

Utjecaj načina zamrzavanja i vremena skladištenja na fizikalno-kemijska, testuralna i termofizička svojstva graška

Jurić, Ivona

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:376901>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-06**

REPOZITORIJ

PTFS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Ivona Jurić

**UTJECAJ NAČINA ZAMRZAVANJA I VREMENA SKLADIŠTENJA NA
FIZIKALNO-KEMIJSKA, TEKSTURALNA I TERMOFIZIČKA SVOJSTVA
GRAŠKA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, prosinac, 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

diplomski rad

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za prehrambenu tehnologiju

Katedra za tehnologiju voća i povrća

Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija prerade sirovina biljnog podrijetla II

Tema rada je prihvaćena na X. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2019./2020. održanoj 21. rujna 2020.

Mentor: prof. dr. sc. Nela Nedić Tiban

Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. Ante Lončarić

Utjecaj načina zamrzavanja i vremena skladištenja na fizikalno-kemijska, teksturalna i termofizička svojstva graška

Ivona Jurić, 0113137965

Sažetak:

Poznavanje svojstava hrane nužno je za definiranje parametara procesa zamrzavanja, kao i određivanje uvjeta skladištenja smrznutih proizvoda. U radu je ispitan utjecaj načina zamrzavanja (zamrzavanjem u tekućem dušiku i klasičnom zamrzivaču) na fizikalno-kemijske parametre: suha tvar, pH, udio reducirajućih i ukupnih šećera, askorbinska kiselina, ukupni fenoli, te boju, teksturalna i termofizička svojstva graška različitih kalibara (7-9 mm i >9 mm). Također je ispitan utjecaj blanširanja, kao i promjene tijekom skladištenja smrznutog graška (jedan i šest mjeseci pri temperaturi -18 °C). Najviši sadržaj askorbinske kiseline tijekom i nakon 6 mjeseci skladištenja zabilježen je u uzorcima neblanširanog graška manjeg kalibra. Zamrzavanjem u tekućem dušiku u najvećoj mjeri je očuvana izvorna kvaliteta graška, a najbolje rezultate s obzirom na parametre boje i teksture nakon skladištenja imali su uzorci blanširanog graška. Najveće promjene s obzirom na ispitivane parametre pokazali su uzorci graška zamrznuti u zamrzivaču nakon šest mjeseci skladištenja. Termička analiza uzoraka pokazala je više temperature taljenja (odmrzavanja) u blanširanim uzorcima graška.

Ključne riječi: grašak, zamrzavanje, skladištenje, svojstva

Rad sadrži: 60 stranica
14 slika
8 tablica
0 priloga
55 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

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

1.	prof. dr. sc. Mirela Kopjar	predsjednik
2.	prof. dr. sc. Nela Nedić Tiban	član-mentor
3.	izv. prof. dr. sc. Anita Pichler	član
4.	doc. dr. sc. Ante Lončarić	zamjena člana

Datum obrane: 22. prosinac 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

graduate thesis

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek

Faculty of Food Technology Osijek

Department of Food Tehnologies

Subdepartment of Fruit and Vegetable Technology

Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Food engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Processing technology of raw materials of plant origin II

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. X held on September 21, 2020

Mentor: Nela Nedić Tiban, PhD, prof.

Technical assistance: Ante Lončarić, PhD, assistant prof

Influence of the Freezing Method and Storage Time on Physico-Chemical, Textural and Thermophysical Properties of Peas***Ivona Jurić, student 011317965*****Summary:**

Knowledge of food properties is necessary to define the parameters of the freezing process, as well as to determine the storage conditions of frozen products. This study investigated the influence of freezing methods (freezing in liquid nitrogen and conventional freezer) on physicochemical parameters: dry matter, pH, content of reducing and total sugars, ascorbic acid, total phenols, and colour, textural and thermophysical properties of peas of different caliber (7-9mm and > 9mm). The effect of blanching was also investigated, as well as changes during storage of frozen peas (one and six months at a temperature of -18°C).

The highest content of ascorbic acid during and after six months of storage was recorded in samples of unblanched peas of smaller caliber. Freezing in liquid nitrogen largely preserved the original quality of peas, and the best results considering colour and texture parameters after storage were obtained in samples of blanched peas. The most significant changes with respect to the investigated parameters were shown in peas samples frozen in the freezer after six months of storage. Thermal analysis of the samples showed higher melting (thawing) temperatures in blanched peas samples.

Key words: peas, freezing, storage, properties**Thesis contains:** 60 pages
14 figures
8 tables
0 supplements
55 references**Original in:** Croatian**Defense committee:**

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

Defense date: December 22, 2020**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.**

Veliko hvala mentorici prof. dr. sc. Neli Nedić Tiban na uloženom vremenu i trudu tijekom izrade ovoga rada.

Hvala mojim roditeljima i obitelji koji su mi omogućili školovanje, vjerovali u mene i bili mi podrška svih ovih godina.

Hvala svim prijateljima, kolegama, i zaposlenicima fakulteta koji su mi pomagali i uljepšavali studentske dane.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. METODE KONZERVIRANJA POVRĆA	4
2.2. KONZERVIRANJE ZAMRZAVANJEM	5
2.2.1. Postupci zamrzavanja	8
2.3. PROMJENE TIJEKOM ZAMRZAVANJA I SKLADIŠTENJA SMRZNUTOG POVRĆA	11
2.4. GRAŠAK	13
2.4.1. Kemijski sastav	17
2.4.2. Boja	19
2.4.3. Teksturalna svojstva	22
2.4.4. Termofizička svojstva	23
2.5. KONZERVIRANJE GRAŠKA	24
3. EKSPERIMENTALNI DIO	31
3.1. ZADATAK	32
3.2. MATERIJAL I METODE	32
3.2.1. Materijali	32
3.2.2. Metode	33
4. REZULTATI I RASPRAVA	39
4.1. REZULTATI I RASPRAVA	40
5. ZAKLJUČCI	51
6. LITERATURA	55

Popis oznaka, kratica i simbola

ICF	postupak zamrzavanja (engl. Immersion Chilling and Freezing)
TTT	faktor ovisnosti vremena o temperaturi skladištenja (eng. Time-Temperature Tolerance)
BP	maksimalna sila penetracije (engl. „bioyield point“)
F	čvrstoća (engl. „firmness“)
ΔE	ukupna promjena boje
ΔH	entalpija taljenja (odmrzavanja)
L*a*b*	sustav mjerenja boje
L*C*h°*	sustav mjerenja boje

1. UVOD

Grašak je jedna od najvažnijih povrtnih kultura i jedna od najčešće prerađivanih vrsta povrća. U Europi, grašak je po proizvodnji na drugom mjestu kao najrasprostranjenija mahunarka iza graha, dok je s obzirom na svjetsku proizvodnju treći, poslije soje i graha (Tassoni i sur., 2020.). Grašak je izvor visoko vrijednih bjelančevina i vitamina skupine B. Dobar je izvor vitamina K1 koji aktivira osteokalcin, najvažniju nekolagensku bjelančevinu u kostima, folne kiseline te vitamina B6 koji smanjuju nusproizvode metabolizma, te željeza koji je nužan za normalnu funkciju i stvaranje krvnih stanica.

Grašak se najčešće konzervira sterilizacijom i zamrzavanjem. Uspješnim zamrzavanjem namirnica se može sačuvati gotovo u izvornom obliku, što omogućuje očuvanje i transport hrane širom svijeta. Kako zamrzavanje sprječava rast mikroba, smrznute namirnice mogu se čuvati dulje vrijeme, nema potrebe za upotrebom konzervansa ili aditiva za produljenje roka trajanja. Brzina zamrzavanja važan je čimbenik u očuvanju izvorne kvalitete sirovine. Osim brzine, intenzitet promjena u staničnoj strukturi ovisi i o načinu zamrzavanja, vremenu skladištenja, ali i o postupku pripreme hrane. Brzim zamrzavanjem dolazi do stvaranja većeg broja manjih kristala unutar i izvan stanice pa je stoga mehaničko oštećenje strukture manje. Poznavanje termofizičkih svojstava hrane, posebno temperatura faznih promjena nužno je za definiranje parametara procesa smrzavanja te za određivanje uvjeta skladištenja smrznute hrane.

Predmet istraživanja ovoga rada je usporedba dvije metode zamrzavanja graška: kriogene metode zamrzavanja pomoću tekućeg dušika i klasične metode koja se primjenjuje u domaćinstvima, u zamrzivaču - komori. Cilj rada je odrediti pojedine parametre kemijskog sastava svježeg graška različitih kalibara (suha tvar, pH, udio reducirajućih i ukupnih šećera, askorbinska kiselina i ukupni fenoli), parametri boje i teksture te istražiti promjene u kemijskom sastavu graška poslije konzerviranja zamrzavanjem. Pomoću diferencijalnog motridbenog kalorimetra provest će se termička analiza uzoraka. Također će se ispitati utjecaj vremena skladištenja (jedan mjesec i šest mjeseci pri temperaturi od -18 °C) na boju i teksturu smrznutog neblanširanog i blanširanog graška.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. METODE KONZERVIRANJA POVRĆA

Konzerviranje povrća zasniva se na različitim procesima čija je namjena da se u što većoj mjeri očuvaju izvorna svojstva i kvaliteta sirovine, odnosno da se degradativne promjene smanje na minimum i spriječi kvarenje. Puno je čimbenika koji izazivaju kvarenje povrća, a ponajviše su to mikroorganizmi, autohtoni enzimi, zatim prisutnost glodavaca, kukaca i drugih štetnika, te drugi čimbenici koji izazivaju ili pospješuju degradaciju određenih sastojaka namirnica, kao što su temperatura, prisutnost kisika, svjetlost, vrijeme te sadržaj vode (Herceg, 2009). Rast povrća obično je ograničen površinom i godišnjim dobom, a svježije povrće je pokvarljivo zbog visokog udjela vode. Stoga je potrebna učinkovita tehnika konzerviranja povrća (Wu i sur., 2004). U dalekoj prošlosti postojala su iskustva ljudi o načinima konzerviranja na kojima se sada zasnivaju suvremeni postupci konzerviranja namirnica poput konzerviranja sušenjem, zamrzavanjem, dimljenjem i soljenjem itd. (Lovrić, 2003.). Sve vrste namirnica izložene su napadima mikroorganizama koji mogu izazvati njihovo kvarenje. Pomoću enzima oni ih razgrađuju na jednostavnije spojeve, koje apsorbiraju za životne funkcije, a izlučuju otpadne proizvode. Najvažniji uvjeti za aktivnost mikroorganizama su: temperatura, pH vrijednost te prisutnost kisika. Određene metode konzerviranja temelje se na razumijevanju i isključivanju pojedinih uvjeta za aktivnost određenih vrsta mikroorganizama. Principi i metode konzerviranja uobičajeno se svrstavaju u dvije osnovne skupine: principi i metode abioze i anabioze. Princip abioze koristi se kod metoda kod kojih se postupkom konzerviranja eliminiraju ili uništavaju mikroorganizmi uz zaštitu od drugih mogućih kontaminacija, a princip anabioze primjenjuje se kod metoda kod kojih se aktivnost mikroorganizama ograničava stvaranjem nepovoljnih uvjeta. Principi čuvanja tj. konzerviranja hrane abiozom i anabiozom proizašli su iz činjenice da su mikroorganizmi uzročnici kvarenja i da je od osnovnog značaja zaustavljanje njihove aktivnosti. Na principu abioze zasnivaju se termičke metode konzerviranja poput sterilizacije i ultrafiltracije. Na principima anabioze temelje se metode konzerviranja hlađenjem, biološkom pripremom namirnica i dr. Za razliku od drugih načina konzerviranja najmanje promjene svojstava namirnica događaju se tijekom konzerviranja hlađenjem (Lovrić, 2003.).

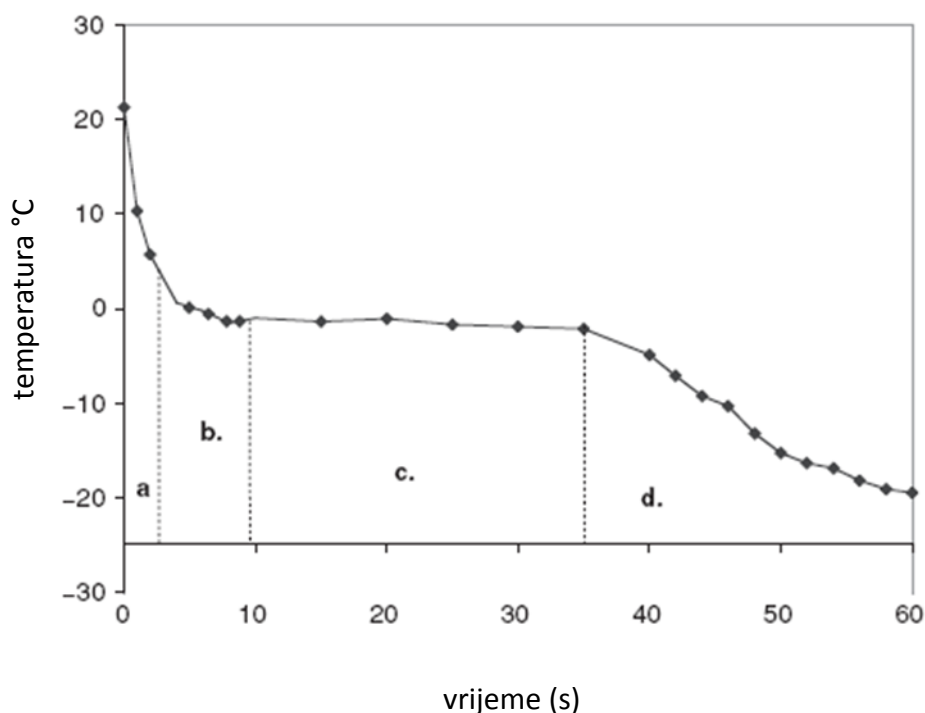
2.2. KONZERVIRANJE ZAMRZAVANJEM

Zamrzavanje je metoda konzerviranja hrane koja potencijalno može pružiti visok stupanj mikrobiološke sigurnosti, očuvanje hranjive vrijednosti i senzorske kvalitete. Zamrzavanje je jedan od najčešćih postupaka konzerviranja namirnica koji se koristi za duže čuvanje namirnica. U svim fazama procesa zamrzavanja namirnica kvaliteta i sigurnost moraju biti postavljeni kao glavni pokazatelji kakvoće proizvoda. Zamrzavanjem se obično zadržava početna kvaliteta proizvoda. Međutim, tijekom zamrzavanja i skladištenja u smrznutom stanju mogu se dogoditi neke fizičke, kemijske i nutritivne promjene. Da se izbjegne gubitak kvalitete i da se smrznuta namirnica održi sigurnom, moraju se razumjeti i primjenjivati osnove konzerviranja namirnica tijekom zamrzavanja i skladištenja (Attrey, 2017.). Tehnologija zamrzavanja kombinira blagotvorne učinke niskih temperatura pri kojima mikroorganizmi ne mogu rasti, kemijske reakcije se usporavaju, a stanične metaboličke reakcije kasne (Delgado i Sun, 2000). Konzerviranjem pomoću zamrzavanja namirnica se čuva duže vrijeme, pod nekim uvjetima i neograničeno vrijeme, jer je kristalizacijom vode na neki način moguće zaustavljanje svih procesa kvarenja. Provodi se u svrhu očuvanja prehrambene vrijednosti svježih namirnica, ponajprije povrća. Kako nutrijenti iz staničnog soka vežu razmjerno puno vode, sva voda iz namirnica se ne može iskristalizirati procesom zamrzavanja. Slobodna voda je voda koja može kristalizirati iz staničnog soka i počinje se lediti ispod 0°C, kada se pothladi, a sniženjem ledišta se nastavlja izlučivanje leda, jer se u staničnom soku nalaze otopljene tvari koje snižavaju ledište. Namirnica je stabilnija čim je više vode kristalizirano. Prilikom nepotpune kristalizacije vode u smrznutoj namirnici dolazi do razmnožavanja mikroorganizama na temperaturama od -5 do -10 °C, stoga je namirnice potrebno skladištiti na temperaturama nižim od -10°C čime ujedno dobivamo i vremenski neograničeno skladištenje. Jedan od najvažnijih učinaka smrzavanja su promjene u strukturi tkiva uslijed stvaranja kristala leda, koje mogu imati makroskopske učinke na svojstva vezana uz teksturu, sadržaj bioaktivnih spojeva i/ili antioksidacijsku aktivnost (Celli i sur., 2016.; Vallespir i sur., 2019.). Zamrzavanjem namirnica dolazi do većih ili manjih ireverzibilnih promjena što ovisi o načinu stvaranja kristala leda, a važno je zbog očuvanja strukturnih i teksturalnih svojstva. Promjene su intenzivnije i veće što je proces zamrzavanja sporiji. Što je zamrzavanje hrane sporije, nastaju veći kristali leda koji mogu oštetiti stanične stjenke i narušiti teksturu i okus hrane. Smrznuta hrana će zadržati svoj maksimalni okus, teksturu i

boju nakon odmrzavanja ako ne dođe do stvaranja velikih kristala leda tijekom smrzavanja (Barbosa-Cánovas i sur., 2005.). Brzim zamrzavanjem namirnica na što nižim temperaturama dolazi do nastanka sitnijih kristala leda i promjene u namirnici su minimalne. Sitniji kristali leda ne dovode do mehaničkih oštećenja tkiva i ono je izuzetno bitno kod namirnica sa visokim sadržajem vode posebno u zoni najvišeg formiranja kristala iznad 0 °C. Kod namirnica sa niskim sadržajem vode to nije bitno zbog načina stvaranja kristala leda, već se na taj način smanjuje aktivnost mikroorganizama.

Zamrzavanje iziskuje niske troškove energije jer zahtijeva najkraće vrijeme obrade. Ukupni troškovi koji uključuju pakiranje i troškove opreme su niži nego za ostale metode konzerviranja. Da bi se postigli željeni rezultati zamrzavanja u postupak su uključeni mnogi čimbenici koji određuju kvalitetu konačnog proizvoda, poput metode smrzavanja, brzine smrzavanja, kristalizacije leda u namirnici, pakiranja i dr. (Martínez-Romero i sur. 2004.). Ekstremna hladnoća jednostavno usporava rast mikroorganizama i usporavaju se kemijske promjene koje utječu na kvalitetu ili uzrokuju kvarenje hrane (George, 1993).

Postupak zamrzavanja sastoji se od nekoliko faza (**Slika 1**). U prvoj fazi koja obuhvaća fazu pothlađivanja dolazi do odvođenja topline iz namirnice i snižavanja temperature do početne točke zamrzavanja. Ona ovisi o namirnici i udjelu suhe tvari. Tijekom početnog perioda odlazi osjetna topline iz namirnice (a). U drugoj fazi dolazi do intenzivnog ohlađivanja i temperatura pada ispod točke zamrzavanja gdje dolazi do stvaranja kristala leda (b). Tijekom treće faze visoki udio slobodne vode kristalizira, te se odvodi većina latentne topline. Ovaj korak je najrizičniji tijekom postupka konzerviranja zamrzavanjem i potrebno ga završiti u što kraćem vremenskom periodu (c). Posljednja faza je razdoblje u kojem se temperatura namirnice snižava do konačne temperature, koja je ujedno i temperatura skladištenja (d). Uklanja se i veći dio osjetne topline (Evans, 2008.).



Slika 1 Tijek zamrzavanja namirnica

Mehanizam stvaranja leda odvija se u dvije faze. Prva faza je faza nukleacije, a druga faza je faza rasta kristala leda. U prvoj fazi dolazi do nastajanja centara kristalizacije. Poslije faze nukleacije dolazi do druge faze koja je uvjetovana određenim parametrima:

- brzinom ugradnje molekula vode u kristale leda;
- brzinom difuzije vode iz nezamrznute otopine prema površini kristala leda;
- brzinom odvođenja topline;
- temperaturom (Lovrić, 2003.).

Postupci zamrzavanja namirnica klasificiraju se prema brzini prodiranja kristala leda u namirnicu:

- spori (0,1 - 0,2 cm/h);
- brzi (0,5 - 3 cm/h) i
- vrlo brzi postupci (5 - 10 cm/h i više).

2.2.1. Postupci zamrzavanja

Zamrzavanje namirnica koje se ostvaruje kontaktom sa hladnim površinama primjenjuje se kod konzerviranja zapakiranih, ali i nezapakiranih namirnica nepravilnog oblika poput cvjetače, brokule i sl., te za tekuće i polutekuće namirnice. Za zamrzavanje čvrstih namirnica koriste se uređaji s vodoravnim i okomitim rashladnim površinama koje su hladene različitim sredstvima na -34 do -37 °C. Kod nezapakiranih čvrstih namirnica formiraju se u obliku četvrtastog bloka i pakiraju najčešće u kartonsku ambalažu. Većinom takvi postupci imaju uređaje za automatsko punjenje te rade kontinuirano. Za brzo zamrzavanje tekućih i polutekućih namirnica na hladnim površinama koriste se različiti uređaji. U nekim od njih, npr. u tzv. votatoru, namirnica se djelomično zamrznuta rotira, zatim pakira u ambalažu i zamrzava do kraja. Noviji uređaji za brzo zamrzavanje su tzv. pelofreezeri u kojima se namirnica još i peletizira. Prednost ovakvog načina zamrzavanja u komadićima peleta je to što se može pakirati u jeftiniju ambalažu od polimernih folija ili kartona, odmrzavanje je puno jednostavnije i lakše nego kod zamrzavanja u većim komadima, potrošnja namirnica prema potrebi, mogućnost pakiranja različite mase, ... Koristi se kod zamrzavanja npr. voćnih pulpe, sokova, umaka i dr. (Lovrić, 2003.).

Zamrzavanje namirnica u struji ohlađenog zraka je metoda zamrzavanja namirnica koja se najčešće koristi. Provodi se u tunelima ili komorama različitih formi. Najčešće se primjenjuje tunel sa kolicima, tunel sa beskonačnom trakom od perforiranog materijala ili tunel sa spiralnom trakom. Zamrzavanje krutih namirnica može se povesti prije pakiranja u ambalažu ili nakon pakiranja. Brže i bolje je zamrzavanje namirnica prije pakiranja u ambalažu. Temelji se na principu unosa namirnica u izolirane komore ili tunele u kojima struji zrak temperature -20 °C do -40 °C oko namirnice brzinom od 150 do 460 mmin^{-1} . Zrak se može kretati prirodnom konvekcijom ili prisilnim strujanjem uz pomoć ventilatora. Brzina strujanja je različita i postiže se pomoću ugrađenih ventilatora iznad ili ispod trake te struji kroz traku ili namirnicu. Povećanjem brzine strujanja zraka povećati će se i brzina zamrzavanja. Tuneli sa trakama su suvremeni zamrzivači gdje se namirnica može postaviti na beskonačnu traku koja je ugrađena u tunel. Veličina namirnice, brzina strujanja zraka te temperatura su čimbenici o kojima ovisi vremenski period zamrzavanja, te on može trajati od nekoliko sati do nekoliko dana. Kada se dosegne temperatura od -18 °C u svim dijelovima namirnice, zamrzavanje je završeno (Vieira, 1996.).

Zamrzavanje namirnica u lebdećem ili fluidizirajućem sloju ostvaruje se u struji zraka određene brzine pri čemu komadići namirnica lebde u struji zraka. Ovakav način zamrzavanja ima niz prednosti, velika je površina izmjene toplina, hladni zrak je oko cijele namirnice, velika je brzina zamrzavanja, veliki je koeficijent izmjene topline između namirnice i zraka, turbulencije ubrzavaju izmjenu topline itd. Uređaji kod zamrzavanja u lebdećem sloju mogu biti statičkog tipa ili tuneli sa trakama. Kod uređaja statičkog tipa zamrzavanja postoji komora sa perforiranim statičkim dnom (kroz nju se dovodi struja zraka i iznad dna drži komadiće namirnice u lebdećem položaju). Najčešće se koriste za namirnice manjeg i pravilnog volumena poput graška, kukuruza i sl. Zrak uz pomoć ventilatora struji preko isparivača i dovodi se ispod perforirane beskonačne trake. Komadići namirnica se drže u lebdećem položaju obavijeni ledenim zrakom uz pomoć brzog strujanja zraka. Svaki komadić se na taj način samostalno zamrzava. Ovi uređaju su odlični za zamrzavanje namirnica nepravilnog i različitog oblika i veličine poput cvjetače, brokule i sl.. Zamrzavanje namirnica u tunelima sa spiralnom trakom koristi se beskonačna traka koja je spiralno savijena i obavijena oko centralno smještenog bubnja koji se rotira. Namirnica se stavlja na traku koja ju odvodi do zone zamrzavanja koja je uz površinu bubnja. Uz pomoć ventilatora zrak struji preko isparivača rashladnog postrojenja, na vrhu bubnja se dovodi ohlađeni zrak i struji prema dolje kroz spirale na namirnice i traku. Temperatura ohlađenog zraka je oko - 40 °C. Koristi se za zamrzavanje velikih namirnica prije pakiranja u ambalažu, te za namirnice nakon pakiranja u ambalažu, polugotova i gotova jela (Moslavac, 2019).

Zamrzavanje imerzijom ili raspršivanjem je najdjelotvorniji postupak zamrzavanja namirnica. Pomoću rashladnih sredstava kapljevina (tzv. kriogenici), dolazi do izravnog kontakta namirnice sa rashladnim sredstvom. Postupak se vrši uranjanjem namirnice u rashladno sredstvo ili prskanjem rashladnog sredstva po samoj namirnici. Koriste se za duboko zamrzavanje namirnica izravnim kontaktom. Ovakvim načinom zamrzavanja postiže se visoki koeficijent prijelaza topline, dobar je kontakt i izmjena topline kod namirnica nepravilnog oblika, velika je brzina zamrzavanja, a postiže se i visoka kvaliteta proizvoda koja se drugim postupcima ne može postići.

Za zamrzavanje namirnica imerzijom rashladna sredstva mogu biti:

- Tekućine sa niskom temperaturom zamrzavanja koje se hlade u rashladnom uređaju poput otopine glicerola, otopine šećera, rasoline i sl. Postupak se odvija tako da proizvod

uronimo u rashladno sredstvo, gdje dolazi do izmjene topline prilikom direktnog kontakta (Lovrić i Piližota 1994.; FAO, 2005.);

- Kriogenici - tekući dušik, tekući CO₂, freoni; zamrzavanjem kriogenicima postiže se velika brzina zamrzavanja.

Prilikom primjene tekućeg dušika uranjanjem proizvoda dolazi do intenzivnog vrenja tekućeg dušika i odbijanja kapljica od proizvoda pri čemu se smanjuje kontakt namirnice sa rashladnim sredstvom. Raspršivanjem tekućeg dušika po namirnici postiže se znatno bolji kontakt namirnice sa dušikom, ali i veći koeficijent prijenosa topline u odnosu na uranjanje namirnice. Zamrzavanje tekućim dušikom najčešće se provodi u tunelu sa trakom pri čemu se namirnica prska tekućim dušikom prije izlaska namirnice iz tunela. Protustrujno se kroz tunel kreću pare dušika djelomično zamrzavajući namirnicu, a potpuno zamrzavanje se postiže prskanjem tekućim dušikom prije izlaska iz tunela.

Tekući CO₂ koristi se za zamrzavanje namirnica u tunelima sa trakama, isto kao i kod tekućeg dušika, a proizvod se prska tekućim CO₂ neposredno prije samog izlaska iz tunela. Kruti CO₂ sublimira sa površine namirnice i zamrzava je u potpunosti. Pare CO₂ koje su nastale sublimacijom krutog CO₂ sa površine namirnice prolaze kroz tunel, protustrujno hlade i djelomično zamrzavaju proizvod. Tekući CO₂ primjenjuje se za hlađenje u transportnim sredstvima poput kamiona, brodova i sl.. Kruti CO₂, tzv. suhi led koristi se za hlađenje u transportnim sredstvima, skladišnim prostorima te tržnicama u obliku blokova ili peleta. Mnoštvo je prednosti primjene kriogenika, ali i određenih nedostataka tijekom zamrzavanja. Prednost u usporedbi sa zamrzavanjem ohlađenim zrakom, temelji se na boljem prijenosu topline kapljevinama, čime dolazi do ubranog postupka i sniženja temperature. Nedostaci zamrzavanja ovim načinom dovode do toga da proizvodi koji se zamrzavaju izravnim kontaktom s vrlo niskim temperaturama pucaju, nerijetko se i raspadaju. Gubitci isparavanja kriogenika često su previsoki i nisu isplativi za komercijalnu primjenu. No, gubici se mogu smanjiti korištenjem namirnica adekvatne debljine i postupkom pothlađivanja namirnica neposredno prije ulaska u proces (Vaclavik i Christian, 2007.).

2.3. PROMJENE TIJEKOM ZAMRZAVANJA I SKLADIŠTENJA SMRZNUTOG POVRĆA

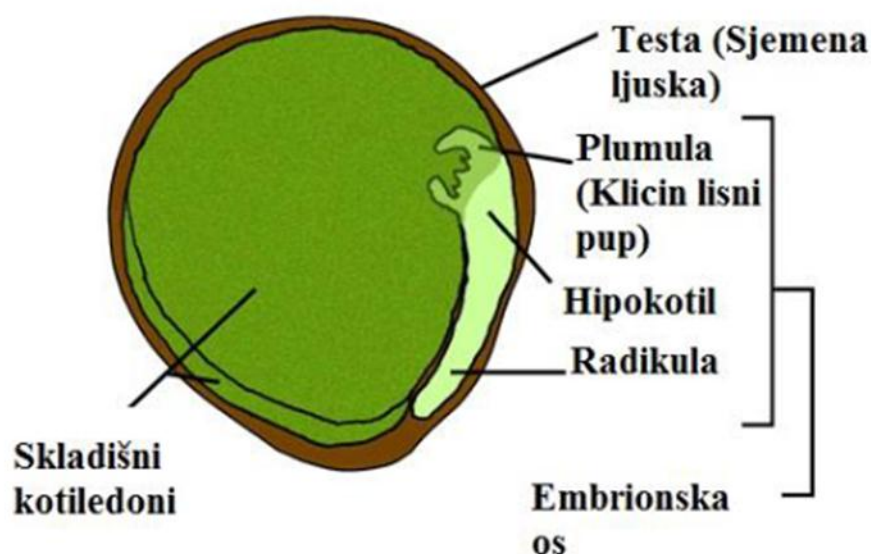
Tijekom procesa zamrzavanja i skladištenja smrznutih proizvoda dolazi do određenih promjena koje se ponajviše očituju u organoleptičkim svojstvima, a manje u nutritivnoj vrijednosti. Konzerviranje zamrzavanjem se zasniva na izdvajanju vode u obliku kristala leda te sniženju temperature, pri čemu se gotovo zaustavljaju svi kemijski, biokemijski i mikrobiološki procesi. Tijekom zamrzavanja dolazi do određenih promjena u namirnici što je posljedica tvorbe kristala leda. Intenzitet nastalih promjena ovisi o brzini zamrzavanja namirnica (ako je zamrzavanje brže, nastale promjene će biti manje). Sporijim zamrzavanjem nastaju veći kristali leda koji uzrokuju i veća mehanička oštećenja tkiva namirnica. Može se zaključiti da što je veći broj centara kristalizacije biti će i veći broj malih kristala leda (Kennedy, 2000.). Intenzitet fizikalno-kemijskih promjena ovisi o temperaturi skladištenja, dužini vremena skladištenja, uvjetima u kojima se namirnica čuva i relativnoj vlažnosti zraka tijekom čuvanja. Utjecaj postupka zamrzavanja na kvalitetu proizvoda je ogroman. Međutim, veliki broj drugih čimbenika može pridonijeti konačnim karakteristikama smrznutog proizvoda. Nakon zamrzavanja, smrznuti se proizvodi čuvaju u hladnjačama, što je važan korak u zadržavanju kvalitete smrznutih prehrambenih proizvoda. Tijekom skladištenja u hladnjačama količina leda u sustavu ostaje konstantna na bilo kojoj temperaturi, pri čemu se broj kristala leda smanjuje zbog povećanja prosječne veličine kristala leda (Blanshard i Franks, 1987.). Promjene temperature skladištenja i temperaturni gradijent unutar proizvoda uzrokuju migraciju vlage, premještanje vode unutar proizvoda i neželjenu rekristalizaciju, što može narušiti teksturu i opću kvalitetu. Važno je održavati i nadzirati učinkovitost skladištenja radi zadržavanja visoke kvalitete smrznutih proizvoda. Temperatura od -20 do -30 ° C najčešće se odražava u hladnjačama, a troškovi objekta uglavnom se temelje na veličini spremišta. Kod izrazito niskih temperatura mikrobiološke promjene su najčešće isključene, a kemijske, fizikalne i biokemijske promjene svedene su na minimum. Tijekom skladištenja u namirnicama dolazi do promjena koje su u velikoj mjeri ponajprije ovisne o temperaturi. Većina proizvoda je relativno stabilna i bez većih promjena ako se skladišti na temperaturama od -18 ° C (Lovrić, 2003.). Tijekom rekristalizacije dolazi do rasta većih kristala leda na račun manjih. Nižu ravnotežnu temperaturu sitniji kristali leda imaju od krupnijih, znatno nižu točku taljenja, ali i veću topivost od krupnijih kristala leda. Dođe li do povišenja temperature iznad ravnotežne temperature pojedinih kristala leda oni će se otopiti.

Spajanjem suspenzije sitnih i krupnih kristala leda stvara se srednja temperatura, koja je viša od ravnotežne temperature manjih kristala i niža od ravnotežne temperature većih kristala leda. Krupni kristali leda će rasti, a manji se topiti. Za vrijeme skladištenja rekristalizacija je u svakom pogledu nepoželjna pojava (Kennedy, 2003.). Migracija vode glavna je fizička promjena koja se događa u smrznutoj hrani, pri čemu utječe na kemijska, fizikalna i biokemijska svojstva, uključujući teksturu i okus hrane (Pham i Mawson, 1977.). Jedan od najčešćih oblika narušavanja kvalitete uslijed migracije vlage u smrznutoj hrani je stanje definirano kao staklasti izgled nekih smrznutih proizvoda, nastao isparavanjem kristala leda na površini proizvoda (Kaess i Weidemann, 1961). Zrnaste, smečkaste mrlje koje se javljaju na proizvodu uzrokuju da tkivo postane suho i žilavo, te da se pojave neželjeni okusi. Ovaj nedostatak na kvaliteti može se spriječiti korištenjem ambalaže otporne na vlagu tijekom postupka smrzavanja (Pham i Mawson, 1977.). Tijekom skladištenja smrznutih proizvoda može doći do dehidracije smrznutog proizvoda. Dehidracija se može primijeniti i za vrijeme postupka zamrzavanja, ali i uslijed razlike tlaka para između rashladne površine i proizvoda, pri čemu dolazi do sublimacije leda na površini namirnice. Uslijed dehidracije dolazi do gubitka mase proizvoda, oksidativnih procesa, diskoloracije te denaturacije proteina što negativno utječe na teksturu proizvoda, a u konačnici i na kvalitetu samog smrznutog proizvoda (Lovrić, 2003.; Smith, 2010.). Autooksidacija lipida je reakcija inicirana radikalskim mehanizmom, te može biti uzrokovana enzimskom aktivnošću. Lipaza i fosfolipaza su enzimi koji uzrokuju hidrolizu masti, pri čemu dolazi do oslobađanja masnih kiselina. Kao posljedica njihove aktivnosti dolazi do užeglosti proizvoda, a time i narušavanja kvalitete. Tijekom skladištenja aktivnost lipoksigenaze narušava okus i kvalitetu namirnica, posebno onih koje nisu blanširane prije procesa zamrzavanja. Oksidacijom namirnice i degradacijom prirodnih pigmenta dolazi do značajnih promjene boje proizvoda. Zelena boja graška, koja potječe od klorofila smatra se pokazateljem stabilnosti proizvoda, odnosno kvalitete (Lim i sur., 2006.). Mehaničkim oštećenjima nastalim zamrzavanjem dolazi do narušavanja osjetljive stanične strukture membrana kloroplasta i kromoplasta pri čemu se oslobađa klorofil i karotenoidi, koji uzrokuju oksidacijske i enzimске promjene. Faktor ovisnosti vremena o temperaturi skladištenja – TTT (eng. Time-Temperature Tolerance) najznačajniji i osnovni je faktor očuvanja i zaštite kvalitete smrznutih proizvoda za vrijeme perioda skladištenja. Dugotrajno skladištenje namirnica na različitim temperaturama je najbolji pristup za određivanje maksimalnog vremenskog razdoblja skladištenja. Svaka

namirnica ima različiti period i mehanizam propadanja. TTT faktor prikazuje utjecaj promjene temperature na kvalitetu smrznutog proizvoda (Sun, 2011.). Po nekim autorima (Canet, 1989.; Velasco i sur., 1989.) kod smrznutog graška tijekom skladištenja pored promjene boje i okusa, dolazi i do gubitka askorbinske kiseline. Berg je (1964. godine) uočio promjenu pH graška tijekom smrzavanja i povezao te razlike s fizikalno-kemijskim promjenama koje se događaju u nesmrzutoj fazi tijekom skladištenja graška. Spomenute promjene odgovaraju pretvorbi klorofila u klorofitin (Lim i sur., 2006.). Međutim, neznatne promjene pH u ovom istraživanju uočene nakon određenih perioda skladištenja sugeriraju da promjene boje moguće nisu ovisne o utjecaju pH. Enzimi poput peroksidaze (Williams i sur., 1986.), lipoksigenaze, lipaze i liaze (Velasco i sur., 1989.) u termički obrađenom zelenom grašku i drugom povrću, kako je dokazano, uzrokuju gubitak boje kao i promjene arome tijekom smrzavanja (Lim i sur., 2006.).

2.4. GRAŠAK

Grašak (*lat. Pisum sativum*) je jedna od najprisutnijih i najviše konzumiranih mahunarki širom svijeta (Santos, 2019.). Jednogodišnja je biljka i pripada porodici mahunarki. Potječe iz jugozapadne Azije, a uzgaja se u umjerenim područjima cijelog svijeta (Akroyd i Doughty, 1982.). Jedna je od najstarijih pripitomljenih kultura na svijetu. Arheološki dokazi datiraju postojanje graška još od 8000 godina prije nove ere (Baldev, 1988). Nekada su nazivani različitim vrstama poput vrtni grašak i poljski grašak, ali naknadno su klasificirani zajedno. Plod dolazi u obliku mahuna u čijoj se unutrašnjosti nalazi mesnata sjemenka tj. zrno. Pored upotrebe graška kao zrna, postoje i kultivari kod kojih se rabi zelena mahuna, a grašak se naziva grašak šećerac. Ovisno o kultivaru dužina mahune varira od 4 - 12 cm, a može biti spljoštena ili valjkasta, s tupim ili šiljastim vrhom. U mahuni se nalazi 4 - 12 sjemenih zametaka koji se u povoljnim uvjetima oplodnje razvijaju u zrno. Zrno je u tehnološkoj zrelosti okruglo do malo valjkasto različitih nijansi uglavnom zelene boje.



Slika 2 Građa zrna graška (Žepčan, 2018.)

Stabljika je tanka, uspravna, razgranata, visine oko 1,5 metra. Razgranati korijen dug je oko 1 metra. Ima parno peraste listove, 1-3 para jajastih lisaka te dvospolne nepravilne cvjetove složene u grozdaste cvatove. Uspijeva na širokom području u različitim klimatskim uvjetima, ekonomična je biljka sa visokim prinosima kratkog vegetativnog ciklusa. U Republici Hrvatskoj u 2019. je proizvedeno 5 397 t graška na površini od 585 ha (DZS, 2020.). Iznimno važno je sa berbom graška krenuti u pravom trenutku, jer brzo prelazi fazu optimalne (tehnološke) zrelosti, što predstavlja veliki problem pri toplom i suhom vremenu. Konzerviranje je potrebno obaviti što prije nakon berbe jer se i nakon branja dozrijevanje nastavlja, tj. šećer u zrnu prelazi u škrob i zrno postaje tvrdo.

Prema Pravilniku o kakvoći povrća (NN 114/08) te Pravilniku o izmjenama i dopunama Pravilnika o kakvoći povrća (NN 137/08), grašak u svim klasama, uz posebne odredbe i dopuštena odstupanja koja su određena za svaku klasu pojedinačno, udovoljava minimalnim zahtjevima kakvoće ako su mahune:

- čitave, iako se dopušta rezanje vrhova kod mahuna graška šećerca;
- zdrave, isključene su mahune podlegle procesima kvarenja i truljenja u stupnju koji ih čini neprikladnim za potrošnju u svježem stanju;

- čiste, bez stranih čestica i primjesa (uključujući i dijelove cvijeta);
- bez jakih konaca i prevlake kod graška šećerca;
- gotovo bez štetnika i štete uzrokovane štetnicima;
- normalne vanjske vlažnosti;
- bez stranog mirisa i/ili okusa.

Grašak u svim klasama, uz posebne odredbe i dopuštena odstupanja koja su određena za svaku klasu pojedinačno, udovoljava minimalnim zahtjevima kakvoće ako su zrna:

- svježā;
- zdrava, isključena su zrna podlegla procesima kvarenja i truljenja u stupnju koji ih čini neprikladnim za potrošnju u svježem stanju;
- gotovo bez štetnika i štete uzrokovane štetnicima;
- bez stranog mirisa i/ili okusa.
- normalno razvijena u mahunama konzumnog graška.

Stupanj razvijenosti i stanje graška moraju biti takvi da:

- podnese prijevoz i rukovanje;
- stigne na odredište u zadovoljavajućem stanju.

Prema Pravilniku o kakvoći povrća (NN 114/08) te Pravilniku o izmjenama i dopunama Pravilnika o kakvoći povrća (NN 137/08), grašak se radi stavljanja na tržište razvrstava na dvije klase:

- Klasa I ,
- Klasa II.

(1) Grašak Klase I mora biti dobre kakvoće i tipičan za pripadajuću sortu i/ili komercijalni tip.

(2) Mahune graška Klase I moraju biti:

- svježē i turgoscentne;
- bez oštećenja uzrokovanih tućom;

- bez oštećenja uzrokovanih visokim temperaturama.

(3) Mahune oljuštenog graška moraju biti:

- sa stapkom;
- dobro ispunjene, sadržavajući barem 5 zrna.

(4) Zrno oljuštenog graška Klase I mora biti:

- dobro oblikovano;
- nježno;
- sočno i dovoljno čvrsto; na pritisak između dva prsta ne smije se zgnječiti, a ni odvojiti kotiledone;
- barem pola maksimalne veličine, ali nije dopuštena maksimalna veličina zrna;
- ne brašnasto;
- neoštećeno, bez napuknuća na površini zrna.

(5) Dozvoljeni su slijedeći nedostaci mahuna uz uvjet da su zadržale svoje temeljne karakteristike što se tiče kakvoće, očuvanja kakvoće i izgleda u pakiranju:

- manje površinske nepravilnosti i ozljede;
- manji nedostaci u obliku i boji.

(6) Ako je zrno prisutno kod graška šećerca, ono mora biti malo i nerazvijeno.

(7) Dozvoljeni su sljedeći lagani nedostaci mahuna graška šećerca uz uvjet da je proizvod zadržao svoje temeljne karakteristike što se tiče kakvoće, očuvanja kakvoće i prezentiranja:

- neznatne nepravilnosti i oštećenja;
- vrlo lagani nedostaci u obliku i boji.

Klasa II

(1) Ova klasa uključuje grašak koji ne udovoljava zahtjevima Klase I, ali udovoljava minimalnim zahtjevima kakvoće propisanim člankom 281. Pravilnika.

- (2) Kod oljuštenog graška Klase II mahune moraju sadržavati barem 3 zrna, koja mogu biti zrelija nego zrna Klase I, ali ne smiju biti prezrela.
- (3) Dozvoljeni su sljedeći nedostaci mahuna oljuštenog graška uz uvjet da je proizvod zadržao svoje temeljne karakteristike što se tiče kakvoće, očuvanja kakvoće i izgleda:
- površinska oštećenja mahuna koja ne ugrožavaju kakvoću zrna;
 - nedostaci u obliku i boji;
 - mali gubitak svježine, isključujući venuća mahuna.
- (4) Dozvoljeni su sljedeći nedostaci zrna oljuštenog graška uz uvjet da je proizvod zadržao svoje temeljne karakteristike što se tiče kakvoće, očuvanja kakvoće i prezentiranja:
- nedostaci oblika i boje zrna;
 - tvrđa zrna i nešto jača oštećenja u odnosu na Klasu I.
- (5) Ako je prisutno zrno kod graška šećerca, ono može biti jače razvijeno u odnosu na Klasu I.
- (6) Dozvoljeni su sljedeći nedostaci mahuna graška šećerca uz uvjet da je proizvod zadržao svoje temeljne karakteristike što se tiče kakvoće, očuvanja kakvoće i izgleda:
- manja površinska oštećenja;
 - manji nedostaci u obliku, uključujući one vezane za oblikovanje sjemena;
 - manji nedostaci u boji;
 - neznatni gubitak svježine, isključujući venuće i nebojene mahune.

2.4.1. Kemijski sastav

Zeleni grašak ima nutritivno povoljan sastav s obzirom na makronutrijente, nizak udio masti, puno vlakana i proteina a sadrži škrob s niskim glikemijskim indeksom (Foster-Powell i sur., 1995.; National Food Administration, 2002.). Među mikronutrijentima grašak ima visok sadržaj askorbinske kiseline, β -karotena, tiamina i riboflavina, a u usporedbi s ostalim povrćem, grašak je bogat željezom (National Food Administration, 2002.). Visoki udio za

zdravlje korisnih karotenoida pruža zaštitu od oksidacijskih oštećenja staničnih struktura. Analizom polifenola u grašku otkriveno je da njihove koncentracije variraju u skladu s obradom graška (Nilsson i sur., 2004.). Sjeme graška potencijalni je dobavljač proteina, probavljivih ugljikohidrata i minerala. No, kao i druga biljna hrana, njegova je upotreba za ljudsku prehranu ograničena zbog prisutnosti antinutritivnih čimbenika. Poznato je da fitinska kiselina, prisutna u značajnim količinama u grašku, smanjuje biorasploživost minerala te inhibira proteaze i amilaze. Polifenoli mogu smanjiti probavljivost proteina i škroba u biljnoj hrani. Stoga je uklanjanje ovih antinutrijenata neophodno za učinkovitu upotrebu graška za ljudsku prehranu. U Indiji se mahunarke prerađuju i konzumiraju u različitim oblicima, ovisno o kulturološkim i drugim sklonostima. Najčešći postupci obrade mahunarki u domaćinstvu uključuju namakanje, kuhanje, kuhanje pod tlakom, vrenje itd. (Bishnoi i sur., 1994.).

Grašak je iznimno bogat izvor vitamina B skupine: B1, B2, B3, B6 i folne kiseline koji su važni za bolji metabolizam masti, proteina i ugljikohidrata. Odličan je izvor vitamina K1 koji aktivira osteokalcin, važnu nekolagensku bjelančevinu u kostima. Obiluje vitaminom C, mineralima bakrom i manganom koji vežu slobodne radikale, fosforom za povećanje energije, cinkom za jačanje imuniteta (Mateljan, 2007.).

Tablica 1 Prosječni kemijski sastav graška (Niketić-Aleksić i sur., 1989.)

Sastojci	(%)
voda	74-80
kiseline (kao limunska)	0,1
pH	6,4-6,6
proteini	5
ukupni ugljikohidrati	13,3
reducirajući	0,7
saharoza	5,0-5,2
celuloza	1,0
pepeo	0,7
energetska vrijednost (kJ100g ⁻¹)	315

Tablica 2 Sadržaj vitamina u grašku (Niketić-Aleksić i sur., 1989.)

Vitamini	mg100g ⁻¹ svježeg graška
karoten	0,6
L-askorbinska kiselina	25
tiamin (B1)	0,1
riboflavin (B9)	0,25
nikotinamid (PP)	2,0
pantotenska kiselina	0,8
piridoksin (B6)	0,19

Postoje sortimenti graška sa glatkim i naboranim zrnom. U stadiju tehnološke zrelosti svi imaju glatko zrno, ali im je kemijski sastav različit. Grašak se smatra kvalitetnijim ako sadrži više šećera, a manje škroba. Sorte sa glatkim zrnom imaju veći sadržaj škroba, manje šećera i kraći stadij zrelosti, ali daju veći prinos. Sorte sa naboranim zrnom imaju manji udio škroba i sporiji tijek dozrijevanja. Da bi se produljila sezona prerade graška primjenjuje se kombinacija različitih sorti. Čim se mahune ispune zrnjem počinje berba graška jer je grašak najukusniji dok je mlad.

2.4.2. Boja

Prirodna boja povrća nastoji se u što većoj mjeri očuvati i zadržati u gotovom proizvodu. Sadržaj pigmenata u hrani je relativno nizak, ali i u malim koncentracijama daje boju proizvodu. Pigmenti su često vezani za druge supstance unutar stanice. Boja konzerviranih namirnica potječe od prirodnih pigmenata ili bojila tj. aditiva koji su namjerno dodani. Boja namirnica može proizaći i od sekundarnih pigmenata koji nisu specifični za namirnicu i nastaju iz neobojenih spojeva. Sekundarni pigmenti obuhvaćaju naknadno formirane pigmente koji nisu prisutni u zdravom plodu već nastaju iz neobojenih spojeva procesima posmeđivanja, enzimskog i neenzimskog, i degradacijom primarnih pigmenata. Dodana bojila mogu biti prirodna i umjetna. Prirodno prisutni pigmenti u namirnicama pozitivno utječu na zdravlje dok umjetna bojila mogu imati negativan utjecaj.

Pigmenti su tvari koje se nalaze u tkivima životinja i biljaka. Imaju različitu funkcionalnu ulogu, npr. klorofil sudjeluje u fotosintezi, neki su pigmenti nositelji kisika kao mioglobin ili elektrona npr. antocijani pri čemu na taj način utječu na oksido-redukcijske reakcije u stanicama. Tijekom zrenja i dozrijevanja razvijaju se biljni pigmenti. Najviše zastupljeni prirodni pigmenti u svježem povrću su klorofili, karotenoidi i flavonoidi. Sudjeluju u formiranju izgleda i utječu na ukupna senzorska svojstva povrća i njihovih prerađevina. Zrelost povrća možemo odrediti pomoću boje, no može nas upozoriti i na mikrobiološko kvarenje namirnice, ako zamijetimo nepoželjnu boju. Većina pigmenata nestabilna je tijekom procesiranja i skladištenja. Negativne promjene vrlo je teško i u nekim slučajevima gotovo i nemoguće spriječiti. Mnogi čimbenici utječu na stabilnost pigmenata: svjetlost, teški metali, kisik, reducensi, oksidansi, temperatura, pH, aktivitet vode itd. Tijekom fizioloških i mikrobioloških procesa u namirnicama nastaju promjene koje su očituju kroz promjenu boje. Percepcija arome se može promijeniti zbog boje. Kod mnogih pigmenata bitno je, osim uloge bojanja, da imaju i nutritivno značenje kao npr. β -karoten. Stoga se može zaključiti da pigmenti imaju višestruku ulogu, te je pogrešno boju smatrati samo vizualnim svojstvom (Azodanlou i sur., 2004.).

Tijekom zrenja i dozrijevanja razvijaju se biljni pigmenti.

Pigmenti se mogu, obzirom na topljivost, podijeliti na:

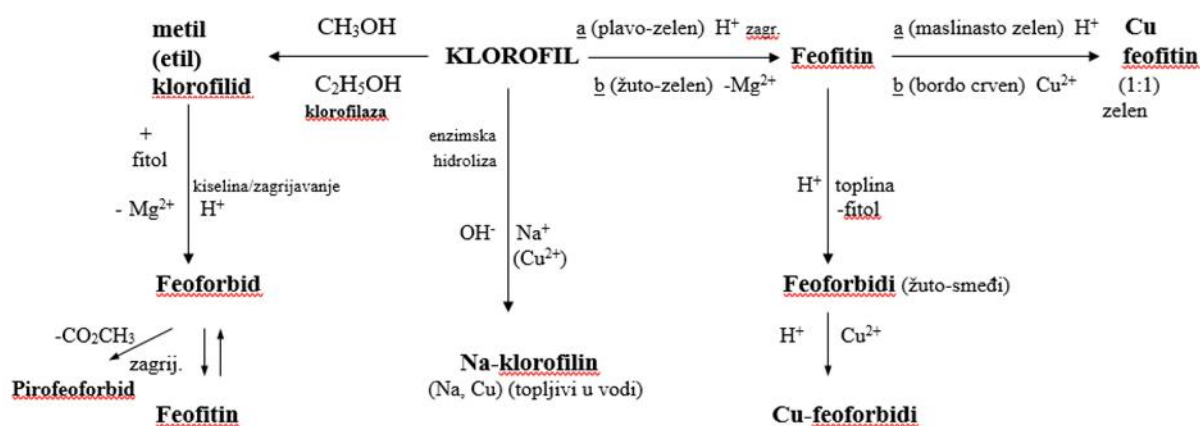
- Pigmenti topivi u vodi i staničnom soku - nalaze su u vakuolama stanica;
- Pigmenti netopivi u vodi i staničnom soku - nalaze se u kromoplastima stanica – topivi u mastima i otapalima masti.

Boja graška oscilira od zelene prema žutoj. Fiziološka degradacija povrća zelene boje gotovo uvijek je povezana s pojavom žute boje ili nestankom akumuliranog klorofila. U većini slučajeva nestanak klorofila uzrokovan je smanjenjem njegove sinteze te povećanjem biorazgradnje klorofila. Važan je indikator svježine te zrenja povrća, npr. bez bilo kakvih drugih senzorskih testiranja na prvi pogled je vidljivo je li grašak konzerviran zamrzavanjem ili sterilizacijom. Budući da je zelena boja jedna od glavnih senzornih karakteristika u određivanju konačne kakvoće termički obrađenog zelenog povrća, važno je spriječiti ili barem umanjiti razgradnju klorofila tijekom termičke obrade u pogonu. Kontrola pH jedna je od metoda za sprječavanje gubitka zelene boje. Koca i sur. (2007) istraživali su utjecaj pH na

kinetičke parametre tijekom promjene zelene boje povrća. Konstanta brzine gubitka zelene boje i razgradnje klorofila smanjivala se s porastom pH, što ukazuje da se zelena boja zadržala u uvjetima viših pH vrijednosti. Utvrđeno je da se klorofil a razgrađuje brže od klorofila b pri svim pH vrijednostima za svaku primijenjenu temperaturu.

Zamrzavanje i čuvanje graška kao i drugog zelenog povrća u hladnjačama dovodi do gubitka zelene boje uslijed degradacije klorofila (a i b) i pretvaranja u feofitin. Različiti mehanizmi mogu dovesti do degradacije klorofila: gubitak Mg uslijed djelovanja topline i/ili kiseline koja pretvara klorofil u feofitin. Može doći i do gubitka karbometoksilne skupine i nastanka pirofeofitina i pirofeoforbida (**Slika 3**).

Feofitinizacija klorofila je uglavnom posljedica blanširanja, odnosno procesiranja graška, s tim da udio feofitina tijekom skladištenja smrznutog graška može i porasti (Forni i sur., 1991.).



Slika 3 Razgradnja klorofila

Na **Slici 4** prikazana je boja graška kao rezultat različitih načina konzerviranja, zamrzavanja i sterilizacije.



Slika 4 Boja graška konzerviranog zamrzavanjem i sterilizacijom (Nedić Tiban, 2019.)

2.4.3. Teksturalna svojstva

Tekstura je multidimenzionalna skupina svojstava hrane i vrlo ju je teško definirati. S obzirom da se tekstura sastoji od različitih fizikalnih doživljaja, poželjno je da se koristi termin teksturalna svojstva jer on obuhvaća skupinu srodnih svojstava. Iz tog slijedi sljedeća definicija: teksturalna svojstva hrane su skupina fizikalnih svojstava koja proizlaze iz strukturalnih elemenata hrane, a primarno se percipiraju dodirrom. Ona su povezana s deformacijom, dezintegracijom i tečenjem hrane pod djelovanjem sile, a mjere se objektivno u odnosu na masu, vrijeme i udaljenost. Odnos sadržaja vode i komponenti unutar stanice postavlja razliku u teksturi (Jašić, 2007.). Tekstura utječe na procesiranje i rukovanje s namirnicom, na trajnost namirnica, te na prihvatljivost namirnica od strane potrošača. Tijekom obrade sirovina gubitak teksture veliki je problem te su na tom polju provedena

brojna istraživanja, koja su ponajprije usmjerena na modificirane uvjete prerade kako bi se što više zadržala originalna tekstura (Canet i sur., 2005.). Čvrstoća je za svaku vrstu povrća specifična, a ovisi i o sorti. Promjene teksture namirnica mogu biti vezane uz branje, skladištenje i distribuciju povrća, a promjene koje se događaju su usko povezane sa procesima prirodnog starenja povrća, te atmosferom u kojoj je skladišteno. Promjene teksture značajno utječu na smanjenje trajnosti povrća jer ono postaje sklonije mehaničkim oštećenjima te kontaminaciji mikroorganizmima.

U procesu zamrzavanja, kada se voda zamrzne u stanicama, dolazi do širenja i kristali leda uzrokuju pucanje staničnih stijenki namirnice. Kao posljedica toga, tekstura namirnice je značajno mekša nakon odmrzavanja za razliku od ne smrznutih namirnica. Kod namirnica koje se konzumiraju cjelovite poput povrća ovakve teksturalne razlike su više uočljive. Zbog činjenice da kuhanje također omekšava staničnu stjenku, teksturalne promjene uzrokovane zamrzavanjem nisu značajno uočljive u namirnicama koje su kuhane prije jela. Grašak je namirnica sa visokim udjelom škroba te kao takva ima manje uočljive promjene u teksturi (Schafer i Munson, 1990.).

2.4.4. Termofizička svojstva

Poznavanje termofizičkih svojstava važno je kako bi se optimizirali procesni parametri, uvjeti skladištenja i na kraju dobio proizvod odgovarajuće kvalitete. Ovisno o zahtjevima za točnošću i brzinom, termofizička svojstva moguće je odrediti pomoću matematičkih modela ili uporabom eksperimentalnih metoda mjerenja. Diferencijalnom motridbenom kalorimetrijom moguće je odrediti termofizička svojstva kao što su temperature i entalpije faznih prijelaza, specifični toplinski kapacitet, odnosno njegovu promjenu i dr. (Nedić Tiban, 2005.).

Temperature faznih prijelaza

Procesi u kojima dolazi do prijelaza tvari iz jednog fizičkog stanja u drugo nazivaju se fazni prijelazi pri čemu dolazi do oslobađanja ili apsorpiranja energije. Najčešći fazni prijelazi su taljenje, kristalizacija, isparavanje, kondenzacija, sublimacija i staklasti prijelaz. Prolaskom komponente kroz fazne prijelaze mijenjaju se svojstva hrane, te je važno poznavati analitičke metode i tehnike kojima se prate spomenuti prijelazi. Temperature faznih promjena su one

temperature koje označavaju fazne promjene nekog materijala, a ovise o njegovom kemijskom sastavu (Nedić Tiban, 2005.).

Lim i sur. (2006) su pratili promjene faznih prijelaza tijekom skladištenja „mladog“ i starog“ graška i utvrdili značajne razlike, ovisno o temperaturama skladištenja smrznutog graška tijekom 16 tjedana.

Entalpija

Mjerenjem entalpije moguće je pratiti svaki fazni prijelaz prvog ili drugog reda (rekristalizacija, taljenje, sublimacija i dr.) ili kemijske promjene (disocijacija, denaturacija, dehidratacija, oksidacija, redukcija i dr.). Entalpija predstavlja sumu unutarnje i kinetičke energije. Za određivanje entalpije prehrambenih proizvoda najčešće se upotrebljavaju kalorimetrijske metode ili matematički modeli, koji su, ovisno o temperaturnom području primjene, funkcija temperature ili masenog udjela vode (Lovrić, 2003.).

2.5. KONZERVIRANJE GRAŠKA

Pretpostavka je da se danas samo oko 5 % graška upotrebljava u svježem obliku, dok se ostatak konzervira zamrzavanjem, sterilizacijom ili sušenjem. Konzervirani grašak ubraja se među najtraženije i najkvalitetnije proizvode od povrća i možemo ga konzumirati tijekom cijele godine. Za konzerviranje se preporučuju niske i srednje visoke sorte. U pogledu kakvoće najznačajniji je stupanj zrelosti, a time i kemijski sastav, odnosno sorta. Za preradu je prikladan samo zreli grašak, dakle u stadiju konzumne zrelosti, koja je u ovom slučaju i tehnološka zrelost. Pored stupnja zrelosti za dobru kvalitetu proizvoda vrlo je bitno da period između berbe i prerade bude što kraći, ne dulji od 2 do 3 sata, kako ne bi došlo do gubitka šećera.

Grašak se najčešće konzervira na dva načina: zamrzavanjem i sterilizacijom. Prije konzerviranja i jednom i drugom metodom potreban je predobrada sirovina. To su operacije koje uključuju ljuštenje graška, čišćenje, probiranje, pranje, sortiranje (Lovrić i Piližota, 1994.).

Blanširanje je neizostavna operacije u konzerviranju graška. Glavni cilj blanširanja je uništavanje enzimske aktivnosti u povrću prije daljnje obrade. Neke vrste povrća, npr. luk i zelena paprika, ne trebaju blanširanje kako bi se spriječilo djelovanje enzima tijekom

skladištenja, ali većina povrća pretrpi značajan gubitak na kvaliteti ako nije blanširano ili ako je podblanširano (nedovoljno blanširano). Da bi se postigla odgovarajuća inaktivacija enzima, hrana se brzo zagrijava na unaprijed zadanoj temperaturi, koja se drži određeno vrijeme, a zatim se brzo ohladi na temperaturu okoline. Blanširanje se izvodi kao predobrada između pripreme sirovine i kasnijih operacija, sterilizacije i zamrzavanja (Varzakas i sur., 2016.). Maksimalna temperatura obrade pri zamrzavanju i dehidraciji nije dovoljna za inaktivaciju enzima i ne smanjuje značajno broj mikroorganizama u neblanširanoj hrani. Prilikom konzerviranja, vrijeme potrebno za postizanje temperature sterilizacije, posebno u velikim limenkama, može omogućiti aktivnost enzima. Stoga je potrebno hranu blanširati prije ovih operacija. Podblanširanje može nanijeti veću štetu hrani nego odsutnost blanširanja. Može doći do inaktivacije samo nekih enzima, što rezultira povećanom aktivnošću drugih i ubrzanim pogoršanjem stabilnosti namirnice.

Enzimi koji uzrokuju gubitak boje ili teksture, stvaranje neugodnih mirisa i aroma ili razgradnju hranjivih sastojaka u povrću uključuju lipoksigenazu, polifenoloksidazu, poligalakturonazu i klorofilazu.

Dva enzima otporna na toplinu koji se nalaze u većini povrća su katalaza i peroksidaza. Oni uzrokuju značajno pogoršanje stabilnosti namirnice tijekom skladištenja i koriste se kao marker enzimi za određivanje učinkovitosti blanširanja. Peroksidaza je otpornija na toplinu od nabrojanih, pa odsutnost rezidualne aktivnosti peroksidaze ukazuje na to da su i drugi manje otporni enzimi također uništeni.

Na učinkovitost blanširanja utječu:

- veličina i oblik;
- toplinska vodljivost sirovine (utječu vrsta, sorta i stupanj zrelosti);
- temperatura blanširanja i način zagrijavanja;
- koeficijent konvektivnog prijenosa topline.

Blanširanje povrća u vrućoj vodi provodi se na temperaturama od 70 do 105 °C, a najčešće na temperaturama između 75 i 95 °C tijekom 1 do 10 minuta, ovisno o veličini pojedinih komada povrća (Holdsworth, 1983). Blanširano povrće treba odmah ohladiti kako bi se kontrolirala i smanjila razgradnja toplivih i termolabilnih hranjivih sastojaka (Deitrich i sur., 1977). Blanširanje vodenom parom vremenski traje duže od obrade vreloom vodom, no

prednost je što se ne gube u vodi topivi nutrijenti, npr. vitamini. Neke preporuke za orijentaciono vrijeme blanširanja graška vodenom parom i vrelom vodom prikazane su u **Tablici 3** (FAO, 2005.).

Tablica 3 Vremenski period blanširanja graška (FAO, 2005.)

Metoda blanširanja	Grašak u mahuni t(min)	Očišćeni grašak t(min)
Vrela voda	2	3
Vodena para	3	4

Ako se *grašak konzervira sterilizacijom* nakon blanširanja grašak se intenzivno ispiru kako bi se sa površine zrna uklonio izlučeni škrob i spriječilo naknadno zamučivanje naljeva. Hladnom ili toplom vodom može se vršiti ispiranje zrna. Ispiranje zrna toplom vodom ima prednost ako se zrnom i naljevom istodobno puni ambalaža. Prilikom toga isprani grašak prebacuje se u rezervoar gdje se dodaje vrući naljev i zatim se zajedno doziraju u ambalažu. Ovakav način ispiranja zrna ima prednost jer se kod punjenja ostvaruje viša temperatura sadržaja, pri čemu se skraćuje vrijeme predgrijavanja tijekom sterilizacije proizvoda. Ispiranje zrna hladnom vodom najčešće se koristi prilikom dočišćavanja zrna poslije blanširanja, te prilikom odvojenog punjenja ambalaže zrnom i naljevom. Hladnom vodom zrno se intenzivno hladi te se izbjegava neželjeno dugotrajno djelovanje visokih temperatura na termolabilne sastojke zrna. Iznimno je važno tijekom dužeg čekanja zrna na punjenje u ambalažu i zatvaranja.

Punjenje ambalaže zrnom i dodavanje naljeva može se izvoditi na odvojenim uređajima. Ovisno od veličine, zrno se dozira u ambalažu u količini od 60 do 70 % u omjeru na neto masu gotovog proizvoda. Temperatura naljeva iznosi 70-80°C za pakiranje u limenu ambalažu, a kod staklene ambalaže se mora prilagoditi temperatura staklenke. Vrući naljev omogućava istiskivanje zraka koji je prisutan uz zrno, te smanjuje vrijeme zagrijavanja tijekom sterilizacije konzerve. Otvoreni proces prerade zrna završava se operacijama punjenja te dodavanja naljeva u ambalažu.

Osnovna zadaća sterilizacije očuvanje je trajnosti proizvoda. Trajnost proizvoda postiže se uništavanjem mikroorganizama koji su prisutni, odnosno smanjenje njihovog broja na što nižu razinu koja osigurava „komercijalnu sterilnost“. Sporogene termorezistentne bakterije

nalaze se u grašku, ali i u većini povrća. Sterilizacije se provodi na način da se postigne uništavanje ovih vrsta bakterija. Brojna istraživanja pokazala su da se sterilnost i kvaliteta konzerviranog graška može postići sterilizacijom na 118-121°C kroz 10-20 min. Vrijeme sterilizacije ovisi o veličini pakiranja, vrsti ambalaže te zrelosti i veličini zrna. Konzervirani grašak pripada skupini srednje kiselih namirnica sa pH 4,5-5 ili više, te sa niskom koncentracijom šećera i kuhinjske soli koja je dodana, a takav medij pogodan je za razvoj termorezistentnih i sporogenih bakterija. Sterilizacija se treba provoditi na visokim temperaturama i kroz duže vremensko zagrijavanje. (Tijekom konzerviranja zrelog graška, koji ima dosta škroba, treba primijeniti duži period zagrijavanja kako bi se postigao zadovoljavajući efekt sterilizacije). Vrsta ambalažnog materijala utječe na način sterilizacije. Staklo znatno teže provodi toplinu od lima i zbog toga se grašak konzerviran u staklenkama mora duže zagrijavati.

Postupci konzerviranja graška zamrzavanjem mogu biti spori ili brzi postupci. Spori postupci se sve manje koriste jer su uočene sve prednosti brzog postupka konzerviranja zamrzavanjem. Postupak sporog zamrzavanja podrazumijeva postupak koji može trajati do nekoliko sati. Tunel za zamrzavanje sirovina je izolirana prostorija određenih dimenzija, sa ulaznim i izlaznim vratima. Blanširano i ohlađeno zrno stavlja se u posude koje su smještene na pokretnim kolicima. Napunjene posude slažu se na kolica tako da između posuda mora biti slobodan prostor zbog cirkulacije hladnog zraka. Pokretna paleta sa punim posudama uvodi se u tunel. Zamrzavanje zrna vrši se kontaktom sa hladnim zrakom. Zrak se pomoću ventilatora ubacuje u tunel i odvodi na rashladna tijela, hladi i ponovno ventilatorima ubacuje u tunel. Vrijeme zamrzavanja ovim postupkom traje od 6 do 12 sati, no to ovisi o kapacitetu rashladnog sustava i količini sirovine. Kada sirovina postigne temperaturu od -18°C postupak je završen (Vieira, 1996).

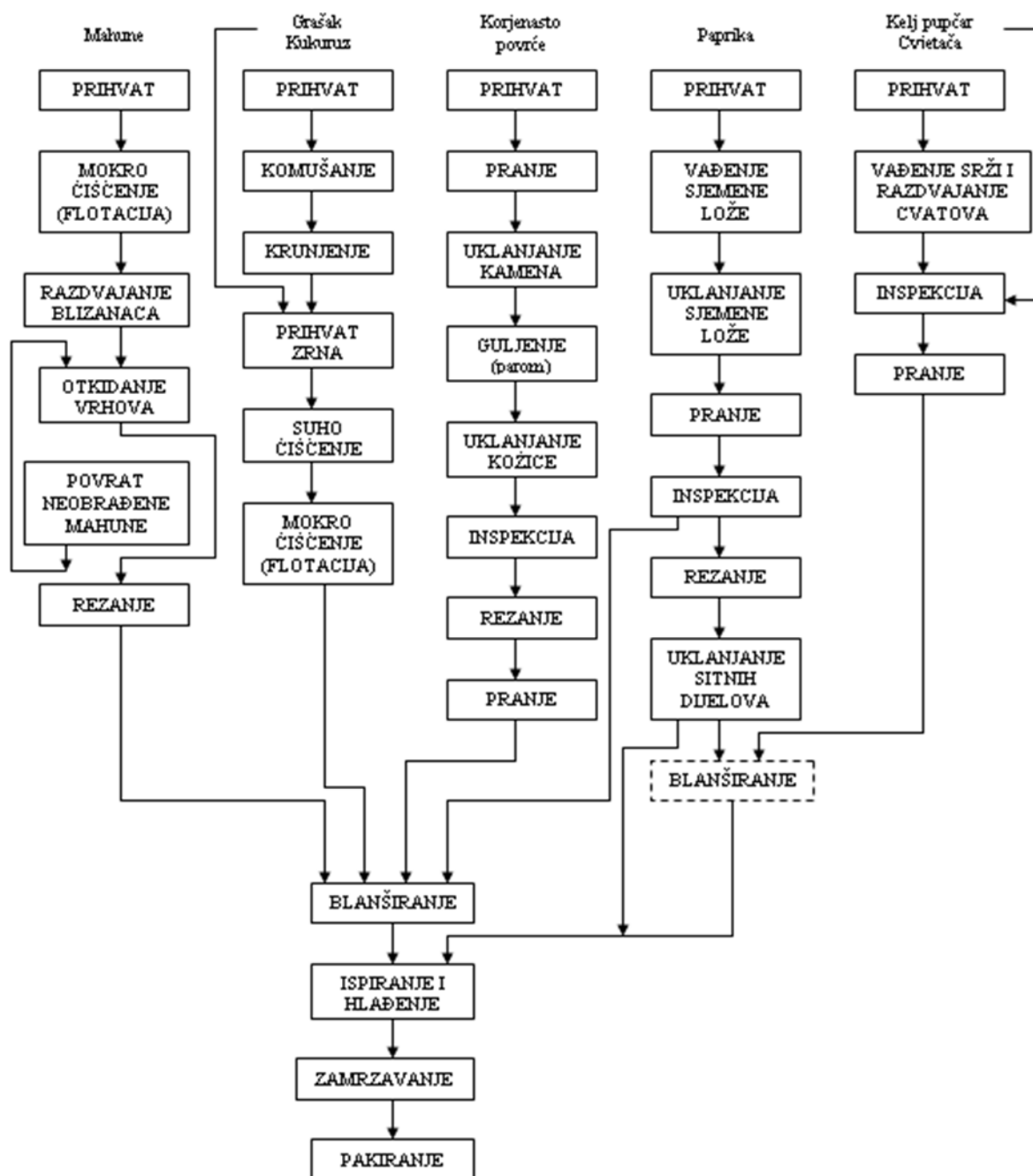
Brzo zamrzavanje je postupak koji traje od 10 do 60 minuta. Postupak brzog zamrzavanja zrna graška izvodi se u tzv. kontinualnim tunelima različitih izvedbi. Najčešće se koriste dva različita načina smrzavanja graška, kontinuirani tuneli sa trakama ili zamrzavanje u struji ohlađenog zraka.

U kontinuiranim tunelima sa trakama zamrzavanje se izvodi tako da prethodno pripremljeno zrno pomoću elevatora neprekidno donosi na traku, koja ga prenosi kroz hladni prostor tunela gdje se smrzava, a zatim smrznuta sirovina izlazi iz tunela i pakira u ambalažu.

Zamrzavanje zrna se izvodi pomoću ohlađenog zraka koji uz pomoć ventilatora cirkulira kroz tunel. Kretanje zraka i sirovine mogu biti različiti. Vrijeme i brzina smrzavanja određuju se brzinom kretanja trake i intenzitetom unošenja sirovine koja se zamrzava. Postupak zamrzavanja traje od 10 do 15 minuta sa temperaturom u sredini sirovine od -18°C .

Zamrzavanje u struji ohlađenog zraka provodi se tako da su na dnu tunela smješteni ventilatori, a iznad njih rashladna tijela. Prethodno pripremljeno zrno neprekidno se ubacuje u tunel pomoću elevatora. Čim zrno uđe u tunel dolazi u doticaj sa zračnom strujom koja se kreće prema gore (od ventilatora preko rashladnog tijela) i diže zrno do određene visine gdje ga zadržava u lebdećem fluidizirajućem stanju. Zrno se istovremeno kreće od ulazne prema izlaznoj strani tunela, gdje završava zamrzavanje sirovine. Kroz cijeli postupak zamrzavanja sirovina se nalazi u stanju fluidizacije. Zrno mora biti slobodno za vrijeme zamrzavanja. Nakon prolaska kroz sirovinu hladni zrak se ponovno vraća na ventilatore i rashladna tijela, a zatim i na sirovinu.

ICF tehnika (engl. Immersion Chilling and Freezing) je postupak zamrzavanja pri čemu se ostvaruju brojne prednosti u odnosu na standardne metode: bolja teksturalna svojstva, manja dehidracija za vrijeme procesa zamrzavanja, brži prijenos topline, tj. znatno brže zamrzavanje, te niži operativni i investicijski troškovi. Uz sve prednosti, ovaj način još nije primjenjiv u tolikoj mjeri u industrijskim pogonima (Kennedy, 2003.).



Slika 5 Shematski prikaz proizvodnje zamrznutog povrća (Lovrić i Piližota, 1994.)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

1. Provesti mjerenje parametara teksture, boje i termičku analizu svježeg graška
2. Odrediti parametre kemijskog sastava (topljiva suha tvar, udio reducirajućih i ukupnih šećera, udio askorbinske kiseline i ukupnih polifenola i pH vrijednost svježeg graška različitih kalibara)
3. Provesti blanširanje graška kalibra > 9mm i odrediti ispitivane parametre u uzorcima blanširanog graška
4. Provesti zamrzavanje graška uranjanjem (imerzijom) u tekući dušik (D) i zamrzavanje graška u zamrzivaču-komori (Z)
5. Provesti mjerenje boje, teksturalnih i termofizičkih svojstava smrznutog graška nakon jednog mjeseca i šest mjeseci skladištenja pri temperaturi od -18 °C
6. Odrediti parametre kemijskog sastava i pH vrijednosti smrznutog graška nakon jednog mjeseca i šest mjeseci skladištenja na temperaturi od -18 °C
7. Utvrditi postoje li promjene u ispitivanim uzorcima s obzirom na način zamrzavanja i period skladištenja

3.2. MATERIJAL I METODE

3.2.1. Materijali

Ispitivanja su provedena na grašku sorte „Čudo Amerike“ ubranim u okolici Osijeka. Grašak je ubran neposredno prije provedenih analiza.

Priprema uzoraka

Najprije je provedeno ljuštenje i uklanjanje mahune graška, čišćenje, probiranje, sortiranje, odnosno kalibriranje. Pomoću sita sa otvorima promjera 9 mm odvojeni su kalibri sa promjerom većim od 9 mm, dok su manji promjeri dodatno kalibrirani, pri čemu su odvojena nedovoljno zrela zrna i zrna kalibara manjih od 7 mm. Dio uzorka je dezintegriran u svrhu određivanja boje i termofizičkih svojstava.

Grašak kalibara 7-9 mm je blanširan 2 minute u vrućoj vodi pri temperaturi 90 °C i brzo ohlađen, dok je grašak promjera većeg od 9 mm blanširan u trajanju od 3 minute. Dio

neblanširanog graška je zamrznut u klasičnom zamrzivaču (komori) i skladišten pri temperaturi od $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Prije zamrzavanja tekućim dušikom, grašak je spakiran u aluminijske posudice obavijene aluminijskom folijom. Tako zapakirane posudice su uranjane u tekući dušik, pri čemu je vrijeme zamrzavanja trajalo jednu minutu. Tako zamrznuti uzorci su prebačeni u klasični zamrzivač i čuvani 6 mjeseci pri temperaturi od $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.2. Metode

Metode koje su korištene za određivanje fizikalno-kemijskih analiza su:

- Određivanje šećera (prirodnih i ukupnih) metodom po Luff-Schoorlu
- Određivanje askorbinske kiseline titracijom sa 2,6-diklorfenolindofenolom
- Određivanje ukupnih fenola spektrofotometrijski modificiranom Folin-Ciocalteu-ovom metodom
- Određivanje topljive suhe tvari (refraktometrijski)
- Određivanje pH vrijednosti pomoću pH metra

Mjerenje boje

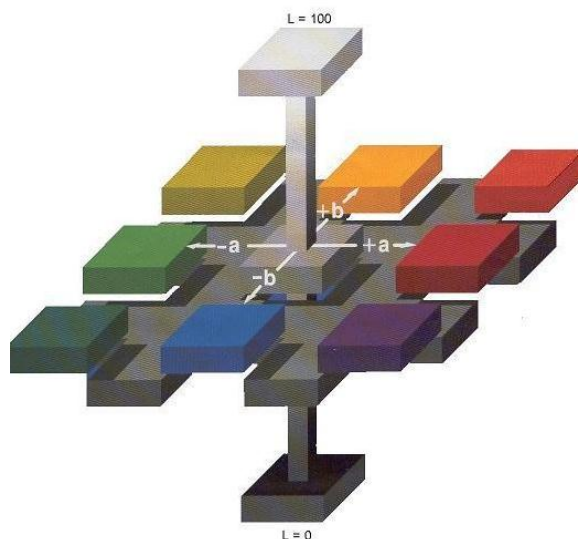
Za mjerenje boje uzoraka korišten je kromametar Minolta CR-300 (Chroma Meter, Japan). Mjerna glava promjera 8mm koristi difuzno osvjetljenje pri 0° . Pulsirajuća ksenonska lampa omogućuje ujednačeno difuzno osvjetljenje uzorka. Svjetlost se odbija okomito od površine uzorka i skuplja se u šest silikonskih fotoćelija. Računalo zapisuje podatke i izražava u pet sustava. U radu su korišteni sustavi $L^*a^*b^*$ i $L^*C^*h^{**}$.

L^* vrijednost određuje je li nešto svijetlo ili tamno. Ako L^* iznosi 0, tada je predmet mjerenja crne boje, a ako L^* iznosi 100 onda je bijele boje.

a^* vrijednost može biti pozitivna ili negativna. Ako je pozitivna, tada je rezultat mjerenja crvena boja, a ako je negativna onda je rezultat nijanse zelene boje.

b^* vrijednost također može biti pozitivna ili negativna. U prvom slučaju rezultat mjerenja je žuta boja, a u drugom plava.

U $L^*C^*h^*$ sustavu parametar L^* je isti kao i u $L^*a^*b^*$. Parametar C^* predstavlja intenzitet boje i pozitivan je kada je boja neutralna, a negativan kada je boja potpuno zasićena. Posljednji parametar je h° , koji predstavlja kut (engl. „hue angle“) promjene boje, odnosno nijansu boje s obzirom na parametar a^* . Iskazuje se u stupnjevima, od 0° do 360° .



Slika 6 Prikaz načina očitavanja boje u $L^*a^*b^*$ sustavu

Na temelju izmjerenih $L^*a^*b^*$ vrijednosti obavljen je izračun ukupne promjene boje (ΔE), prema izrazu (1):

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

gdje su ΔL , Δa i Δb - razlike vrijednosti u pojedinom uzorku u odnosu na početno mjerenje (svježi grašak).

Odnos ukupne promjene boje u odnosu na ljudsku percepciju može se prikazati opisom prikazanim u **Tablici 4**.

Tablica 4 Odnos između izračunate promjene boje, ΔE i ljudske percepcije boje

ΔE	Vidljivost razlike ljudskim okom
< 0,2	Nije vidljiva razlika
0,2 – 1	Vrlo mala vidljivost razlike
1 – 3	Mala vidljivost razlike
3 – 6	Prosječna vidljivost razlike
> 6	Velika vidljivost razlike

Mjerenje teksturalnih svojstava

Mjerenje teksturalnih svojstava provedeno je pomoću teksturometra TA.XT plus (Stable Micro Systems, Velika Britanija).

Penetracijski test („puncture“ test) obično se koristi za testiranje sirovina kao što su povrće i voće i dr. Kod penetracijskog testa mjeri se sila koja je potrebna kako bi se postigla određena penetracijska dubina i dubina penetracije u ovisnosti o vremenu, pod određenim uvjetima. Koristi se kao indeks čvrstoće, odnosno tvrdoće hrane. Prilikom izvođenja ovog testa uključene su i kompresija i sila smicanja. Što je sila veća ili dubina prodiranja manja, uz konstantnu silu, materijal je otporniji.

Kao mjerno tijelo korišten je cilindrični nastavak promjera 2 mm, izrađen od nehrđajućeg čelika. Parametri testa su:

- Sila reagiranja: 5 g
- Dubina mjerenja: 5 mm
- Brzina prije mjerenja: 1,5 mms⁻¹
- Brzina tijekom mjerenja: 1,5 mms⁻¹
- Brzina nakon mjerenja: 10 mms⁻¹

U svakom uzorku su mjereni „bioyield“ točka (engl. „bioyield point“, BP), koja predstavlja najveću vrijednost sile koja je potrebna za penetraciju u uzorak) i čvrstoća (engl. „firmness“, F), a vrijednosti su izražene u gramima.

Mjerenje termofizičkih svojstava

Za praćenje termičkog «ponašanja» uzoraka korišten je kalorimetar DSC model 822^e (Mettler-Toledo, Švicarska). To je uređaj za izvođenje dinamičkih mjerenja diferencijalne kalorimetrije u temperaturnom području od -150 do 500 °C i bazira se na Boersma ili engl. heat flux principu, odnosno DMK metodi toplinskog toka. Uređaj je opremljen keramičkim senzorom FRS 5 sa 56 termoparova (Au-Au/Pd). U radu je korištena opcija hlađenja sa tekućim dušikom, a mjerenja su provedena u atmosferi dušika čistoće 5.0. Totalna kalibracija uređaja provedena je sa smjesom n-oktan/In, dok je kalibracija toplinskog toka napravljena sa indijem (In).

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

U aluminijske posudice volumena 40 µL, izvagano je 10-12 mg uzorka, a potom su posudice zatvarane s aparatom za zatvaranje posudica (Crucible Sealing Press, Mettler-Toledo). Na sredini poklopca specijalnom iglom je izbušena rupica kako bi hlapljive tvari tijekom mjerenja izlazile iz posudice. Uzorci su smješteni na točno određeno mjesto na nosaču uzoraka (lijevo), a za referentni uzorak (na desnoj strani nosača) je korištena prazna posudica. Nakon zatvaranja mjernog bloka, otvoreni su ventili za dušik, kako bi se uspostavila odgovarajuća atmosfera (protok od 200 mLmin⁻¹ izvan i 80 mLmin⁻¹ unutar sustava), a nakon toga je počelo mjerenje.

U radu su mjerene temperature taljenja (odmrzavanja): početna, temperatura vrha (peak) krivulje i završna temperatura, kao i entalpija taljenja. Metoda mjerenja:

- -70°C (10 minuta)
- -70 do 20 °C (10 °C/ minuti)
- 20°C (5 minuta)

Obrada rezultata

Rezultati mjerenja boje obrađeni su u programu MS Excel. Rezultati mjerenja teksture obrađeni su u programu Texture Expert Version 1.22 Software i MS Excel. Rezultati termičke analize uzoraka obrađeni su u pripadajućem programu.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj rada je usporediti dvije metode zamrzavanja graška: kriogene metode zamrzavanja pomoću tekućeg dušika i klasične metode koja se primjenjuje u domaćinstvima, u zamrzivaču - komori.

Rezultati diplomskog rada prikazani su u **Tablicama 5-8** i **Slikama 7-14**.

Rezultati ispitivanja kemijskog sastava i pH vrijednosti graška za zrna manjeg kalibra (promjer zrna 7-9mm) prikazani su u **Tablici 5**.

Tablica 5 Parametri kemijskog sastava i pH vrijednost svježe ubranog graška i graška zamrznutog pomoću tekućeg dušika (D) ili u komori zamrzivača (Z) nakon jednog i šest mjeseci skladištenja pri $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ (promjer zrna 7-9 mm)

Ispitivani parametri	svježi 7-9 mm	nakon 1 mjesec		nakon 6 mjeseci	
		D 1	Z 1	D 6	Z 6
Topljiva suha tvar (%)	17,4±0	17,6±0	17,4±0	17,6±0	17,4±0
pH	7,0±0	6,8±0	6,8±0	6,8±0	6,8±0
Šećeri - reducirajući (%)	0,16±0	0,22±0	0,13±0	0,22±0	0,13±0
Šećeri - ukupni (%)	3,25±0	3,35±0	3,39±0	3,35±0	3,39±0
Askorbinska kiselina ($\text{mg}100\text{g}^{-1}$)	20,68±0	10,93±0	9,49±0	9,91±0	9,14±0
Fenolne tvari (gL^{-1})	0,95±0,02	0,63±0,03	0,73±0,01	0,54±0,01	0,60±0

Topljiva suha tvar svježega graška iznosila je 17,4 %, što je u skladu sa podacima iz literature (Forni i sur., 1991; Nilson i sur., 2004.). Kod graška smrznutog u komori zamrzivača nije došlo do promjene nakon jednog i šest mjeseci skladištenja, dok su kod graška smrznutog pomoću tekućeg dušika promjene u suhoj tvari tijekom skladištenja neznatne (17,6 %).

Izmjerena pH vrijednost svježeg graška iznosila je 7,0. Blagi pad pH vrijednosti dogodio se i kod graška zamrznutog pomoću tekućeg dušika i u komori zamrzivača. Nakon jednog i šest mjeseci skladištenja zabilježeni pH je 6,8. Zabilježene neznatne promjene pH u ovom istraživanju uočene su nakon određenih perioda skladištenja smrznutog graška i u istraživanjima drugih autora (Berg, 1964.; Lim i sur., 2006.).

Sadržaj reducirajućih šećera svježeg graška iznosio je 0,16 %. Nakon jednog i šest mjeseci skladištenja grašak zamrznut pomoću tekućeg dušika pokazuje porast reducirajućih šećera na 0,22 %. No, grašak skladišten u komori zamrzivača i nakon jednog i šest mjeseci pokazuje sniženje vrijednosti reducirajućih šećera (0,13 %).

Sadržaj ukupnih šećera u svježem grašku iznosio je 3,25 %. Porast vrijednosti tijekom skladištenja i jednom i drugom metodom može se zanemariti, jer su promjene minimalne i iznose oko 0,1 %. Može se zaključiti da nije došlo do promjena u sadržaju šećera tijekom skladištenja.

Kako bi ispitali utjecaj zamrzavanja na vitaminsku vrijednost graška, odabrana je askorbinska kiselina kao jedan od osnovnih i vrlo nestabilnih nutrijenata. Vrlo je osjetljiva tijekom rukovanja i procesiranja jer lako oksidira, reagira na pH, svjetlost i termolabilna je. Sadržaj askorbinske kiseline u svježem grašku iznosio je $20,68 \text{ mg}100\text{g}^{-1}$, što je u skladu sa literaturnim vrijednostima za askorbinsku kiselinu. Tako Gokmen i sur. (2005.) u svom istraživanju navode vrijednost $26,12 \text{ mg}100\text{g}^{-1}$ askorbinske kiseline, a po Niketić-Aleksić i sur. (1989.) grašak sadrži $25 \text{ mg}100\text{g}^{-1}$ askorbinske kiseline. Nakon mjesec dana i šest mjeseci skladištenja uočen je značajan pad sadržaja askorbinske kiseline u smrznutom grašku, što potvrđuju i istraživanja Lee i sur. (1982). Kod graška smrznutog pomoću tekućeg dušika sadržaj askorbinske kiseline bio je $10,98 \text{ mg}100\text{g}^{-1}$ nakon mjesec dana, a nakon 6 mjeseci iznosio je $9,91 \text{ mg}100\text{g}^{-1}$, dok je kod graška smrznutog u komori zamrzivača i nakon mjesec i šest mjeseci gubitak askorbinske kiseline bio još izraženiji, 54 % odnosno 56 %.

Koncentracija fenolnih tvari u svježem grašku iznosila je $0,95 \text{ gL}^{-1}$. Izraženiji pad sadržaja fenolnih tvari dogodio se smrzavanjem pomoću tekućeg dušika nakon mjesec dana, kada je vrijednost iznosila $0,63 \text{ gL}^{-1}$, ali nakon šest mjeseci skladištenja kod obje vrste uzoraka vrijednosti su bile približne, $0,54 \text{ gL}^{-1}$ i $0,6 \text{ gL}^{-1}$.

Tablica 6 Parametri kemijskog sastava i pH vrijednost svježe ubranog graška i graška zamrznutog pomoću tekućeg dušika (D) ili u komori zamrzivača (Z) nakon jednog i šest mjeseci skladištenja pri $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ (promjer zrna veći od 9 mm)

Ispitivani parametri	svježi >9 mm	nakon 1 mjesec		nakon 6 mjeseci	
		D 1	Z 1	D 6	Z 6
Topljiva suha tvar (%)	17,4±0	17,6±0	17,8±0	17,6±0	17,8±0
pH	6,9±0	6,8±0	7,0±0	6,9±0	6,9±0
Šećeri - reducirajući (%)	0,16±0	0,19±0	0,19±0	0,19±0	0,18±0
Šećeri - ukupni (%)	3,32±0	3,25±0	3,25±0	3,25±0	3,24±0
Askorbinska kiselina ($\text{mg}100\text{g}^{-1}$)	16,53±0	9,48±0	8,24±0	6,85±0	8,38±0
Fenolne tvari (gL^{-1})	0,86±0,01	0,57±0,01	0,65±0,03	0,58±0	0,57±0,01

Rezultati ispitivanja kemijskog sastava i pH vrijednosti graška (promjer zrna veći od 9mm) prikazani su u **Tablici 6**. Promjene u usporedbi sa uzorcima graška promjera 7-9 mm nisu značajnije, osim kod askorbinske kiseline. Sadržaj askorbinske kiseline u zrnima graška većih dimenzija (veći od 9 mm) bio je manji i iznosio je $16,53\text{ mg}100\text{g}^{-1}$. Slični rezultati dobiveni su u istraživanju kojeg su proveli Lee i sur. (1982.). Nakon šest mjeseci skladištenja kod oba načina zamrzavanja zabilježeni su gubici od 32,6 %, odnosno 33,7 % (u uzorcima smrznutim u komori zamrzivača).

Rezultati ispitivanja nekih fizikalno-kemijskih parametara u grašku nakon blanširanja i blanširanom smrznutom grašku nakon 6 mjeseci skladištenja u odnosu na svježi grašak prikazani su u **Tablici 7**.

Tablica 7 Neki parametri kemijskog sastava i pH u svježem, blanširanom i grašku zamrznutom pomoću tekućeg dušika (D) ili u komori zamrzivača (Z) nakon šest mjeseci skladištenja pri -18 °C (promjer zrna veći od 9 mm)

Ispitivani parametri	svježi	blanširani	skladišteni	
			D 6	Z 6
Topljiva suha tvar (%)	17,4±0	17,3±0	17,2±0	17,0±0
pH	6,9±0	6,6±0	6,5±0	6,4±0
Askorbinska kiselina (mg100g ⁻¹)	16,53±0	10,55 ±0	6,48±0,54	5,71±0,54
Fenolne tvari (gL ⁻¹)	0,86±0,01	0,76±0,01	0,57±0,01	0,54±0,002

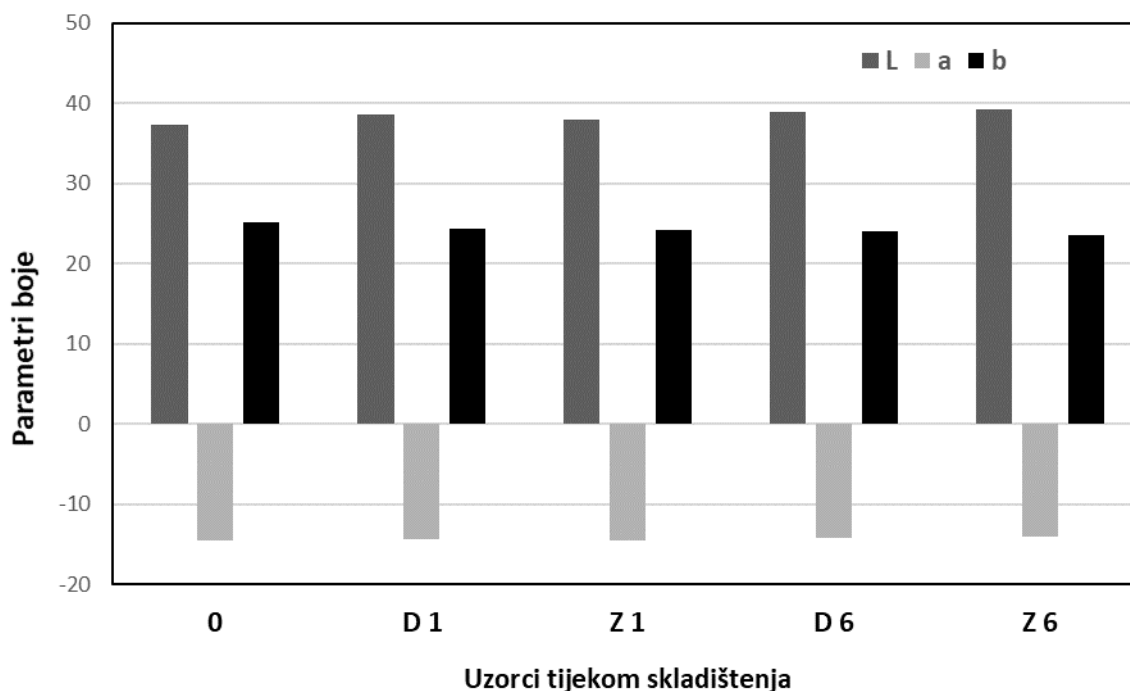
Sniženje udjela topljive suhe tvari nakon zamrzavanja klasičnim postupkom, a tijekom skladištenja (od 17,4 % do 17 %) može se objasniti odvajanjem tekućine tijekom odmrzavanja.

Sadržaj askorbinske kiseline u svježem grašku iznosio je 16,53 mg100g⁻¹, a blanširanjem je došlo do pada sadržaja askorbinske kiseline na 10,55 mg100g⁻¹ (gubitak od 36,2 %), dok je nakon zamrzavanja i šest mjeseci skladištenja došlo do još većeg pada sadržaja askorbinske kiseline na 5,71 mg100g⁻¹ (Z6) tj. 6,48 mg100g⁻¹ (D6). U istraživanjima koja su provodili Gokmen i sur. (2005) te Lee i sur. (1982) došlo je također do značajnijeg pada sadržaja askorbinske kiseline nakon blanširanja i tijekom skladištenja graška. Međutim, usporedbom rezultata blanširanih i neblanširanih uzoraka nakon skladištenja, gubitak nastao blanširanjem nije se značajnije mijenjao nakon 6 mjeseci skladištenja i iznosio je 2,4 % kod uzoraka smrznutih dušikom u odnosu na uzorke smrznute klasičnim putem, kada je iznosio 9,6 %.

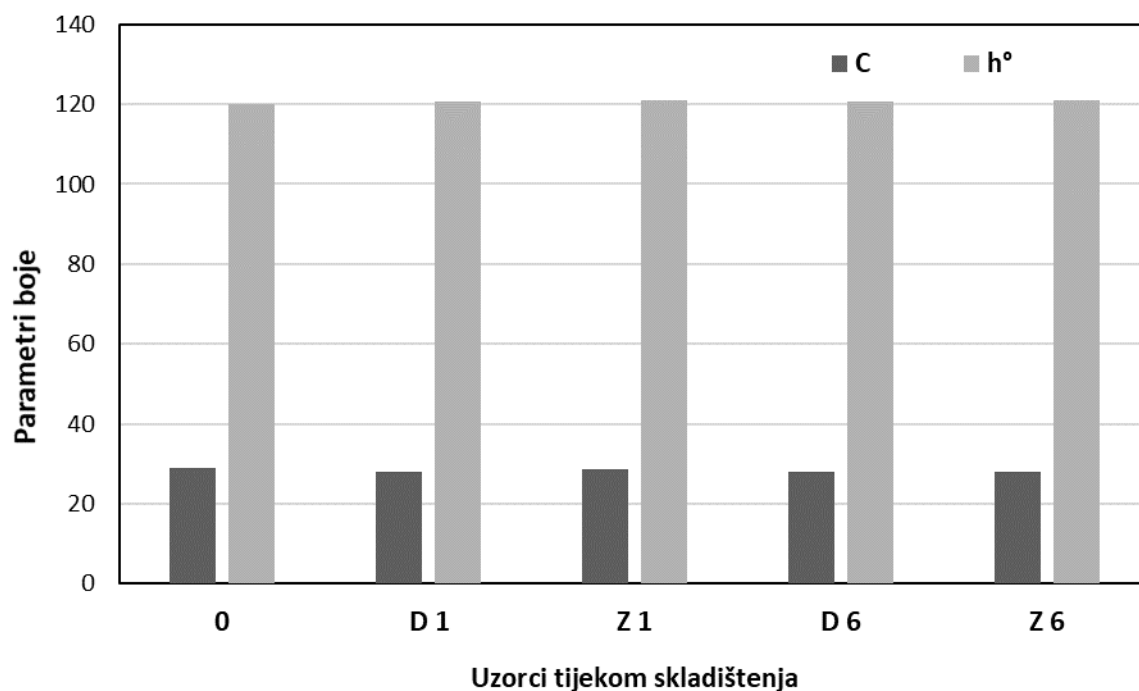
Blanširanjem nije došlo do značajnije promjene u koncentraciji fenolnih tvari. Nakon šest mjeseci skladištenja koncentracija fenolnih tvari se smanjila na oko 0,5-0,6 gL⁻¹, što su iste vrijednosti kao i u uzorcima neblanširanog graška nakon 6 mjeseci skladištenja.

Mjerenje i praćenje promjene boje provedeno je uz pomoć kromametra korištenjem L*a*b i L*C*h sustava. Dobiveni rezultati prikazani su na **Slikama 7-11**. Iz rezultata je vidljivo da je tijekom skladištenja došlo do minimalnog porasta vrijednosti L vrijednosti, što je u skladu s rezultatima koje su dobili Lim i sur. (2006). Kod parametra a* nije došlo do značajnijih promjena s obzirom na vrijeme skladištenja. Kod b* parametra došlo do određenih

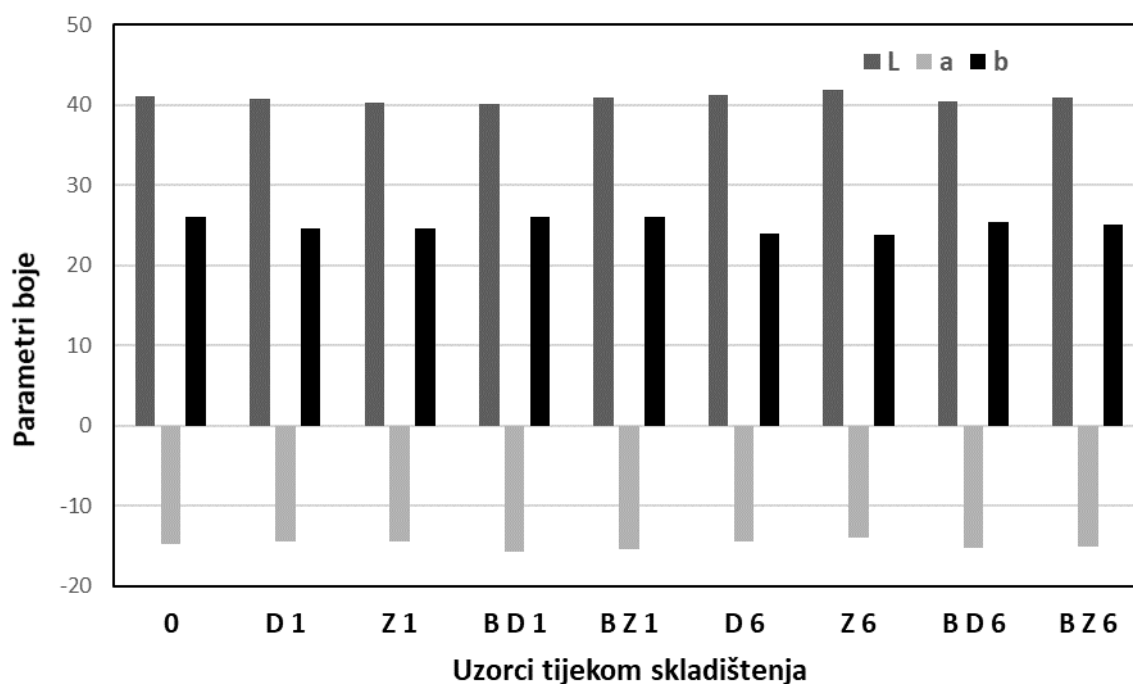
promjena boje svježeg graška u odnosu na skladištene uzorke. Za svježi grašak vrijednost b je 25,17 (promjer 7-9) odnosno 26,01 (promjer >9mm), a nakon skladištenja došlo je do smanjenja b^* vrijednosti na 24,33 tj. 24,68 nakon mjesec dana skladištenja. Parametar C (intenzitet boje) se zanemarivo smanjio prilikom skladištenja, a najveća promjena se dogodila nakon 6 mjeseci skladištenja. Parametar h^* (kut promjene boje u odnosu na a^*) se kod svih uzoraka povećavao tijekom skladištenja, ali ne značajno. Ukupna promjena boje (delta E) najveća je nakon jednog i šest mjeseci skladištenja graška (promjera 7-9 mm). Ukupna promjena boje povećavala se sa duljinom skladištenja, što je i razumljivo, a bila je najmanja kod blanširanog graška (0,64 do 1,4). Najveću promjenu boje su nakon 6 mjeseci imali neblanširani uzorci smrznuti klasičnim načinom zamrzavanja, pri čemu je isti rezultat dobiven za različite kalibre graška (2,5).



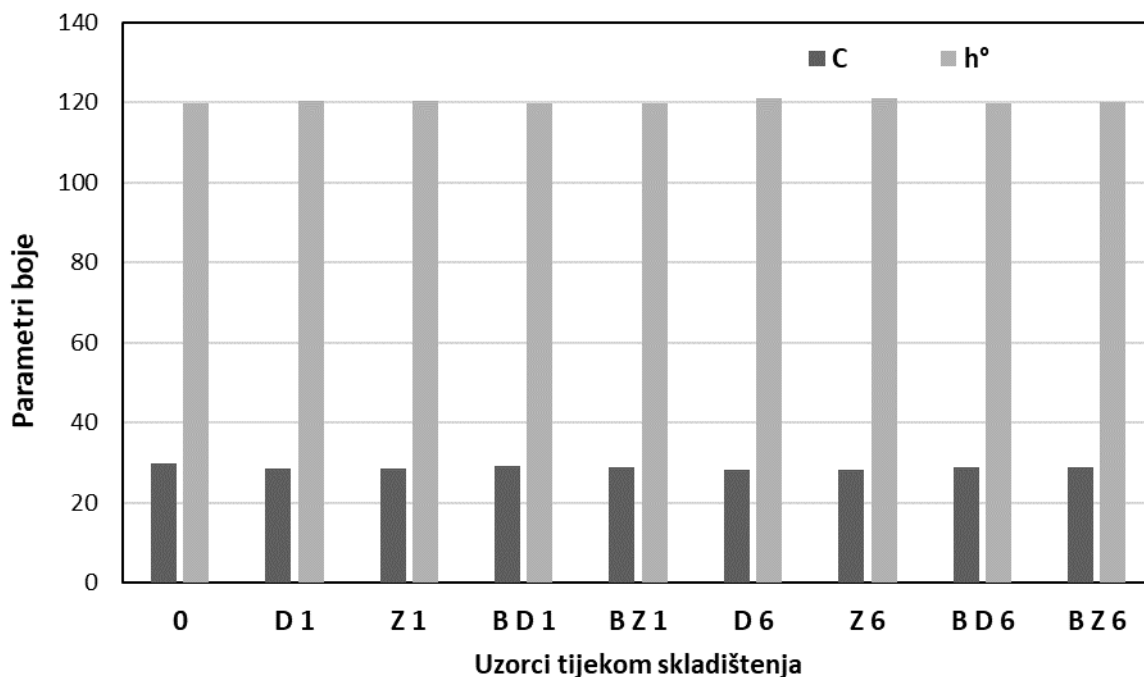
Slika 7 Parametri $L^*a^*b^*$ sustava u svježem grašku (0) i grašku zamrznutom pomoću tekućeg dušika (D) ili u komori zamrzivača (Z) nakon jednog i šest mjeseci skladištenja pri -18 °C (promjer zrna 7-9 mm)



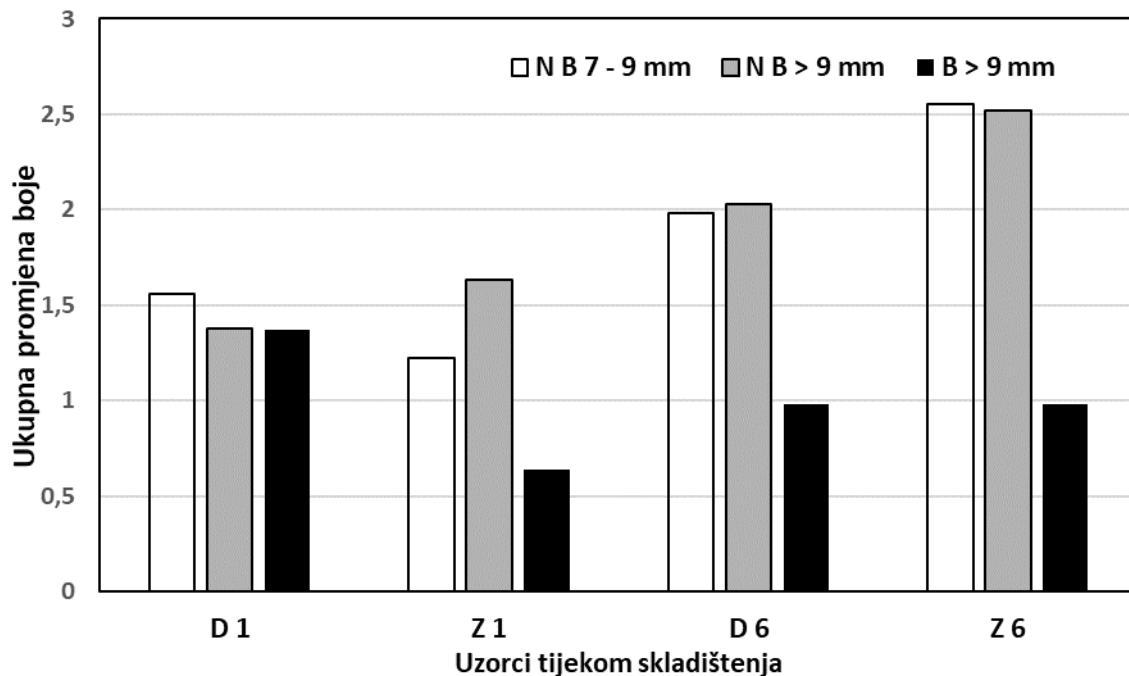
Slika 8 Parametri C* i h° u svježem grašku (0) i grašku zamrznutom pomoću tekućeg dušika (D) ili u komori zamrzivača (Z) nakon jednog i šest mjeseci skladištenja pri -18 °C (promjer zrna 7-9 mm)



Slika 9 Parametri L*a*b* sustava u svježem grašku (0), blanširanom (B) i neblanširanom grašku zamrznutom pomoću tekućeg dušika (D) ili u komori zamrzivača (Z) nakon jednog i šest mjeseci skladištenja pri -18 °C (promjer zrna veći od 9 mm)



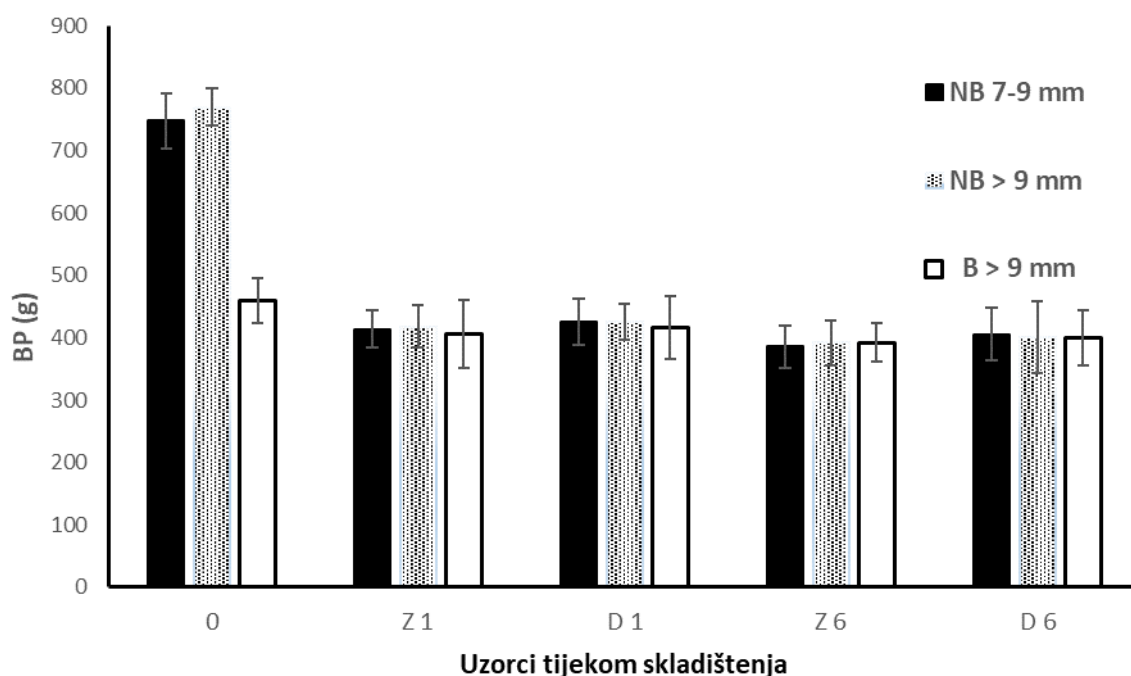
Slika 10 Parametri C* i h° u svježem grašku (0), blanširanom (B) i neblanširanom grašku zamrznutom pomoću tekućeg dušika (D) ili u komori zamrzivača (Z) nakon jednog i šest mjeseci skladištenja pri -18 °C (promjer zrna veći od 9 mm)



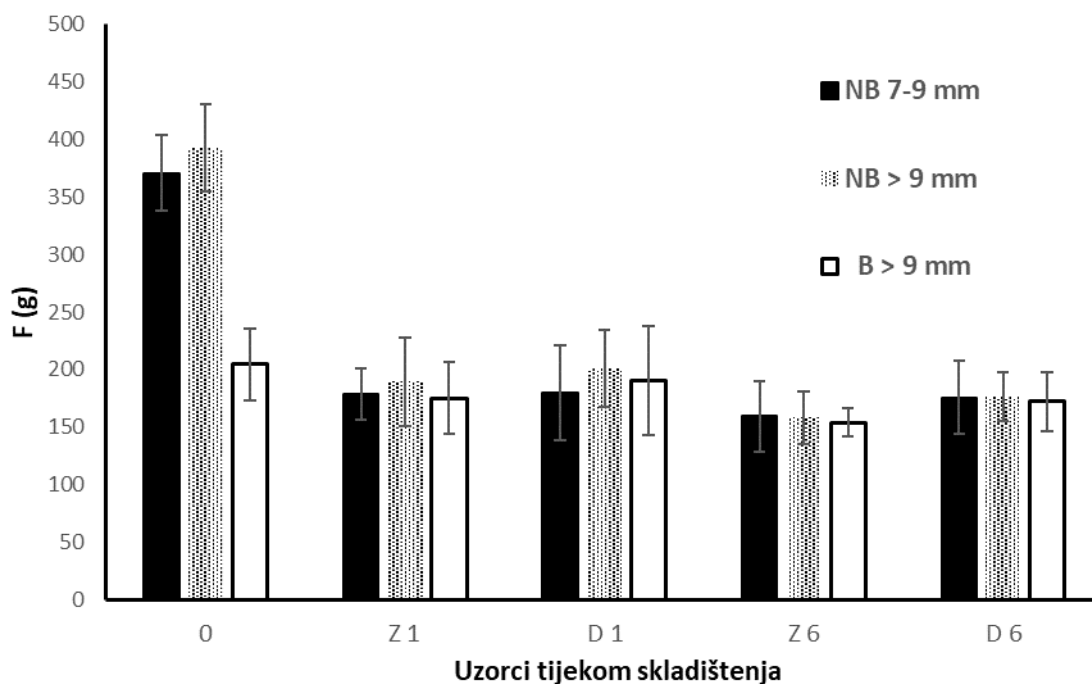
Slika 11 Ukupna promjena boje (delta E) u blanširanom (B) i neblanširanom (N B) grašku zamrznutom pomoću tekućeg dušika (D) ili u komori zamrzivača (Z) nakon jednog i šest mjeseci skladištenja pri -18 °C (izračunata prema svježem grašku)

Parametri teksture uzoraka - „bioyield“ točka i čvrstoća uzoraka mjereni su teksturometrom. Rezultati analiza prikazani su na **Slikama 12 i 13**.

Vrijednosti maksimalne sile, tzv. „bioyield“ točke, tj. točke probijanja ploda smanjivale su se tijekom skladištenja, što se može objasniti degradativnim procesima, enzimski ili neenzimski kataliziranim reakcijama, što dovodi do omekšanja zrna graška. Najmanji pad vrijednosti je zabilježen kod blanširanog graška zamrznutom u tekućem dušiku. Usporedbom dva načina zamrzavanja može se vidjeti da je veći pad vrijednosti za čvrstoću zabilježen u uzorcima zamrznutim u komori zamrzivača. Nakon 6 mjeseci skladištenja manje značajno smanjenje vrijednosti čvrstoće zabilježeno je kod svih uzoraka, pri čemu nije bilo značajnije razlike u izmjerenim vrijednostima čvrstoće između uzoraka.



Slika 12 Maksimalna sila penetracije (BP) u svježem grašku prije zamrzavanja (0), neblanširanom (NB) i blanširanom grašku (BG) zamrznutom pomoću tekućeg dušika ili u komori zamrzivača nakon jednog (D 1, Z 1) i šest mjeseci (D 6, Z 6) skladištenja pri -18 °C



Slika 13 Čvrstoća (F) svježeg graška prije zamrzavanja (0), neblanširanog (NB) i blanširanog graška (BG) smrznutom pomoću tekućeg dušika ili u komori zamrzivača nakon jednog (D 1, Z 1) i šest mjeseci (D 6, Z 6) skladištenja pri -18°C

Rezultati termičke analize provedene pomoću diferencijalnog motridbenog kalorimetra prikazani su u **Tablici 8** i na **Slici 14**.

Budući da nije bilo značajnijih razlika između načina zamrzavanja, zbog odmrzavanja i vaganja uzoraka, napravljena je usporedba uzoraka u smislu njihove pripreme. Analizirani su zrna graška koja su neposredno prije vaganja usitnjena i miksana kaša graška. Na **Slici 14** primjećuju se oštiri i viši pikovi kod uzoraka kaše, kao i veća entalpija taljenja (odmrzavanja), te neznatno povišenje temperatura faznog prijelaza u skladištenim uzorcima. Blanširani uzorci su pokazali najviše temperature taljenja, pri čemu također nisu zabilježene značajnije razlike s obzirom na period skladištenja uzoraka.

Tablica 8 Termička analiza svježeg i blanširanog graška prije i poslije 6 mjeseci skladištenja pri -18 °C (promjer zrna veći od 9 mm)

Uzorak	ΔH (Jg ⁻¹)	Temperature taljenja (°C)		
		početna	„peak“	završna
ZR 0	106,99±4,3	-3,69±0,0	2,69±0,0	7,86±0,1
ZR 6	100,74±2,8	-3,01±0,1	2,51±0,1	7,78±0,1
K 0	158,92±4,0	-2,23±0,1	3,32±0,0	7,68±0,1
K 6	161,76±1,0	-2,14±0,1	3,50±0,0	7,72±0,0
BZR 0	149,37±0,9	-1,97±0,2	4,75±0,1	9,15±1,3
BZR 6	173,41±2,2	-1,82±0,5	5,89±1,1	10,1±2,1
BK 0	160,84±6,7	-0,85±0,0	4,59±0,1	7,21±0,1
BK 6	156,13±0,8	-0,51±0,9	4,99±0,6	7,29±0,9

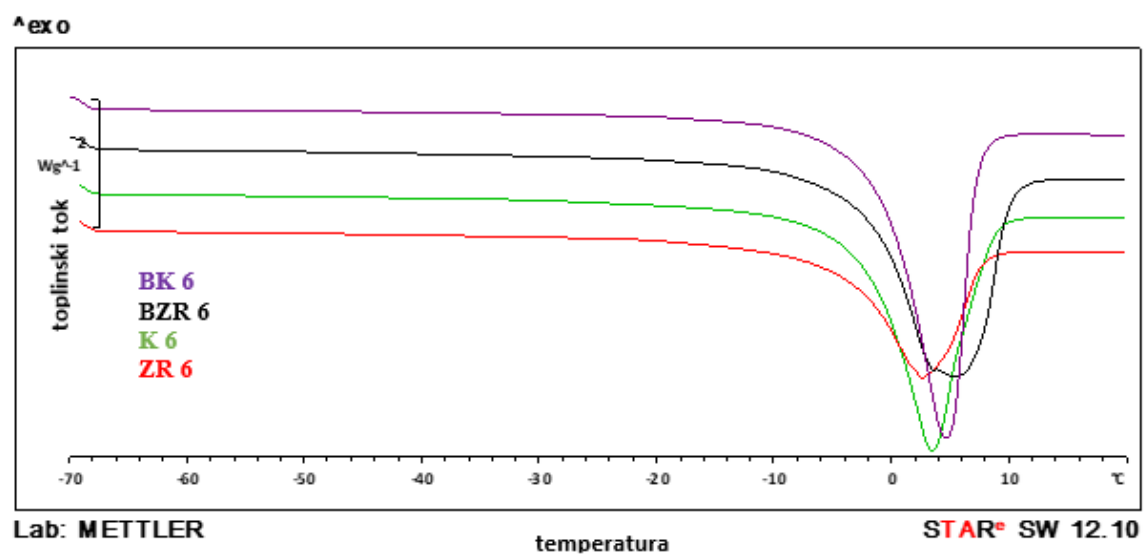
ZR 0 - svježa zrna

K 0 - svježa kaša

BZR 0 – zrno nakon
blanširanja

BK 0 - blanširana kaša

ZR 6 - zrna nakon
skladištenjaK 6 - kaša nakon
skladištenjaBZR 6 – blanširano zrno
nakon skladištenjaBK 6 - blanširana kaša
nakon skladištenja ΔH -entalpija taljenja (odmrzavanja)



Slika 14 Termička slika odabranih uzoraka neblanširanog i blanširanog graška (zrna i kaše) nakon 6 mjeseci skladištenja pri $-18^{\circ}C$

5. ZAKLJUČCI

Na osnovu rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- ispitivanjem parametara kemijskog sastava i pH vrijednosti tijekom skladištenja smrznutog graška manjeg kalibra (promjera 7-9 mm) može se zaključiti da nije došlo do značajnijih promjena, uz izuzetak degradacije askorbinske kiseline; veći gubitak askorbinske kiseline nakon šest mjeseci skladištenja zabilježen je u uzorcima zamrznutim u komori zamrzivača (56 %) u odnosu na uzorke zamrznute u tekućem dušiku (52 %)
- ispitivanjem parametara kemijskog sastava i pH vrijednosti graška većeg kalibra (promjer zrna veći od 9mm) nisu se dogodile značajnije promjene u uzorcima nakon skladištenja, ali je zato gubitak askorbinske kiseline bio izraženiji (49-59 %) nego kod manjeg kalibra graška
- gubitak askorbinske kiseline nastao blanširanjem (36 %) nije se značajnije mijenjao tijekom 6 mjeseci skladištenja kod blanširanih uzoraka zamrznutih dušikom (2 %), u odnosu na uzorke zamrznute klasičnom metodom (oko 10 %)
- nakon 6 mjeseci skladištenja, najveći gubitak askorbinske kiseline zabilježen je u blanširanim uzorcima zamrznutim u komori zamrzivača, a gubitak je iznosio 65 % u odnosu na početni sadržaj askorbinske kiseline u svježem grašku
- ukupna promjena boje u uzorcima povećavala se sa duljinom skladištenja; najmanja promjena boje nakon šest mjeseci zabilježena je kod blanširanog graška, a najveću promjenu boje imali su neblanširani uzorci graška manjeg kalibra zamrznuti klasičnim načinom zamrzavanja
- usporedbom dva načina zamrzavanja može se zaključiti da je veći pad vrijednosti čvrstoće zabilježen u uzorcima zamrznutim u komori zamrzivača, odnosno da su bolju održivost u pogledu čvrstoće tijekom skladištenja imali uzorci graška zamrznuti u tekućem dušiku
- najmanji gubitak čvrstoće zabilježen je kod blanširanog graška zamrznutog u tekućem dušiku; od 1. do 6. mjeseca skladištenja pad čvrstoće bio je manje izražen, pri čemu nije bilo značajnije razlike u izmjerenim vrijednostima čvrstoće između ispitivanih uzoraka na kraju perioda skladištenja

- nakon provedene termičke analize, usporedbom uzoraka svježeg i blanširanog graška, zabilježene su razlike u temperaturama taljenja (odmrzavanja); blanširani uzorci su pokazali više temperature taljenja (početna, "peak" krivulje), pri čemu nisu zabilježene značajnije razlike s obzirom na skladištenje uzoraka

6. LITERATURA

-
- Akroyd, WE, Doughty, J: Legumes in Human Nutrition. FAO Food and Nutrition Paper No. 20. Food and Agricultural Organization of the United Nations. Rome, Italy, 1982.
- Attrey, D P: Safety and quality of frozen foods. Food Safety in the 21st Century, Academic Press, Cambridge, 2017.
- Azodanlou R, Darbellay C, Luisier J, Villettaz J-C, Amad R: Changes in flavour and texture during the ripening of strawberries. *European Food Research and Technology* 218:167-172, 2004.
- Barbosa-Cánovas GV, Altunakar B, Mejía-Lorío DJ. Introduction to freezing. U: Barbosa-Cánovas GV, Altunakar B, Mejía-Lorío DJ (Eds.), Freezing of Fruits and Vegetables: An Agribusiness Alternative for Rural and Semi-Rural Areas. Chapter 1. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 1-36, 2005.
- Baldev B: Origin, distribution, taxonomy, and morphology. U Baldev B, Ramanujam S, Jain H K, (Eds.), Pulse crops (pp. 3–51). New Delhi, India: Oxford IBH Publishing Co., 1988.
- Berg LVD, Physiochemical changes in some frozen foods. *Journal of Food Science* 61, 540–543, 1964.
- Bishnoi S, Khetarpaul N, Yadav RK: Effect of domestic processing and cooking methods on phytic acid and polyphenol contents of pea cultivars (*Pisum sativum*), *Plant Foods for Human Nutrition* 45 (4), 381-388, 1994.
- Blanshard JMV, Franks F, Ice crystallization and its control in frozen-food systems. Food Structure and behavior, Academic Press, London, UK, 51-65., 1987.
- Celli BG, Ghanem A, Su-Ling Brooks M, Influence of freezing process and frozen storage on the quality of fruits and fruit products. *Food Reviews International* 32 (3), 280–304, 2016.
- Canet W: Quality and stability of frozen vegetables. U: Development in Food Preservation - 5 1-51. London: Elsevier Applied Science, 1989.

-
- Canet W, Alvarez MD, Luna P, Fernandez C, Tortosa ME: Blanching effects on chemistry, quality and structure of green beans (cv. Moncayo). *European Food Research Technology* 220: 421– 430, 2005.
- Delgado AE, Sun DW: Heat and mass transfer for predicting freezing processes, a review. *Journal of Food Engineering* 47: 157-174. 2000.
- Dietrich WC, Feinburg B, Olson RL, Roth TL, Winter FH: Freezing of vegetables. U Fundamentals of Food Freezing, 81-135, Van Nostrand Reinhold/AVI, New York, 1977.
- Državni zavod za statistiku: Proizvodnja povrća, voća i grožđa u 2019., https://www.dzs.hr/Hrv_Eng/publication/2019/01-01-28_01_2019.htm, listopad 2020.
- Evans JA: Food Science and Technology, Blackwell Publishing, Oxford, 2008.
- FAO Corporate Document Repository: Freezing of Fruit and Vegetables. www.fao.org/documents/FAO Agricultural Services Bulletin 158, 2005.
- Food and Agriculture Organization: Freezing of Fruits and Vegetables, FAO Agricultural services bulletin 158, Rim, 2005.
- Forni E, Crivelli G, Polesello A, Ghezzi M: Changes in peas due to freezing and storage. *Journal of Food Processing and Preservation* 15:379-389, 1991.
- Foster-Powell K, Holt SH, Brand-Miller JC: International tables of glycaemic index. *American Journal Clinical Nutrition* 62 (4), 871S-890S, 1995.
- George RM, Freezing process used in food industry. *Trends in Food Science and Technology* 4, 134, 1993.
- Herceg Z: Procesi konzerviranja hrane, Tehnička knjiga, Zagreb, 2009.
- Holdsworth SD: The Preservation of Fruits and Vegetable Food Products, Macmillan Press, London, UK, 1983.

-
- Jašić M: Tehnologija voća i povrća. Dio 1, Opšte osobine i čuvanje, hemijski sastav, nutritivna svojstva, fizikalno - hemijska i senzorna svojstva. Tehnološki fakultet Tuzla, Tuzla, 2007.
- Kaess G, Weidemann JF: Freezer burn as a limiting factor in the storage of animal tissue. *Food Technology* 15, 122-128, 1961.
- Kennedy C: Developments in freezing. U *Food Preservation Techniques*, ur. Bogh-Sorensen L. Cambridge, Woodhead Publishing, 228-243, 2003.
- Kennedy C: *Managing Frozen Foods*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2000.
- Koca N, Karadeniz F, Burdurlu HS: Effect of pH on chlorophyll degradation and colour loss in blanched green peas. *Food Chemistry* 100 (2), 609-615, 2007.
- Kopjar M: Materijali sa predavanja iz kolegija „Kemija hrane“ Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2019.
- Lee CY, Massey LM, Buren JP: Effects of post-harvest handling and processing on vitamin contents of peas. *Journal of Food Science* 47 (3), 961-964, 1982.
- Lim M, Wu H, Breckell M, Birch J: Influence of the glass transition and storage temperature of frozen peas on the loss of quality attributes, *International Journal of Food Science and Technology* 41, 507-512, 2006.
- Lovrić T, Piližota V: Konzerviranje i prerada voća i povrća, Nakladni zavod Globus, Zagreb, 1994.
- Lovrić T: *Procesi u prehrambenoj industriji*, Hinus, Zagreb, 2003.
- Martínez-Romero D, Castillo S, Valero D: *Quality Control in Frozen Vegetables*, University Miguel Hernández, Orihuela, Alicante, Spain, 2004.
- Mateljan G, *The World's Healthiest Foods*, Washington, 2007.
- Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja Republike Hrvatske: Pravilnik o kakvoći povrća. Narodne novine, NN 114/08; NN 137/08, 2008.

- Moslavac T: Materijali sa predavanja iz kolegija „Prehrambeno inženjerstvo“ Prehrambeno – tehnološki fakultet, Osijek, 2019.
- National Food Administration, Food Composition Database ver. 02.2, code 1155, Uppsala, Sweden, 2002.
- Nedić Tiban N: Primjena diferencijalne motridbene kalorimetrije za utvrđivanje patvorenja meda. Doktorski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2005.
- Nedić Tiban N: Materijali sa predavanja iz kolegija „Tehnologija prerade sirovina biljnog podrijetla II“ Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2019.
- Nilsson J, Stegmark R, Akesson B: Total antioxidant capacity in different pea (*Pisum sativum*) varieties after blanching and freezing, *Food Chemistry* 86 (4), 501-507, 2004.
- Niketić-Aleksić G, Vereš M, Zlatković B, Rašković V: Priručnik za industrijsku preradu voća i povrća, Naučna knjiga, Beograd, 1989.
- Pham Q, T i Mawson RF: Moisture migration and Ice Recrystallization in Frozen Foods. U Quality in Frozen Foods, Erickson M C, Hung Y, Eds. Chapman and Hall, New York, 1977.
- Santos CS, Carbas B, Castanho A, Vasconcelos WM, Vaz Patto MC, Domoney C i Brites C: Variation in pea (*Pisum sativum* L.) seed quality traits defined by physicochemical functional properties, *Foods* 8 (11), 2019.
- Schafer W, Munson ST: Freezing of Fruits and Vegetables. Extension Service of University of Minnesota, 1990.
- Smith P: Introduction to Food Processing Engineering, Springer, London, 2010.
- Sun DW: Handbook of Frozen Food Processing and Packaging, CRC Press, 2011.
- Tassoni A, Tedeschi T, Zurlini C, Cigognini IM, Petrusan JI, Rodríguez O, Neri S, Celli A, Sisti L, Cinelli P, Signori F, Tsatsos G, Bondi M, Verstringe S, Bruggerman G i Corvini PFX, State-of-the-Art Production Chains for Peas, Beans and Chickpeas—Valorization of Agro-Industrial Residues and Applications of Derived Extracts, Italy, 2020.

- Vaclavik VA, Christian EW: Essentials of Food Science, Springer, New York, 2007.
- Velasco PJ, Lim MH, Pangborn RM Whitaker JR: Enzymes responsible for off-flavour off-
aroma in blanched and frozen stored vegetables. *Biotechnology and Applied
Biochemistry* 11, 118–127, 1989.
- Vallespir F, Rodríguez Ó, Eim VS, Rosselló C, Simal S: Effects of freezing treatments before
convective drying on quality parameters: Vegetables with different microstructures.
Journal of Food Engineering 249, 15-24. doi: 10.1016/j.jfoodeng, 2019.
- Varzakas T, Mahn A, Pe´rez C, Miranda M, Barrientos H, Blanching. U: Varzakas T, Tzia C:
Handbook of Food Processing: Food Preservation. CRC Press, Boca Raton, FL, 215,
2016.
- Vieira ER: Elementary Food Science, Chapman Hall, New York, 1996.
- Williams DC, Chen AO, Lim MH, Pangborn RM, Whitaker JR : Blanching of vegetables for
freezing – which indicator enzyme to choose. *Food Technology* 40, 130–140., 1986.
- Wu Z, Wang HS, Li SJ: Advices and considerations to actuality of vegetables exports in China.
Chinese Agricultural Science Bulletin 20(3), 277–280, 2004.
- Žepčan T: Proizvodnja graška (*Pisum Sativum* L.) za suho zrno. Diplomski rad. Fakultet
agrobiotehničkih znanosti u Osijeku. Osijek, 2018.