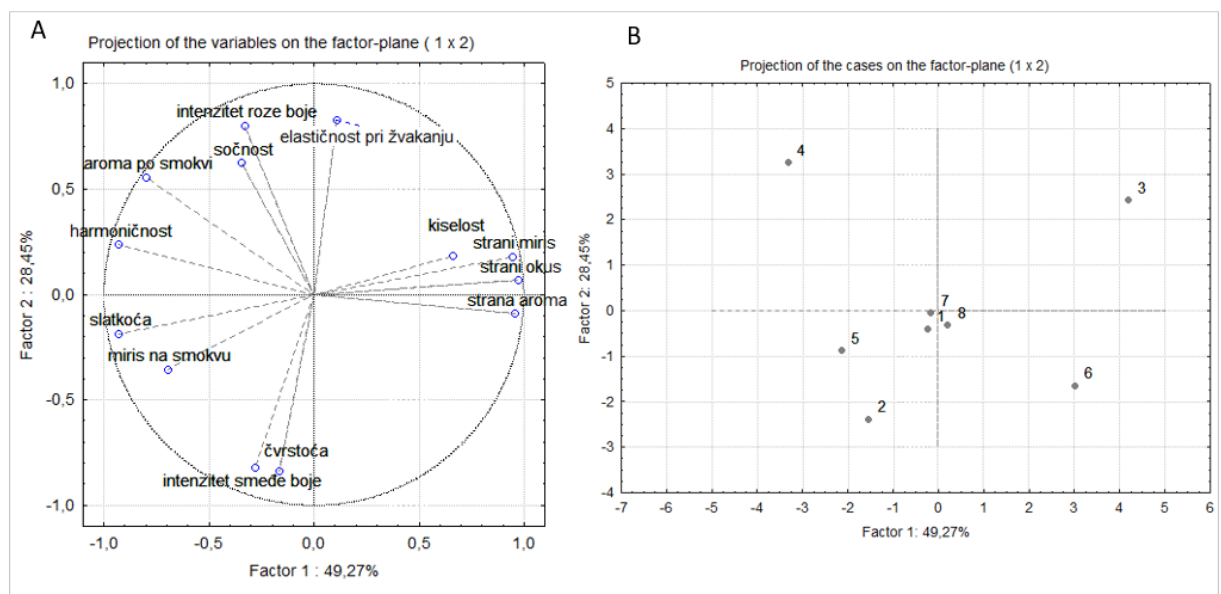
Prema grafičkom prikazu senzorskog ocjenjivanja QDA metodom za uzorke suhих smokava porijeklom iz Hrvatske (Slika 14 A) vidljivo je da se uzorak 2 vidno razlikovao od ostalih uzoraka prema visokim ocjenama za intenzitet smeđe boje, čvrstoći te najnižom ocjenom za kiselost. Uzorak 3 izdvojio se po visokim ocjenama za nepoželjna svojstva mirisa i arome, a uzorci 1 i 4 okarakterizirani su kao uzorci s najboljom harmoničnošću, aromom po smokvi, slatkoći i mirisu na smokvu. Razlike između ova dva uzorka ponajviše su se odnosile na boju, pa je tako uzorak 1 imao veće ocjene za intenzitet smeđe boje, a uzorak 4 veće ocjene za intenzitet roza boje. Nadalje, usporedbom ova dva uzorka vidljivo je da su sočnost i elastičnost pri žvakanju bolje ocijenjeni u uzorku 4, te da ovaj uzorak za razliku od uzorka 1, nije imao detektiran strani okus.

Među uzorcima suhих smokava porijeklom iz Turske (Slika 14 B) gotovo da i nije bilo razlika obzirom na ocjenjivano svojstvo mirisa na smokvu. Uzorak 5 najbolje je ocijenjen za svojstva intenzitet smeđe boje, harmoničnost, sočnost i slatkoća, dok se uzorak 6 izdvojio prema najvećim ocjenama za svojstva strane arome, kiselosti, stranog okusa i čvrstoće. Uzorci 7 i 8 imali su gotovo za sva ocjenjivana senzorska svojstva podjednake ocjene. Ipak, ako bi usporedili uzorke s hrvatskog i turskog tržišta, mogli bi zaključiti da su među uzorcima hrvatskih smokava zabilježene veće ocjene za neka od poželjnih senzorskih svojstava za suhu smokvu poput harmoničnosti, slatkoće, mirisa i arome na smokvu.



**Slika 14.** Grafički prikaz senzorskog ocjenjivanja QDA metodom za uzorke suhих smokava porijeklom iz Hrvatske (A) i Turske (B)

S ciljem utvrđivanja koja su senzorska svojstva boje, mirisa, arome, okusa i teksture karakteristična za pojedini ispitivani uzorak suhe smokve, obzirom na različito porijeklo (Hrvatska i Turska) provedena je analiza glavnih komponenta (PCA analiza). U ovom dijelu statističke interpretacije kao varijable su uzeta ispitivana senzorska svojstva, a kao slučajevi su uzeti uzorci suhih smokava. PCA analizom dobivene su glavne komponente, od kojih prva (PC1) sadrži 49,27 %, a druga (PC2) 28,45 % ukupne varijance, čime se s prva dva faktora prosječno obuhvati 77,73 % od ukupne varijabilnosti. Karakteristični rezultati provedene PCA analize za sve uzorke suhih smokava grafički su prikazani kao korelacija varijabli s faktorima i koordinate faktora za uzorke preko prikaza doprinosa svakog uzorka. Grafički prikaz rezultata (PC1 vs. PC2) (Slika 15) prikazuje koordinate svih uzoraka na kojima se može uočiti eventualno grupiranje prema senzorskim svojstvima, odnosno može se preglednije determinirati uzorke koji se izdvajaju, te uočiti prema kojim se senzorskim svojstvima razlikuju od ostalih.



**Slika 15.** PC1 vs. PC2 za senzorska svojstva (a) i uzorke suhih smokava (b)

Uzorak suhe smokve broj 3 izdvojio se od svih ispitivanih uzoraka prema najvišem doprinosu prvom faktoru (PC1) s kojim visoko koreliraju nepoželjna senzorska svojstva poput stranog mirisa (0,9462), strane arome (0,9606) i stranog okusa (0,9731). Analogno, poželjna senzorska svojstva poput arome po smokvi, slatkoće i harmoničnosti visoko negativno koreliraju s PC1. Među uzorcima suhe smokve, iz prikaza PC1 vs. PC2, te korelacijama s



pojedinih faktorima vidljivo je da prema svom položaju u koordinatnom sustavu uzorak suhe smokve 4 karakteriziraju poželjna senzorska obilježja poput sočnosti i arome po smokvi, dok ostali faktori ne koreliraju značajno niti sa jednim ispitivanim senzorskim svojstvom. Ostalim uzorcima smokve ne može se pripisati karakterizacija niti jednim senzorskim deskriptorom. Uzorak smokve broj 3 se također izdvojio prema najnižoj ukupnoj suhoj tvari. Pretpostavlja se da je na ovakve rezultate vjerojatno utjecao neadekvatan postupak sušenja kao i skladištenja. Osim uzorka broj 3, ostali uzorci suhих smokava porijeklom iz Hrvatske opisani su kao harmoničniji u usporedbi s uzorcima iz Turske

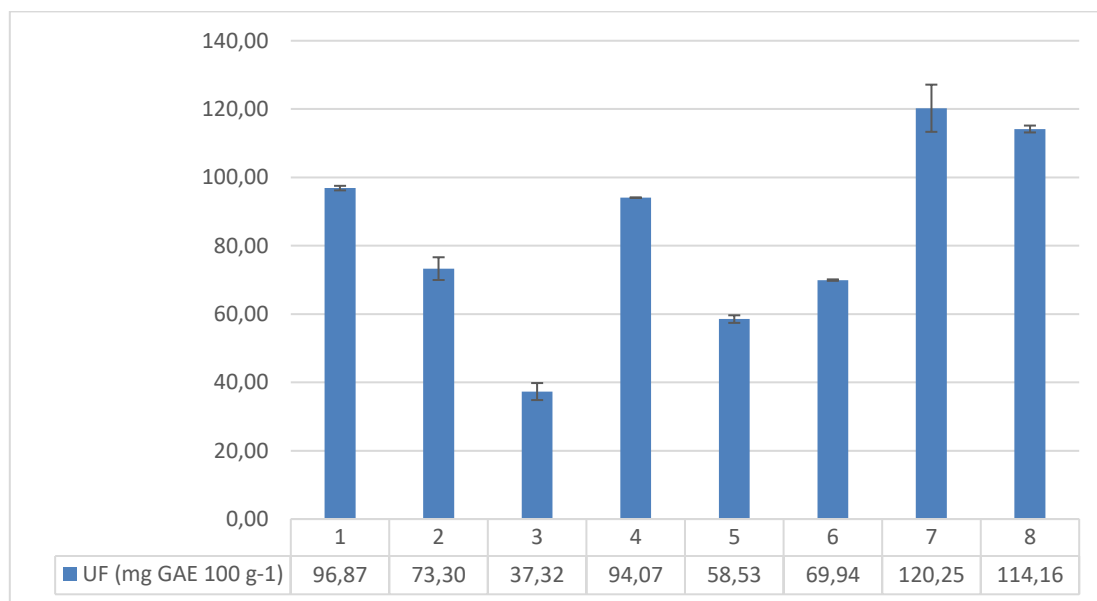
Levaj i sur. (2010) utvrdili su da stupanj zrelosti smokve ne utječe značajno na senzorsku kvalitetu želiranih proizvoda od smokve, te da vrsta proizvoda (npr. džem, voćni namaz, itd.) značajnije doprinosi senzorskim obilježjima. S druge strane, King i sur. (2012) utvrdili su u istraživanju senzorskih obilježja 12 različitih sorti smokava sa šest uzgojnih lokacija u Kaliforniji, da stupanj zrelosti, osim na kemijski sastav, značajno utječe i na senzorska svojstva smokava. Pojedini senzorski deskriptori karakteriziraju manje zrele smokve, dok posve drugi deskriptori karakteriziraju smokve sa većim stupnjem zrelosti.

U radu Haug i sur. (2013) senzorskom metodom QDA profilirano je 6 kultivara suhих smokava porijeklom iz Kalifornije (SAD). U istraživanju su sudjelovala 24 educirana senzorska ocjenjivača koji su razvili leksikon senzorskih deskriptora u ocjenjivanju suhих smokava. Panelisti su posebno razradili deskriptore arome suhих smokava pri čemu je većina uzoraka bila okarakterizirana sa senzorskim atributima arome na karamel, med, groždice, datulje, suhe šljive i melasu. Rezultati ovog istraživanja upućuju na signifikantne razlike među različitim kultivarima suhих smokava u ovisnosti od načina prerade (sa ili bez dodatka sumpornog dioksida) te načina skladištenja.

#### **4.4. Određivanje ukupnih fenola**

Rezultati određivanja ukupnih fenola prikazani su na Slici 16. Vrijednosti ukupnih fenola (UF) određeni u uzorcima hrvatskih smokava iznose 37,32 do 96,87 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>, dok su vrijednosti UF za uzorke turskih smokava bile nešto više te su iznosile 58,53 do 120,25 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>. Usporedbom prosječnih vrijednosti UF ovih dvaju grupa uzoraka može se zaključiti da turske smokve imaju prosječno veći udio UF (90,72±31,03 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>) u odnosu na hrvatske smokve (75,39±27,47 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>). Dobiveni rezultati ukazuju da je u uzorku 7 određen najveći udio UF (120,25±6,9 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>), za razliku od uzorka 3, gdje

je određen najmanji udio UF ( $37,32 \pm 2,49$  mg GAE  $100\text{ g}^{-1}$ ), koji je također imao i najniži udio suhe tvari.



**Slika 16.** Maseni udjeli ukupnih fenola u uzorcima suhих smokava

Pregledom znanstvene literature vidljivo je da udio UF u suhim smokvama prosječno iznosi od 17,8 do 815 mg GAE  $100\text{ g}^{-1}$ , što je u skladu s rezultatima dobivenim ovim istraživanjem. Veliki raspon vrijednosti za UF, više autora objašnjava razlikama u sortimentu, podneblju uzgoja, načinu sušenja te uvjetima skladištenja (Bey i sur., 2013; Vallejo i sur., 2012; Veberic i Mikulic-Petkovsek, 2016).

Kamiloglu i sur. (2013) u svojem su radu ispitivali polifenolni sastav dviju sorata smokava (*Sarliop* i *Bursa siyahi*) nakon postupka sušenja na suncu. Smokve su sušene kroz 8 dana na 31 do 34 °C. Autori su za centrifugalnu ekstrakciju (10 min) koristili 75 % vodenu otopinu metanola s 1 % mravlje kiseline. Udio UF u navedenom radu, određen je u vrijednostima od 193 do 417 mg GAE  $100\text{ g}^{-1}$ , što je značajno više u odnosu na rezultate dobivene našim istraživanjem gdje je korištena ASE ekstrakcija i vodena otopina metanola kao ekstrakcijsko otapalo, što bi mogao biti razlog odstupanju u rezultatima. Može se zaključiti da su smokve tamnije boje kore bogatije na sadržaju UF u odnosu na smokve žute kore. Također, autori su uspoređivali udio UF u svježim i suhim smokvama te su zaključili kako među njima nema značajne razlike ( $p < 0,05$ ) čime se potvrđuje da i plodovi suhих smokava mogu biti visokovrijedan izvor UF u svakodnevnoj prehrani.

U radu Caliskan i Polat (2008) određen je polifenolni sastav i antioksidacijski kapacitet mediteranskih svježih smokava različitih sorata (*Bardak*, *Dolap*, *Bijela San-Pedro sorta*, *Smyrna* te sorta *Obične smokve*). U navedenom istraživanju uzorci smokava su usitnjeni te je dodana smjesa metanola, deionizirane vode i hipoklorne kiseline (375:17:1,4, v/v/v) kao otapalo nakon čega se uzorak centrifugirao. Udio UF određen je u rasponu od 19,4 do 220,0 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>. Spomenuti autori navode kako je udio UF proporcionalan tamnoći boje kore smokve, pri čemu smokve tamnije kore sadrže najviše UF (37,4 do 220,0 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>), dok smokve sa svjetlijim obojenjem kore sadrže značajno manje udjele (19,4 do 74,4 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>). Rezultati dobiveni u našem istraživanju sukladni su navedenim udjelima.

Kod praćenja udjela UF bitno je naglasiti kako se udio ukupnih fenola razlikuje s obzirom na to koji dio smokve se analizira. Pande i Akoh (2010) istraživali su sadržaj UF u različitim usitnjenim dijelovima ploda smokve (*Smeđa turska smokva*) koristeći heksan kao otapalo uz primjenu centrifugalne metode. U dobiveni supernatant dodan je 95 % etanol kako bi se odvojili lipofilni i hidrofilni slojevi. Rezultati pokazuju da je sadržaj UF za cjeloviti plod iznosio 54,3 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>, u pulpi i sjemenkama udio UF iznosio je 41,9 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>, dok je u kori određeno 105 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>. Također su u navedenom radu uspoređene koncentracije UF u lipofilnim i hidrofilnim frakcijama. Koncentracija UF značajno je viša u hidrofilnim frakcijama (54,3±0,9 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>) u odnosu na lipofilne (18,4±0,2 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>), što se pripisuje većoj topljivosti UF u polarnijim otapalima. Ovakvi rezultati pokazuju kako je raspodjela UF različita u pojedinim dijelovima smokve te da su veće koncentracije UF sadržane u vanjskim dijelovima ploda. Prosječna vrijednost UF određena u uzorcima turskih smokava u našem radu iznosi 90,72 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>, što je značajno više u odnosu na rezultate turske smokve dobivene u radu Pande i Akoh (2009).

Soni i sur. (2014) iznose rezultate rada koji predstavlja nutritivni sastav, polifenolne spojeve te antioksidacijsku i antibakterijsku aktivnost sušene indijske smokve (*Anjir*). Smokva je bila osušena na 40 °C i nakon toga samljevena. Usitnjenom uzorku dodana je smjesa otapala acetona, diklormetana, etilena i metanola (25:25:25:25, v/v/v/v) nakon čega je provedena inkubacija na 40 °C kroz 48 sati. Dobivena smjesa je filtrirana i koncentrirana na sobnoj temperaturi. Prema dobivenim rezultatima autori zaključuju kako je smokva odličan izvor bioaktivnih tvari, kao što su UF (10,9 µg GAE mg<sup>-1</sup>) i flavonoidi (2,75 µg katehin ekvivalenta (CE) mg<sup>-1</sup>) te mineralnih tvari (Sr, Ca, Mg, P i Fe). Rezultati dobiveni FRAP metodom također pokazuju dobar antioksidacijski kapacitet smokve (60,48 mg BHT ekvivalent 100 mg<sup>-1</sup>) kao i dobro antibakterijsko djelovanje na bakteriju *Proteus mirabilis*.

Wojdilo i sur. (2016) su u provedenom istraživanju određivali fenolni sastav, antioksidacijsku i antidijabetičku aktivnost španjolskih smokava (sorte *Colar*, *Verdal*, *Calabacita*, *Tiberio*, *De Rey*, *Cuello Dama Blanca*, *San Antonio*, *Cuello Dama Negra*, *Granito* i *Campera*). Analiza spomenutih svjstava provedena je na liofiliziranim uzorcima smokava. Autori koriste ultrazvuk kao ekstrakcijsku tehniku te vodenu otopinu metanola i askorbinske kiseline (10:1, v/v). Nakon ekstrakcije, uzorci su centrifugirani i filtrirani, a identifikacija i kvanifikacija fenolnih spojeva određena je primjenom LC-PDA/MS metodom. Rezultati pokazuju kako je udio UF iznosio od 186 do 715 mg 100 g<sup>-1</sup> s.tv. Sorta *Verdal* imala je najviše udjele UF (715 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>), dok su najniži udjeli pronađeni u sortama *Cuello Dama Blanca* (209 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>), *Colar* (284 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>) i *Campera* (186 mg GAE 100g<sup>-1</sup>). Autori donose zaključak kako je široki raspon UF rezultat različitog vremena sazrijevanja i berbe pojedine sorte, lokaliteta uzgoja i skladišnih uvjeta. Također, iznose zaključak kako su tamnije sorte pokazale više udjele UF kao i smokve koje su ubrane u prvom plodonošenju. Autori navode kako su sorte *Tiberio*, *Campera* i *Cuello Dama Blanca* najbolje za konzumaciju zbog izbalansirane niske slatkoće i visokog antidijabetičkog potencijala.

Ercisil i sur. (2012) su rezultaima svog istraživanja potvrdili visoku antioksidacijsku aktivnost smokve. Autori mjere boju i polifenolni sastav svježih turskih smokava (24 varijeteta sorata *Sarliop* i *Bursa Siyahi*). Također, uspoređuju razlike u polifenolnom sastavu kultiviranih i divljih varijeteta obiju sorata smokve. Smokve su usitnjene te im je dodana vodena otapina HCl i metanola (2:80, v/v). Dobivena smjesa ekstrahirana je u vodenoj kupelji (50 °C kroz 2 sata) nakon čega je centrifugirana. Rezultati UF iznose od 24 do 273 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>, što se podudara s rezultatima našeg istraživanja. Najviše vrijednosti imaju tamniji i divlji varijeteti obiju sorata. Divlji varijeteti imaju više udjele UF što se može djelomično pripisati boljoj reakciji na okolišne uvjete uslijed prirodne selekcije biljke .

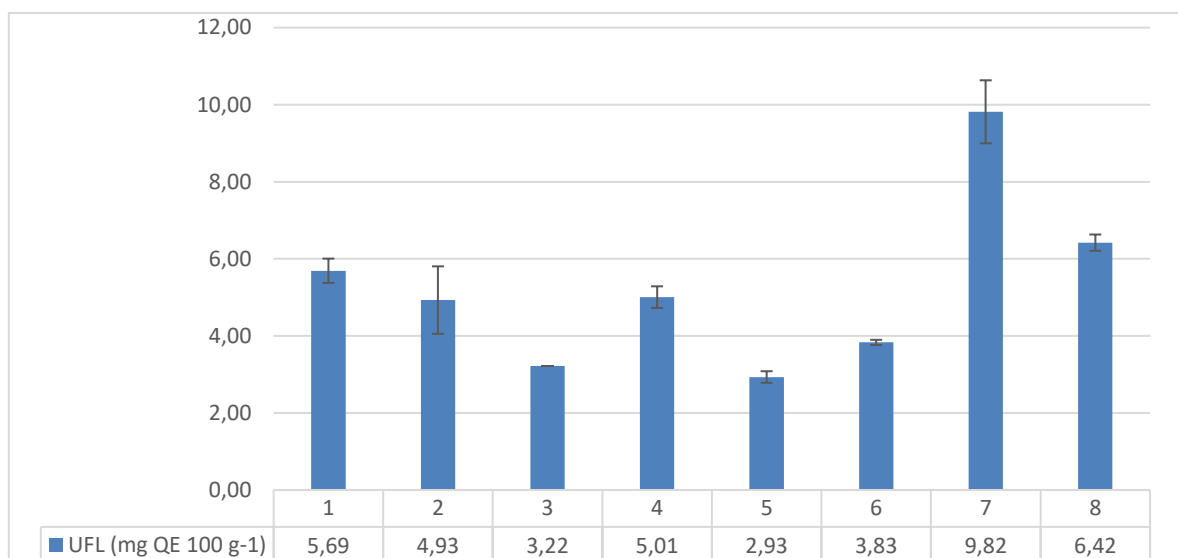
Preradom ploda smokve dolazi do gubitaka polifenolnog sastava uslijed djelovanja visoke temperature. Tanwar i sur. (2014) u svom istraživanju određuju fizikalno-kemijske, nutritivne i polifenolne komponente u plodu obične smokve te proizvodima od smokve (nektar i džem). Plod smokve usitnjen je bez kore nakon čega su proizvedeni džem i nektar. Džem je proizveden od ploda, šećera, pektina i kiseline uz kuhanje do određenog udjela suhe tvari (68 °Brix). Nektar je proizveden usitnjavanjem ploda te odvajanjem krutih dijelova od dobivenog soka. U sok su dodani voda i šećer, nakon čega je nektar pasteriziran na 88 °C kroz 10 min. Određivanje fenolnih spojeva provedeno je u ekstraktu dobivenom uz ekstrakcijsko otapalo vodenu otopinu acetona i askorbinske kiseline (70:2, v/v) uz primjenu centrifuge (15 min) te

uparavanjem dobivenog supernatanta (30 °C). Rezultati pokazuju značajno manje udjele UF u proizvodima (nektar 77,8 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>, džem 133.3 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>) u odnosu na pulpu svježe smokve (161,2 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>). Utvrđeni pad udjela UF pripisuje se dodatku šećera uz primjenu visokih temperatura koje dovode do fizikalno-kemijskih reakcija u kojima sudjeluju polifenoli kao supstrati. Primjena povišene temperature dovodi do aktivacije enzima (polifenol oksidaza i citratna oksidaza) koji uzrokuju posmeđivanje čime se smanjuje udio fenolnih spojeva. Negativan trend zabilježen je i u nutritivnoj vrijednosti gdje rezultati analize pokazuju 22 do 67 % manje vitamina, minerala i vlakana u dobivenim proizvodima u odnosu na pulpu svježe smokve. Očekivano tome, rezultati dobiveni u našem radu pokazuju niže vrijednosti u suhoj smokvi u odnosu na rezultate UF u pulpi svježe smokve u ovom radu.

Loizzo i sur. (2014) su određivali polifenolni sastav talijanskih suhih smokava (sorte *Dottato*, *San Francesco* i *Citrullara*) i inhibitornu aktivnost meda od smokava (dobiven od istih sorata) na enzim kolin esterazu. Ekstrakti su dobiveni maceracijom smokava u vodenoj otopini 70 % etanola (v/v) (48 sati, ponovljena 3 puta na 25 do 27 °C). Identifikacija i kvantifikacija fenolnih spojeva provedena je GC-MS metodom. Dobiveni rezultati pokazuju kako najviši udio UF ima sorta *San Francesco* (14,8 mg ekvivalent kologenske kiseline (CGA) 100 g<sup>-1</sup>), dok sorte *Dattato* (11,7 mg CGA 100 g<sup>-1</sup>) i *Citrullara* (10,1 mg CGA 100 g<sup>-1</sup>) imaju niže udjele. Također su rezultati pokazali kako med sorte *Dattato* ima naveću inhibitornu aktivnost kolin esteraze zbog čega se spomenuti med može svrstati u funkcionalnu hranu.

#### 4.5. Određivanje ukupnih flavonoida

Rezultati određivanja ukupnih flavonoida prikazani su na Slici 17. Dobiveni rezultati pokazuju da je u uzorcima hrvatskih smokava (1 do 4) udio ukupnih flavonoida (UFL) određen u rasponu od 3,22 do 5,69 mg QE 100 g<sup>-1</sup>. U uzorcima turskih smokava (5 do 8) udio UFL iznosi od 2,93 do 9,82 mg 100 g<sup>-1</sup>. Prosječna vrijednost UFL u hrvatskim smokvama iznosi 4,71±1,95 mg QE 100 g<sup>-1</sup>, dok u turskim smokvama iznosi 5,75±3,09 mg QE 100 g<sup>-1</sup>, pri čemu se uzorak turske smokve broj 7 izdvojio kao uzorak s najvišim udjelom UFL. Najmanji udio UFL (5,01±0,15 mg QE 100 g<sup>-1</sup>) zabilježen je također u uzorku turske smokve broj 5.



**Slika 17.** Udjeli ukupnih flavonoida u uzorcima suhих smokava

U radu Mahmoudi i sur. (2016) određivani su fenolni spojevi i nutritivna vrijednost 10 sorata smokava (*Bakkor, Bidha, Bither, Boughandjo, Chawti, Dhokkar, Hamra, Onk Elhamam, Safra i Zarrouk*) prikupljenih u Alžiru, sušenih na sobnoj temperaturi kroz 20 dana. Za ekstrakciju je korišten 100 % metanol te Soxhlet aparatura pri temperaturi od 35 °C. Udio UFL je određivan istom metodologijom kao i u našem radu. Rezultati ovog istraživanja navode da su udjeli UFL određeni u rasponu od 11,67 do 16,21 mg QE 100 g<sup>-1</sup>, sa značajnim utjecajem sortimenta ( $p < 0,05$ ). Najviše vrijednosti su zabilježene u sortama *Chatwi* (16,21) i *Safra* (16,09), dok su najniže vrijednosti određene u sortama *Zarrouk* (11,70) i *Dhokkar* (11,67). Rezultati dobiveni našim istraživanjem niži su od rezultata u spomenutom radu, a razlog tome može se pripisati nestabilnosti flavonoidinih spojeva na povišenim temperaturama, koje su korištene u našem istraživanju u svrhu provedbe ASE ekstrakcije. Prema navodima (Saoudi i El Feki, 2011) udio UFL u uzorcima svježih smokava (43,25 mg QE 100 g<sup>-1</sup>) značajno su viši u odnosu na sušene. Također je utvrđeno da je udio UFL različito distribuiran u pojedinim dijelovima biljke. Najveći udio je u listu, zatim u kori te najmanji u pulpi. Flavonoidi imaju funkciju zaštite stanica, posebno klorofila, od UV zračenja (Saoudi i El Feki, 2011) čime se objašnjava ovakva raspodijela flavonoida u biljci.

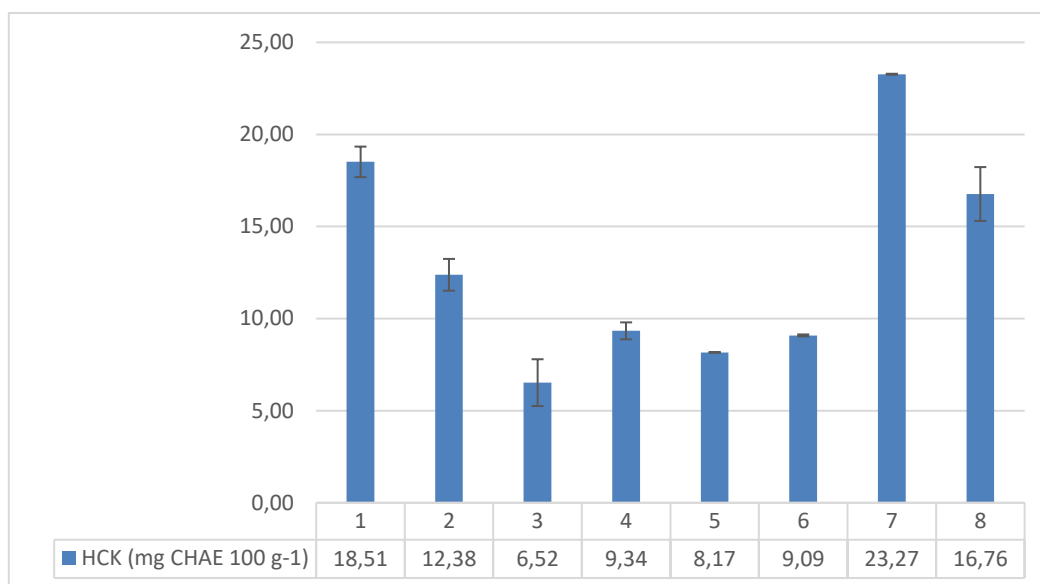
Na dobivene rezultate udjela UFL veliki utjecaj može imati otapalo koje se koristi za ekstrakciju. Debib i sur. (2014) iznose rezultate usporedbe različitih otapala prilikom određivanja ukupnih fenola, flavonoida te antioksidacijske i antimikrobne aktivnosti dviju alžirskih sorata smokava (*Taamriout i Azendjar*). Ekstrakti su pripremljeni s dva različita tipa

otapala: (i) 80 % metanolom ili 60 % acetonom uz 1 % 2,6-ditertbutil-4-metilfenol, (ii) destilirana voda ili petrolej. Rezultati pokazuju kako je najviši udio UFL određen u ekstraktu pripremljenom s prvom skupinom otapala pri čemu je najviši udio određen u metanolnom ekstraktu sorte *Azendjar* (137,4 mg katehin ekvivalent (CE) 100 g<sup>-1</sup>) te u ekstraktu s acetonom u sorti *Taamriout* (118 mg CE 100 g<sup>-1</sup>). Polarnost otapala kao i pH vrijednost imaju značajnu ulogu u učinkovitosti ekstrakcije UFL. Dodatkom male količine kiseline u ekstrakcijsko otapalo na bazi alkohola, značajno se poboljšava ekstrakcijska učinkovitost jer na taj način otapalo reagira kao dipol, proton donor ili proton akceptor s tvari koja se ekstrahira (Yang i sur., 2017).

Azwanida (2015) donosi prikaz novih tehnika koje su ekološki prihvatljivije od klasičnih postupaka ekstrakcije. Uspoređene su Soxhlet ekstrakcije, ekstrakcija mikrovalovima, ultrazvučna ekstrakcija te ekstrakcija superkritičnim fluidima. Kao zaključak navode da je ASE ekstrakcija vrlo pouzdana za određivanje udjela UFL (94 % točnost) uz upotrebu 80 % otopine metanola (v/v). Optimiranjem parametara ASE ekstrakcije poput statičkog vremena i broja ciklusa može se minimizirati nepovoljan utjecaj povišene temperature uslijed ekstrakcije, koja bi negativno djelovala na stabilnost fenolnih spojeva (Bursać Kovačević i sur., 2018).

#### **4.6. Određivanje ukupnih hidroksicimetnih kiselina i ukupnih flavonola**

Rezultati određivanja ukupnih hidroksicimetnih kiselina prikazani su na Slici 18. U uzorcima hrvatskih smokava (1 do 4) udio ukupnih hidroksicimetnih kiselina (HCK) određen je u rasponu od 6,52 do 18,51 mg CHAE 100 g<sup>-1</sup>. U turskim smokvama te vrijednosti iznose od 8,17 do 23,27 mg CHAE 100 g<sup>-1</sup>. Usporedbom prosječne vrijednosti udjela HCK, može se zaključiti da uzorci turskih smokava imaju više udjele (14,32±7,10 mg CHAE 100 g<sup>-1</sup>) u odnosu na hrvatske (11,69±5,14 mg CHAE 100 g<sup>-1</sup>), te je i najveći udio određen u uzorku turske smokve broj 7 (23,27±0,02 mg CHAE 100 g<sup>-1</sup>), a najmanji udio u hrvatskoj smokvi broj 3 (6,52±1,7 mg CHAE 100 g<sup>-1</sup>).



**Slika 18.** Udjeli ukupnih hidroksicimetnih kiselina u uzorcima suhих smokava

U portugalskim sortama smokava (*Pingo del Mel* i *Branca Tradicional*) određivani su polifenoli, antioksidacijska i antimikrobna aktivnost u kori, pulpi i lišću (Oliveria i sur., 2009). Plodovi smokve prokuhani su u kipućoj vodi 15 min te su dobiveni vodeni ekstrakti liofilizirani. Liofilizirani ekstrakti smokve otopljeni su potom u vodenoj otopini metanola (uz postupno povećanje v/v metanola) i analizirani na HPLC-DAD uređaju, a udjeli HCK su izraženi kao ekvivalenti 5-*O*-kafeoilkina kiselina. Rezultati pokazuju kako su najveći udjeli HCK određeni u lišću, zatim u kori te najmanji u pulpi voća. U kori sorte *Pingo del Mel* 3-*O*-kafeoilkina kiselina nalazi se u udjelu od 0,32 mg 100 g<sup>-1</sup>, dok u lišću i pulpi nije pronađena. U istoj sorti, 5-*O*-kafeoilkina kiselina nalazi se u najvećem udjelu u lišću (115,8 mg 100 g<sup>-1</sup>), zatim u kori (4,38 mg 100 g<sup>-1</sup>), dok je najmanje ima u pulpi (3,29 mg 100 g<sup>-1</sup>). U sorti *Branca Tradicional* identificirana je samo 5-*O*-kafeoilkina kiselina najvećeg udjela u lišću (47,4 mg 100 g<sup>-1</sup>), zatim kori (0,83 mg 100 g<sup>-1</sup>) i pulpi (0,28 mg 100 g<sup>-1</sup>). Navedeni rezultati pokazuju najviše koncentracije HCK u lišću i kori plodova u obje sorte. Navedeni rezultati mogu se pripisati metaboličkim reakcijama kojima nastaju fenolni spojevi kao posljedica vanjskih uvjeta, a lišće i kora su izloženiji takvom djelovanju od pulpe pa su posljedično tome utvrđene više koncentracije.

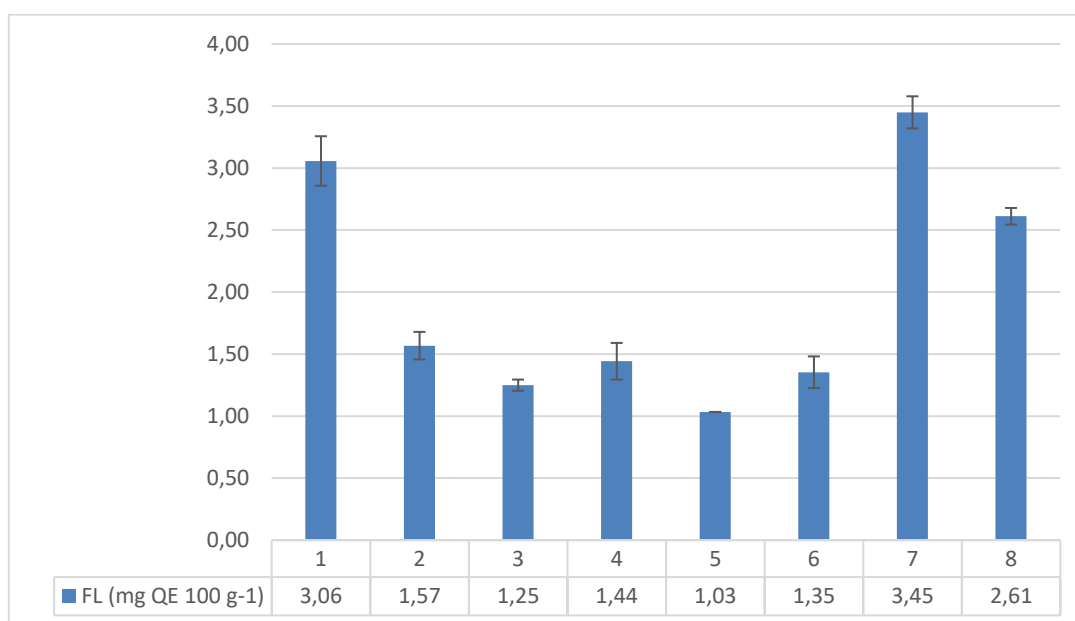
U 5 različitih sorata smokava, porijeklom iz Tunisa, (*Bouhouli*, *Zidi*, *Thgagli*, *Bidhi* i *Khedri*) analizirani su fenolni spojevi, šećeri i organske kiseline. Uzorci su ekstrahirani metanolom s 1 % octene kiseline (v/v) u ultrazvučnoj kupelji kroz 15 minuta. Nakon



ekstrakcije, dobiveni ekstrakti analizirani su HPLC-DAD metodom. Udio HCK je prikazan preko ekvivalenata 5-kafeoilkina kiseline, a rezultati pokazuju kako je ona prisutna samo u *Bidhi* smokvi u niskim udjelima ( $0,6 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ ). Visoki udjeli HCK tipični su za bobičasto voće, dok se u voćnim vrstama, kao što je smokva, nalaze u nižim koncentracijama (Trad i sur., 2014).

Ahmad i sur. (2016) su proveli istraživanje slobodnih i konjugiranih fenolnih spojeva na različitim biljnim vrstama porijeklom iz Pakistana (masline, smokve i žižule). Suhi plodovi usitnjeni su s destiliranom vodom te filtrirani. Dobiveni filtrat pomiješan je s 1 M HCl, etil acetatom i bezvodnim  $\text{MgSO}_4$  te potpuno osušeni dušikom. Dobiveni prah otopljen je u metanolu te analiziran GC-MS metodom. Rezultati ovog istraživanja pokazuju kako je glavna fenolna kiselina utvrđena u smokvi *trans*-cimetna kiselina ( $1,17 \text{ mg kg}^{-1}$ ) uz koju su još identificirane i kvantificirane vanilinska ( $0,67 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i kafeinska ( $0,33 \text{ mg kg}^{-1}$ ) kiselina.

U smokvama su također identificirani i spojevi iz skupine flavonola, a rezultati određivanja udjela ukupnih flavonola u svim ispitivanim uzorcima prikazani su na Slici 19. Udio ukupnih flavonola (FL) u hrvatskim smokvama iznosio je od 1,25 do 3,06 mg QE  $100 \text{ g}^{-1}$ , a u turskim smokvama od 1,03 do 3,45 mg QE  $100 \text{ g}^{-1}$ . Prosječna vrijednost FL u hrvatskim smokvama iznosila je  $1,83 \pm 0,10 \text{ mg QE } 100 \text{ g}^{-1}$ , a u turskim  $2,11 \pm 0,12 \text{ mg QE } 100 \text{ g}^{-1}$ .



**Slika 19.** Udjeli ukupnih flavonola u uzorcima suhih smokava

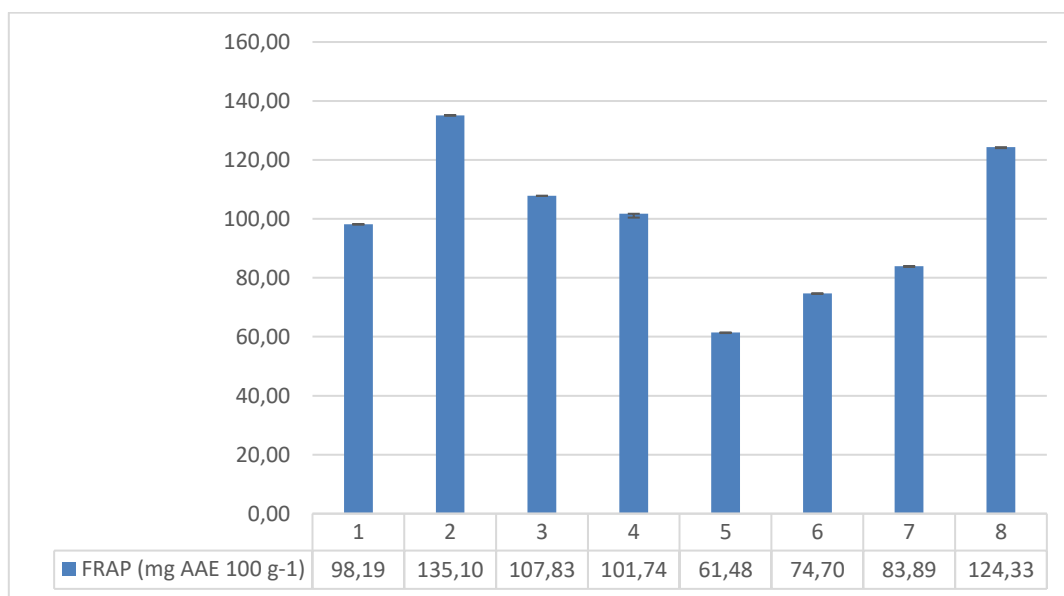
U radu Vallejo i sur. (2012) uspoređeni su udjeli fenolnih spojeva u 18 sorata svježih smokava porijeklom iz Španjolske, a rezultate su prikazali kao udjele u pojedinim dijelovima ploda te u cijelom plodu smokve. Autori također provode istraživanje na 3 uzorka suhих smokava (nepoznata turska i španjolska sporta te sorta *Cuello Dama*) koje uspoređuju sa svježim smokvama. Prije pripreme ekstrakata za analizu, autori su uzorke smokava liofilizirali. Ekstrakcija je provedena uz smjesu otapala (acetone : voda : mravlja kiselina; 80: 19,5 : 0,5; v/v/v) nakon čega su uzorci centrifugirani, a dobiveni supernatant se koncentrirao pomoću vakuuma. Udjeli pojedinih fenolnih spojeva određivani su i kvantificirani HPLC-om. Rezultati su prikazani kao udjeli FL u kori i pulpi svježih te udio u cijelom plodu suhих smokava. Od identificiranih i kvantificiranih FL u kori svježih smokava, kvercetin-rutinozid je određen u najvećem udjelu (15,8 mg QE 100 g<sup>-1</sup>, sorta *Tiberio*). Udio FL u kori kretao se u rasponu od 2,9 do 15,8 mg 100 g<sup>-1</sup>, pri čemu je u sorti *Tiberio* određen najveći, a u sorti *Tio Antonio* najmanji udio FL. U plodu svježih smokava, udio FL iznosio je od 0,5 do 2,0 mg QE/100 g. U suhim smokvama taj udio iznosi 10,2 do 13,0 mg QE 100 g<sup>-1</sup>, što pokazuje kako se udio FL ne smanjuje procesom sušenja. Autori takve rezultate pripisuju doprinosu suhe kore na sušenim smokvama. Također, kao i za ostale fenolne spojeve, veći udio FL pronađen je u sortama smokve tamnije boje kore te općenito u vanjskim dijelovima ploda.

U radu Del Caro i Piga (2008) uspoređeni su fenolni spojevi u različitim svježim smokvama talijanskih sorata *Mattalona* (crna kora) i *San Pietro* (zelena kora). Ekstrakti su pripremljeni uz 80 % etanola (v/v), a dobiveni ekstrakti su centrifugirani te upareni uz pomoć vakuuma (5 min, T<35 °C). Daljnje određivanje i kvantifikacija provedena je na HPLC-DAD uređaju. Udio FL određen u sorti *Mattalona* iznosio je 1,45 mg QE 100 g<sup>-1</sup>, a u sorti *San Pietro* 0,67 mg QE 100 g<sup>-1</sup>, što je bio i očekivan rezultat s obzirom na razlike u obojenosti samih plodova. Od pojedinačnih FL, najveći udio odnosi se na rutin, koji je u sorti *Mattalona* određen u udjelu 1,07 mg QE 100 g<sup>-1</sup>, a u sorti *San Pietro* 0,52 mg QE 100 g<sup>-1</sup>. Analizom pulpe ovih uzoraka smokava, rezultati pokazuju da FL u pulpi nisu pronađeni. Također, autori su odredili HCK, koja je u sorti *Mattalona* iznosila 1,54 mg QE 100 g<sup>-1</sup>, a u sorti *San Pietro* 0,85 mg QE 100 g<sup>-1</sup>. Dobiveni rezultati udjela FL u našem radu značajno su viši od rezultata u ovom radu.

#### **4.7. Određivanje antioksidacijskog kapaciteta FRAP metodom**

Rezultati određivanja antioksidacijskog kapaciteta FRAP metodom prikazani su na Slici 20. Antioksidacijski kapacitet (AOK) hrvatskih smokava (1 do 4) određen je u vrijednostima od 98,19 do 135,83 mg AAE 100 g<sup>-1</sup>, a u turskim smokvama (1 do 5) od 61,48 do 124,33 mg

AAE  $100\text{ g}^{-1}$ . Promatra li se prosječna vrijednost AOK između hrvatskih i turskih smokava, vidljivo je da su uzorci hrvatskih smokava imali za 22,23 % određene više vrijednosti AOK ( $110,71 \pm 0,64\text{ mg AAE } 100\text{ g}^{-1}$  vs.  $86,10 \pm 0,12\text{ mg AAE } 100\text{ g}^{-1}$ ). Uzorak s najvećim utvrđenim AOK je uzorak 2 ( $135,10 \pm 0,0\text{ mg AAE}/100\text{ g}$ ), dok je u uzorku smokve 5 utvrđen najmanji AOK ( $61,48 \pm 0,22\text{ mg AAE } 100\text{ g}^{-1}$ ).



**Slika 20.** Antioksidacijski kapacitet određen FRAP metodom u uzorcima suhih smokava

U radu Kamilough i sur. (2013) uspoređeni su polifenolni sastavi i antioksidacijski kapacitet svježih i suhih smokava različitih sorata sa žutom (*Sarliop*) i ljubičastom korom (*Bursa siyahi*). Također, autori su proveli određivanje AOK primjenom FRAP metode za pojedine dijelove smokve (kora i pulpa). Ekstrakcija je provedena uz 75 % metanol uz dodatak 0,1 % mravlje kiseline (v/v). AOK određen u uzorcima cijelih plodova žutih smokava iznosio je 96 mg Trolox ekvivalent (TE)  $100\text{ g}^{-1}$ , dok je u kori određen u skoro dvostruko većem udjelu ( $167\text{ mg TE } 100\text{ g}^{-1}$ ). U cijelim plodovima smokava s ljubičastom korom, AOK je iznosio 273 mg  $100\text{ g}^{-1}$ , a u kori trostruko više ( $986\text{ mg TE } 100\text{ g}^{-1}$ ). Nakon provedenog postupka sušenja smokava, autori su zaključili da se AOK značajno smanjuje te iznosi svega 39 mg TE  $100\text{ g}^{-1}$  za *Sarilop* te 140 mg TE  $100\text{ g}^{-1}$  za *Bursa siyahi* sortu. Rezultati pokazuju da su više vrijednosti AOK kao i viši udio fenolnih spojeva, također utvrđeni u sortama smokava ljubičaste kore u odnosu na smokve žute kore, pri čemu su viši udjeli utvrđeni u kori ploda u odnosu na pulpu.

Razlog tome je uloga lista i kore u funkciji razvoja biljke u odnosu na pulpu, koja je ranije objašnjena.

Nadalje, Pande i Akoh (2010) su u svom istraživanju utvrdili da se u smeđoj smokvi (*Smeđa turska* smokva) porijeklom iz Turske AOK (FRAP metoda) razlikuje u ovisnosti o polarnosti ekstrakata (hidrofilni vs. lipofilni). Autori su koristili heksan kao ekstrakcijsko otapalo, a nakon provedenog centrifugiranja, dodan je 95 % etanol kako bi razdvojili hidrofilni od lipofilnog sloja. U hidrofilnom sloju AOK je iznosio 54,3 mg TE 100 g<sup>-1</sup> (za cijeli plod) te 105 mg TE 100 g<sup>-1</sup> (za koru), dok su u lipofilnom dijelu ekstrakta određene nešto niže vrijednosti: 18,4 mg TE 100 g<sup>-1</sup> (za cijeli plod) 7,7 mg TE 100 g<sup>-1</sup> (za koru). Ovakvi rezultati pojašnjavaju se boljom topljivošću fenolnih spojeva u pojedinim frakcijama ekstrakta, koji značajno doprinose vrijednostima AOK.

Ghazi i sur. (2012) proučavali su polifenolni sastav i AOK primjenom FRAP metode na dvije sorte smokve porijeklom iz Saudijske Arabije. U navedenom radu ispitivan je utjecaj dvaju otapala: 80 % metanol (v/v) i destilirane vode s ciljem usporedbe utjecaja ekstrakcijskog otapala na učinkovitost ekstrakcije. Uzorak smokve homogeniziran je 2 h s vodom ili 80 % metanolom (v/v) na sobnoj temperaturi. Dobiveni rezultati pokazuju kako je viša vrijednost AOK izmjerena u ekstraktima s metanolom (131,38 mg Fe<sup>2+</sup> 100 g<sup>-1</sup>) u odnosu na ekstrakte s vodom (101,34 mg Fe<sup>2+</sup> 100 g<sup>-1</sup>), stoga je i u ovom istraživanju odabrana vodena otopina metanola kao ekstrakcijsko otapalo. Autori pojašnjavaju da metanol omogućava kompletniju ekstrakciju fenolnih spojeva što značajno utječe na vrijednosti AOK.

Yang i sur. (2017) istraživali su učinkovitost različitih otapala i ekstrakcijskih tehnika (ASE ekstrakcija i ekstrakcija potpomognuta ultrazvukom, UAE) na udio polifenolnih spojeva i AOK (DPPH, ABTS i FRAP metodom) u uzorku duda (*Morus L.*), koji pripada istoj porodici kao i smokva (*Moriceae*). Plod duda sakupljen je na području Kine, a prije provedbe ekstrakcije je liofiliziran. Iz dobivenog praha, ekstrahirani su fenolni spojevi ASE ekstrakcijom uz slijedeće ekstrakcijske parametre: 2 statička ciklusa, statičko vrijeme 5 min, temperatura 100 °C te otapala voda, metanol, 50 % metanol (v/v), metanol /octena kiselina (99,5/0,5, v/v) i aceton. Parametri UAE su: frekvencija 80 kHz, temperatura 80 °C, vrijeme 20 min uz otapala: metanol, voda, octena kiselina (50/ 49,5/0,5 v/v/v) i aceton, voda, octena kiselina (50/49,5/0,5 v/v/v). Kvantitativno određivanje ukupnih i pojedinačnih fenolnih spojeva provedeno je na ekstraktima dobivenim ASE metodom. Ukupni rezultati usporedbe svih korištenih otapala za ekstrakciju, pokazuju kako je organsko otapalo ili vodena otopina organskog otapala značajno bolje

učinkovitosti od primjene same vode kao otapala. Rutin je identificiran kao fenolni spoj najviše koncentracije u dudu, pri čemu je za njegovu ekstrakciju najbolje otapalo metanol s kojim je dobiveni udio rutina dvostruko viši u odnosu na aceton te 600 puta viši kod primjene vode kao otapala. U usporedbi ASE i UAE ekstrakcija, autori iznose da je ASE tehnika učinkovitija jer ne dovodi do degradacije fenolnih spojeva. Rezultati AOK pokazuju kako je viša vrijednost izmjerena u ekstraktima u kojima su kao otapala korištena smjesa vode-organske baze-kiseline za razliku od drugih primijenjenih otapala gdje su utvrđene niže vrijednosti. Nadalje, izneseni su rezultati usporedbi UAE i ASE tehnike gdje je vidljivo kako su ekstrakti dobiveni ASE tehnikom pokazali viši AOK za približno 6,75 % u usporedbi s UAE ekstraktima. Autori kao mogući razlog navode prednosti ASE ekstrakcije, kao potpuno automatizirane tehnologije, koja minimizira utjecaj svjetla na osjetljive kemijske strukture kao što su polifenolni spojevi.

## 5. ZAKLJUČCI

Nakon provedenog istraživanja i obrade dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

1. Prosječna suha tvar turskih smokava (80,9 %) viša je u odnosu na uzorke hrvatskih smokava (73,45 %).
2. Tvrdća uzoraka turskih smokava prosječno je viša (12,42 N) od uzoraka hrvatskih smokava (9,51 N). Razlika u prosječnoj elastičnosti hrvatskih (10,32 mm) i turskih (9,66 mm) uzoraka nije značajna. Evidentne su razlike u čvrstoći između turskih i hrvatskih uzoraka pri čemu turske smokve imaju za 24 % veću prosječnu čvrstoću u usporedbi s hrvatskim smokvama (0,99 vs. 0,76 N mm<sup>-2</sup>).
3. Rezultati senzorskog ocjenjivanja metodom Kvantitativne deskriptivne analize (QDA) pokazuju da su uzorci hrvatskih smokava bili ocijenjeni višim ocjenama za poželjna senzorska svojstva poput harmoničnosti, slatkoće te mirisa i arome na smokvu u usporedbi s turskim smokvama.
4. U uzorcima turskih smokava određeni su viši udjeli: ukupnih fenola (90,72 vs. 75,39 mg GAE 100 g<sup>-1</sup>), ukupnih flavonoida (5,75 vs. 4,71 mg QE 100 g<sup>-1</sup>), ukupnih hidroksicimetnih kiselina (14,32 vs. 11,69 mg CHAE 100 g<sup>-1</sup>) i ukupnih flavanola (2,11 vs. 1,83 ± 0,10 mg QE 100 g<sup>-1</sup>) u usporedbi s uzorcima porijeklom iz Hrvatske.
5. Rezultati određivanja antioksidacijskog kapaciteta pokazuju kako hrvatske smokve imaju prosječno za 22,23 % više vrijednosti u odnosu na uzorke turskih smokava.
6. Prema navedenim zaključcima utvrđena su odstupanja u sadržaju polifenola, teksturnih i senzorskih svojstava u uzorcima domaćih i uvoznih smokava, vjerojatno zbog razlika u sortimentu, načinu sušenja te uvjetima skladištenja.

## 6. LITERATURA

Agrawal, A. A. Konno, K. (2009) Latex: a model for understanding mechanisms, ecology, and evolution of plant defense against herbivory. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* **40**, 311-331.

Ahmad, N., Zuo, Y., Lu, X., Anwar, F., Hameed, S. (2016) Characterization of free and conjugated phenolic compounds in fruits of selected wild plants. *Food chem.* **190**, 80-89.

Aljane, F., Toumi, I., Ferchichi, A. (2007) HPLC determination of sugars and atomic absorption analysis of mineral salts in fresh figs of Tunisian cultivars. *Afr. J. Biotechnol.* **6**, 599–602.

Artes, F., Villaescusa, R., Tudela, J. A. (2000) Modified atmosphere packaging of pomegranate. *J. Food Sci.* **65**, 1112–1116.,

Azwanida, N. N. (2015) A review on the extraction methods use in medicinal plants, principle, strength and limitation. *Med Aromat Plants.* **196**, 2167-0412.

Barbosa-Canovas, G. V., Vega-Mercado, H. (1996) Other methods of dehydration of foods and packaging aspects. U: Dehydration of Foods (Barbosa-Canovas, G., V., Vega-Mercado, H., ured.), Chapman & Hall, New York, str. 289–320.

Barolo, M. I., Mostacero, N. R., López, S. N. (2014) *Ficus carica L. (Moraceae)*: an ancient source of food and health. *Food chem.* **164**, 119-127.

Bey, M. B., Louaileche, H., Zemouri, S. (2013) Optimization of phenolic compound recovery and antioxidant activity of light and dark dried fig (*Ficus carica L.*) varieties. *Food Sci. Biotechnol.* **22**, 1613–1619.

Bursać Kovačević B., Barba, F. J., Granato, D., Galanakis, C. M., Herceg, Z., Dragović-Uzelac, V., Putnik, P. (2018) Pressurized hot water extraction (PHWE) for the green recovery of bioactive compounds and steviol glycosides from *Stevia rebaudiana* Bertoni leaves. *Food chem.* **254**, 150-157.

Bursać Kovačević, D., Vahčić, N., Levaj, B., Dragović-Uzelac, V. (2008). The effect of cultivar and cultivation on sensory profiles of fresh strawberries and their purées. *Flavour Frag. J.* **23**, 323-332.

- Bursać, D., Vahčić, N., Levaj, B., Dragović-Uzelac, V., Biško, A. (2007) The influence of cultivar on sensory profiles of fresh and processed strawberry fruits grown in Croatia. *Flavour Frag. J.* **22**, 512-520.
- Caliskan, O., Polat, A. A. (2008) Fruit characteristics of fig cultivars and genotypes grown in Turkey. *Sci. Hortic.* **115**, 360–367.
- Caliskan, O., Polat, A. A. (2011) Phytochemical and antioxidant properties of selected fig (*Ficus carica* L.) accessions from the eastern Mediterranean region of Turkey. *Sci. Horticul.* **128**, 473–478.
- Chang, C. C., Yang, M. H., Wen, H. M., Chern, J. C. (2002) Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods. *J. Food Drug Anal.* **10**, 178-182.
- Chawla, A., Kaur, R., Sharma, A. K. (2012) *Ficus carica* Linn.: a review on its pharmacognostic, phytochemical and pharmacological aspects. *Int. J. Pharm. Phytopharm. Res.* **1**, 215–232.
- Chimi, H., Ouaouich, A., Semmar, M., Tayebi, S. (2008) Industrial processing of figs by solar drying in Morocco. *Acta Hortic.* **798**, 331–334.
- Cory, H., Passarelli, S., Szeto, J., Tamez, M., Mattei, J. (2018) The role of polyphenols in human health and food systems: A Mini-Review. *Front. nutr.* **5**.
- Debib, A., Tir-Touil, A., Mothana, R. A., Meddah, B., Sonnet, P. (2014) Phenolic Content, Antioxidant and Antimicrobial Activities of Two Fruit Varieties of Algerian *Ficus carica* L. *J. Food Biochem.* **38(2)**, 207-215.
- Del Caro, A., Piga, A. (2008) Polyphenol composition of peel and pulp of two Italian fresh fig fruits cultivars (*Ficus carica* L.). *Eur. Food Res. Technol.* **226**, 715–719.
- Desai, U. T., Kotecha, P. M. (1995) Fig. *Handbook of fruit science and technology.* 423-434.
- Devic, E., Guyot, S., Daudin, J. D., Bonazzi, C. (2010) Kinetics of polyphenol losses during soaking and drying of cider apples. *Food Bioproc. Tech.* **3**, 867–877.



Di Sanzo, R., Carabetta, S., Campone, L., Bonavita, S., Iaria, D., Fuda, S., Rastelli, L., Russo, M. (2018) Assessment of mycotoxins co-occurrence in Italian dried figs and in dried figs-based products. *J. Food Saf.* **38(6)**, 12536.

Dionex ASE 350 Accelerated Solvent Extractor Operator's Manual (2011). *Thermo Scientific*.

Duenas, M., Perez-Alonso, J. J., Santos-Buelga, C., Escribano-Bailon, T. (2008) Anthocyanin composition in fig (*Ficus carica* L.). *J. Food Compos. Ana.* **21**, 107–115.

Eberhardt M. V., Lee C. Y., Liu R. H. (2000) Antioxidant activity of fresh apple. *Nature*. **405**, 903-904.

Englund, P. T., King, T. P., Craig, L. C., Walti, A. N. D. A. (1968) Ficin. I. Its isolation and characterization. *Biochemistry*. **7**, 163-175.

Ercisli, S., Tosun, M., Karlidag, H., Dzubur, A., Hadziabulic, S., Aliman, Y. (2012) Color and antioxidant characteristics of some fresh fig (*Ficus carica* L.) genotypes from Northeastern Turkey. *Plant Foods Hum.Nutr.* **67(3)**, 271-276.

FAOSTAT (2019) Commodities by country FAOSTAT-Food and Agriculture Organization Statistical Database, < <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>. Pristupljeno 12. ožujka 2019.

Fegredo, J. A., Wong, M. C. Y., Wiseman, H., Preedy, V. R. (2012) Manual and Robotic a Methods for Measuring the Total Antioxidant Capacity of Beers. U: Beer in Health and Disease Prevention (Preedy V. R., ured.) Academic Press Preedy, San Diego, str. 991-1002.

Freiman, Z. E., Rodov, V., Yablovitz, Z., Horev, B., Flaishman, M. A. (2012) Preharvest application of 1-methylcyclopropene inhibits ripening and improves keeping quality of 'Brown Turkey' figs (*Ficus carica* L.). *Sci. Hortic.* **138**, 266-272.

Fujiki, H., Sueoka, E., Watanabe, T., Suganuma, M. (2015) Primary cancer prevention by green tea, and tertiary cancer prevention by the combination of green tea catechins and anticancer compounds. *J. Cancer prev.* **20**, 1-4.

Galić, A., Pliestić, S., Dobričević, N., Voća, S., Žlabur, J. Š., Martinec, J. (2012) Konvektivno sušenje ploda smokve (*Ficus carica* L.) sorte *Zamorčica* u elementarnom

(tankom) sloju. 47<sup>th</sup> Croatian and 7<sup>th</sup> International Symposium on Agriculture, Opatija, str. 838.

Ghazi, F., Rahmat, A., Yassin, Z., Ramli, N. S., Buslima, N. A. (2012) Determination of total polyphenols and nutritional composition of two different types of *Ficus carica* leaves cultivated in Saudi Arabia. *Pak. J. Nutr.* **11**, 1061.

Haug, M. T., King, E. S., Heymann, H., Crisosto, C. H. (2013) Sensory profiles for dried fig (*Ficus carica* L.) cultivars commercially grown and processed in California. *J. food sci.* **78**, 1273-S1281.

Howard, L. R., Clark, J. R., Brownmiller, C. (2003) Antioxidant capacity and phenolic content in blueberries as affected by genotype and growing season. *J. Sci. Food Agric.* **83**, 1238-1247.

Jayaraman, K. S., Das Gupta, D. K. (2006) Drying of fruits and vegetables. U: Handbook of Industrial Drying, 3. izd. (Mujumdar, A., S., ured.), CRC Press, Taylor & Francis Group, Florida, str. 605–634.

Jenkins, D. J., Kendall, C. W., Axelsen, M., Augustin, L. S., Vuksan, V. (2000) Viscous and nonviscous fibres, nonabsorbable and low glycaemic index carbohydrates, blood lipids and coronary heart disease. *Curr. Opin.Lipidol.* **11**, 49-56.

Jeong M. R., Kim H. Y., Cha J. D. (2009) Antimicrobial activity of methanol extract from *Ficus carica* leaves against oral bacteria. *J. Bacteriol. Virol.* **39(2)**, 97–102.

Jeong, W. S., Lachance, P. A. (2001) Phytosterols and fatty acids in fig (*Ficus carica* var. *Mission*) fruit and tree components. *J. Food Sci.* **66**, 278-281.

Joseph, B., Raj, S. J. (2011) Pharmacognostic and phytochemical properties of *Ficus carica* Linn—An overview. *Int. J.Pharmtech Res.* **3(1)**, 8-12.

Kamiloglu, S., Capanoglu, E. (2013) Polyphenol content in figs (*Ficus carica* L.): Effect of sun-drying. *Int. J. of food prop.* **18(3)**, 521-535.

Kim, J. S., Kim, Y. O., Ryu, H. J., Kwak, Y. S., Lee, J. Y., Kang, H. (2003) Isolation of stress-related genes of rubber particles and latex in fig tree (*Ficus carica*) and their expressions by abiotic stress or plant hormone treatments. *Plant Cell Physiol.* **44(4)**, 412-414.

- Kim, Y. S., Park, S. J., Lee, E. J., Cerbo, R. M., Lee, S. M., Ryu, C. H. (2008) Antibacterial compounds from rose bengal-sensitized photooxidation of  $\beta$ -caryophyllene. *J. Food Sci.* **73**, 540–545.
- Lansky, E. P., Paavilainen, H. M., Pawlus, A. D., Newman, R. A. (2008) *Ficus spp.*(fig): Ethno botany and potential as anticancer and anti-inflammatory agents. *J.Ethnopharmacol.* **119**, 195–213.
- Lazreg-Aref, H., Mars, M., Fekih, A., Aouni, M., Said, K. (2012) Chemical composition and antibacterial activity of a hexane extract of *Tunisian capri* fig latex from the unripe fruit of *Ficus carica*. *Pharmaceutical Biol.* **50**, 407–412.
- Lee, H. Y., Kim, J. H., Jeung, H. W., Lee, C. U., Kim, D. S., Li, B., Lee, G. H., Sung, M. S., Ha, K. C., Back, H. I., Kim, S. Y., Oh, M. Y., Kim, M. G., Jeon, Kim, S. Y., Jeon, J. Y., Im, Y. J., Hwang, H. M., So, B. Y., Shin, S. Y., Yoo, W. H., Kim R. H., Chae H. Y., Chae S. W. (2012) Effects of *Ficus carica* paste on loperamide-induced constipation in rats. *Food Chem. Toxicol.* **50**, 895-902.
- Levaj, B., Bunić, N., Dragović-Uzelac, V., Kovačević, D. B. (2010) Gel strength and sensory attributes of fig (*Ficus carica*) jams and preserves as influenced by ripeness. *J. Food Sci.* **75(2)**, 120-S124.
- Lovrić, T., Piližota, V. (1994) Konzerviranje voća u domaćinstvu. U: Konzerviranje i prerada voća i povrća (Maceljski, M., ured.), Globus, Zagreb, str. 205-210.
- Liener, I. E., Friedenson, B. (1970) Ficin. U: Methods in enzymology, (Academic Press, izd.), str. 261-273.
- Loizzo, M. R., Bonesi, M., Pugliese, A., Menichini, F., Tundis, R. (2014) Chemical composition and bioactivity of dried fruits and honey of *Ficus carica* cultivars *Dottato*, *San Francesco* and *Citrullara*. *J. Sci. Food Agric.* **94(11)**, 2179-2186.
- Maarten van Oort (2002) Enzymes in food technology-introduction. U: Enzymes in food technology, (Whitehurst, R. J., Law, B. A., ured.) Sheffield, Sheffield Academic Press, izd., str. 1-16.

- Mahmoudi, S., Khali, M., Benkhaled, A., Benamirouche, K., Baiti, I. (2016) Phenolic and flavonoid contents, antioxidant and antimicrobial activities of leaf extracts from ten Algerian *Ficus carica* L. varieties. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* **6(3)**, 239-245.
- Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C., Jiménez, L. (2004) Polyphenols: food sources and bioavailability. *Am. J. clin. Nutr.* **79**, 727-747.
- Mathooko F. M, Sotokawa T, Kubo Y, Inaba A., Nakamura R. (1993) Retention of freshness in fig fruit by CO<sub>2</sub>-enriched atmosphere treatment of modified atmosphere packaging under ambient temperature. *J. J. pn. Soc. Hort. Sci.* **62**, 661–667.
- Mawa, S., Husain, K., Jantan, I. (2013) *Ficus carica* L.(*Moraceae*): phytochemistry, traditional uses and biological activities. *Evid.-Based Complementary Altern. Med.* **2013**, 8.
- Mikulic-Petkovsek, M., Schmitzer, V., Slatnar, A., Weber, N., Veberic, R., Stampar, F., Munda, A., Koron, D. (2013) Alteration of the content of primary and secondary metabolites in strawberry fruit by *Colletotrichum nymphaeae* infection. *J. Agricul. Food Chem.* **61**, 5987–5995.
- Murtić, S., Čivić, H., Huseinbegović, N., Kolečka, I., Muminović, Š., Ašimović, Z. (2014) Antioksidacijski kapacitet i sadržaj ukupnih fenola u ekstraktima lišća nekih vrsta ljekovitog bilja. Works of the Faculty of Agricultural and Food Sciences, University of Sarajevo, Vol. LIX, No. 64/2, 7-15.
- Oliveira, A. P., Baptista, P., Andrade, P. B., Martins, F., Pereira, J. A., Silva, B. M., Valentao, P. (2012) Characterization of *Ficus carica* L. cultivars by DNA and secondary metabolite analysis: is genetic diversity reflected in the chemical composition? *Food Res. Int.* **49**, 710–719.
- Oliveira, A. P., Silva, L. R., Andrade, P. B., Valentão, P., Silva, B. M., Gonçalves, R. F., Pereira, J. A., de Pinho, P. G. (2010) Further insight into the latex metabolite profile of *Ficus carica*. *J. Agric. Food Chem.* **58**, 10855–10863.
- Oliveira, A. P., Valentão, P., Pereira, J. A., Silva, B. M., Tavares, F., Andrade, P. B. (2009) *Ficus carica* L.: Metabolic and biological screening. *Food Chem. Toxicol.* **47**, 2841-2846.

- Ouchemoukh, S., Hachoud, S., Boudraham, H., Mokrani, A., Louaileche, H. (2012) Antioxidant activities of some dried fruits consumed in Algeria. *Food Sci. Technol.* **49**, 329–332.
- Pande, G., Akoh, C. C. (2010) Organic acids, antioxidant capacity, phenolic content and lipid characterization of Georgia-grown underutilized fruit crops. *Food Chem.* **120**, 1067-1075.
- Pereira, C., López Corrales, M., Martín, A., Villalobos, M. D. C., Córdoba, M. D. G., Serradilla, M. J. (2017) Physicochemical and nutritional characterization of brebas for fresh consumption from nine fig varieties (*Ficus carica L.*) grown in Extremadura (Spain). *J. Food Qual.* **2017**, 1-12.
- Petrić, J., Šarkanj, B., Mujić, I., Mujić, A., Sulyok, M., Krska, R., Jokić, S. (2018) Effect of pretreatments on mycotoxin profiles and levels in dried figs. *Arh. Rada Hig. Toksikol.* **69(4)**, 328-333.
- Piga, A., Pinna, I., Kamer, B. O., Agabbio, M., Aksoy, U. (2004) Hot air dehydration of figs (*Ficus carica L.*): drying kinetics and quality loss. *Int. J. Food Sci. Tech.* **39**, 793-799.
- Pinelo, M., Del Fabbro, P., Manzocco, L., Nunez, M. J., Nicoli, M. C. (2005) Optimization of continuous phenol extraction from *Vitis vinifera* byproducts. *Food Chem.* **92**, 109-117.
- Pravilnik o metodama uzimanja uzoraka te obavljanja kemijskih i fizikalnih analiza radi kontrole kvalitete proizvoda od voća i povrća (1983) *Službeni list SFRJ* **29**, (preuzeto u *Narodne novine* **53**), Zagreb.
- Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (2013) *Narodne novine* **146**, Zagreb.
- Prgomet, Ž. (2014) Uzgoj smokava. *Poljoprivredni glasnik.* **3**, 40-47.
- Putnik, P., Barba, F. J., Španić, I., Zorić, Z., Dragović-Uzelac, V., Kovačević, D. B. (2017) Green extraction approach for the recovery of polyphenols from Croatian olive leaves (*Olea europea*). *Food Bioprod. Process.* **106**, 19-28.
- Putnik, P., Bursać Kovačević, D., Herceg, K., Levaj, B. (2017) Influence of cultivar, anti-browning solutions, packaging gasses, and advanced technology on browning in fresh-cut apples during storage. *J. Food Proc. Eng.* **40(2)**, 12400.

Rewell, J. (2008) Sensory Profile and Consumer Acceptability of Sweet Cherries. MR Thesis, School of Bioscience, University of Nottingham, Liecestershire, UK.

Ryall A., Land Pentzer W. T. (1982) Fruits and tree nuts, in Handling, Transportation and Storage of Fruits and Vegetables. (Rayall A., V., ured.) 2. izd., 2, Westport, CT, str. 610.

Saoudi, M., El Feki, A. (2012) Protective role of *Ficus carica* stem extract against hepatic oxidative damage induced by methanol in male Wistar rats. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine,

Sen, F., Meyvaci, K. B., Aksoy, U., Emekçi, M., FeriZli, A. G. (2009) Effects of the post-harvest application of methyl bromide alternatives on storage pests and quality of dried fig. *Turk. J. Agric.For.* **33(4)**, 403-412.

Shortle, E., O'Grady, M. N., Gilroy, D., Furey, A., Quinn, N., Kerry, J. P. (2014) Influence of extraction technique on the anti-oxidative potential of hawthorn (*Crataegus monogyna*) extracts in bovine muscle homogenates. *Meat Sci.* **98**, 828-834.

Slatnar, A., Klancar, U., Stampar, F., Veberic, R. (2011) Effect of drying of figs (*Ficus carica L.*) on the contents of sugars, organic acids, and phenolic compounds. *J. Agricul. Food Chem.* **59**, 11696–11702.

Solomon, A., Golubowicz, S., Yablowicz, Z., Grossman, S., Bergman, M., Gottlieb, E., Altman, A., Kerem, Z., Flaishman, M. A. (2006) Antioxidant activities and anthocyanin content of fresh fruits of common fig (*Ficus carica L.*). *J. Agric.Food Chem.* **54**, 7717–7723.

Soni, N., Mehta, S., Satpathy, G., Gupta, R. K. (2014) Estimation of nutritional, phytochemical, antioxidant and antibacterial activity of dried fig (*Ficus carica*). *J. Pharmacogn. Phytochem.* **3 (2)**, 158-165.

Su, Q., Rowley, K. G., Itsiopoulos, C., O'Dea, K. (2002) Identification and quantitation of major carotenoids in selected components of the Mediterranean diet: green leafy vegetables, figs and olive oil. *Eur. J. Clin. Nutr.* **56**, 1149–1154.

Sugiyama, N., Roemer, K., Bunenmann, G. (1991) Sugar patterns of exotic fruits from the Hanover market. *Germany Gartenbauwissenschaft.* **56**, 126.

- Tanwar, B., Andallu, B., Modgil, R. (2014) Influence of processing on physicochemical, nutritional and phytochemical composition of *Ficus carica L.* (fig) products. *Asian J. Dairy. Foods Res.* **33(1)**, 37-43.
- Trad, M., Le Bourvellec, C., Gaaliche, B., Renard, C. M., Mars, M. (2014) Nutritional compounds in figs from the southern Mediterranean region. *Int. J. food prop.* **17**, 491-499.
- Upadhyay, B., Roy, S., Kumar, A. (2007) Traditional uses of medicinal plants among the rural communities of Churu district in the Thar Desert, India. *J. Ethnopharmacol.* **113(3)**, 387-399.
- Vahčić, N., Hruškar, M., Marković, K. (2000) Metoda kvantitativne deskriptivne analize u senzorskoj procjeni jogurta. *Mljekarstvo: časopis za unaprjeđenje proizvodnje i prerade mlijeka.* **50(4)**, 279-296.
- Vallejo, F., Marín, J. G., Tomás-Barberán, F. (2012) A phenolic compound content of fresh and dried figs (*Ficus carica L.*). *Food Chem.* **130**, 485–492.
- Veberic, R., Mikulic-Petkovsek, M. (2016) Phytochemical composition of common fig (*Ficus carica L.*) cultivars. U: *Nutritional Composition of Fruit Cultivars*, Academia press, Ljubljana, str. 235-255.
- Veberic, R., Colaric, M., Stampar, F. (2008) Phenolic acids and flavonoids of fig fruit (*Ficus carica L.*) in the northern Mediterranean region. *Food Chem.* **106**, 153-157.
- Veberic, R., Schmitzer, V., Petkovsek, M. M., Stampar, F. (2010) Impact of shelf life on content of primary and secondary metabolites in apple (*Malus domestica Borkh.*). *J. Food Sci.* **75**, 461–468
- Vego, D., Knezović, Z. (2004) Zasupljenost smokvine osice *Blastophaga psenes* u proljetnoj cvatnji istraživanih tipova divlje smokve (*Ficus carica L. var. Caprificus*). *Pomologia Croatica*, **10**, 25-34.
- Vego, D., Ostojić, I., Rotim, N. (2008) Smokva, Sveučilište, Mostar.
- Villalobos, M. C., Serradilla, M. J., Martín, A., Ruíz-Moyano, S., Casquete, R., Hernández, A., Córdoba, M. G. (2018) Use of efficient drying methods to improve the safety and quality of dried fig. *J. Food Process. Preser.* **43(1)**, e13853.

- Villalobos, M. D. C., Serradilla, M. J., Martín, A., López Corrales, M., Pereira, C., Córdoba, M. D. G. (2016) Preservation of different fig cultivars (*Ficus carica* L.) under modified atmosphere packaging during cold storage. *J. Sci. Food Agric.* **96**, 2103-2115.
- Vinson, J. A., Zubik, L., Bose, P., Samman, N., Proch, J. (2005) Dried fruits: excellent in vitro and in vivo antioxidants. *J. Am. College Nutr.* **24**, 44–50.
- Vrhovnik, I., Bandelj Mavsar, D., Bučar Miklavčič, M., Butinar, B., Jakše, J., Podgornik, M. (2006) Figa: slasten in zdrav sadež, Univerza na Primorskem, Znanstveno-reziskovalno središče, Koper.
- Wojdyło, A., Nowicka, P., Carbonell-Barrachina, Á. A., Hernández, F. (2016) Phenolic compounds, antioxidant and antidiabetic activity of different cultivars of *Ficus carica* L. fruits. *J. Funct. foods.* **25**, 421-432.
- Yang, J., Ou, X., Zhang, X., Zhou, Z., Ma, L. (2017) Effect of different solvents on the measurement of phenolics and the antioxidant activity of mulberry (*Morus atropurpurea* Roxb.) with accelerated solvent extraction. *J. food Sci.* **82**, 605-612.
- Yemis, O., Bakkalbasi, E., Artik, N. (2012) Changes in pigment profile and surface colour of fig (*Ficus carica* L.) during drying. *Int. J. Food Sci. Technol.* **47**, 1710–1719.



## IZJAVA O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Manja Gabrijela Bogović  
Ime i prezime studenta