

Utjecaj termičkog tretiranja i skladištenja na zadržavanje aromatičnih spojeva soka od šipka s dodatkom šećera

Jerković, Ivona

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:109:150472>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-28**

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 Jerković

**UTJECAJ TERMIČKOG TRETIRANJA I SKLADIŠTENJA NA
ZADRŽAVANJE AROMATIČNIH SPOJEVA SOKA OD ŠIPKA S
DODATKOM ŠEĆERA**

DIPLOMSKI RAD

U Osijeku, listopad 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za prehrambeno inženjerstvo
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij prehrambenog inženjerstva

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Procesi u prehrambenoj industriji

Tema rada je prihvaćena na X. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2016./2017. održanoj 13.srpnja 2017.

Mentor: izv. prof. dr. sc. *Anita Pichler*

Utjecaj termičkog tretiranja i skladištenja na zadržavanje aromatičnih spojeva soka od šipka s dodatkom šećera

Ivona Jerković, 364-DI

Sažetak:

Poznavanje svojstava arome od velike je važnosti kod prerade namirnica u prehrambenoj industriji, radi ocjenjivanja organoleptičkih svojstava finalnih proizvoda. Cilj ovog rada je istražiti zadržavanje sastojaka arome soka šipka dodatkom šećera: saharoze, trehaloze i maltoze. Navedeni uzorci s dodatkom šećera i kontrolna otopina bez dodatka bit će podvrgnuti termičkom tretmanu na 40°C, 60°C i 80°C. U uzorcima će se odrediti sadržaj hlapljivih komponenata te će se potom usporediti međusobno, ali isto tako i sa početnim uzorkom. Uzorci će se skladištiti na temperaturi 4°C i 25°C kroz mjesec dana te će se u istima također odrediti sadržaj hlapljivih komponenata te međusobno usporediti. Određivanje kvantitativnog udjela aromatičnih sastojaka soka šipka provedeno je primjenom instrumentalne plinske kromatografije. U soku šipka identificirano je dvadeset aromatičnih sastojaka koji su podijeljeni u pet skupina: kiseline, alkoholi, karbonilni spojevi, esteri i terpenoidi. Najveći dio svih aromatičnih sastojaka prisutan je u svježem soku šipka, dok je u soku koji je podvrgnut termičkom tretiranju došlo do većih ili manjih gubitaka aromatičnih sastojaka. Dodatkom šećera trehaloze postignuto je zadržavanje aromatičnih sastojaka i u soku koji je podvrgnut termičkom tretiranju od 80°C.

Ključne riječi: sok šipka, šećeri, aroma

Rad sadrži: 55 stranica
24 slike
4 tablice
0 priloga
47 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

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

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

Datum obrane: 5. listopada 2017.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technologies
Subdepartment of Food Engineering
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate study of Food Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Course title: Processes in food industry
Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. X. held on July 13, 2017.
Mentor: *Anita Pichler*, PhD, associate prof.

Influence of thermal treatment and storage on the retention of aromatic compounds in rose hip juice with the addition of sugar

Ivona Jerković, 364-DI

Summary:

Knowing the properties of aroma is of great importance in the food processing industry due to its evaluation of organoleptic properties in the final product. The aim of this study was to show how would added sugar such as sucrose, trehalose and maltose impact the aroma retention of juice rosa hip. Sugar treated samples and control sample without added sugar are subjected to thermal treatment at 40 °C, 60 °C and 80 °C. The volatile components are going to be determined and compared between each other and with the initial sample of rosa hip juice. Later, the samples are stored on the temperatures of 4 °C and 25 °C for one month, after which the contents of volatile components of samples are going to be compared again. Determination of quantitative impact of rosa hip juice aroma components was done using gas chromatography. There are twenty aroma chemicals identified in the rosa hip juice which are divided into five major groups: acids, alcohols, carbonyl compounds, esters and terpenoids. The biggest amount of these chemicals was found in the fresh rosa hip juice while the amounts in the treated samples were more or less decreased. By adding sugar trehalose, loss of aromatic compounds decreased even in the samples treated on 80 °C.

Key words: rose hip, sugar, aroma

Thesis contains: 55 pages
24 figures
4 tables
0 supplements
47 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

Defense date: October 5, 2017

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

Veliko hvala mojim roditeljima koji su me usmjerili da postanem osoba kakva sam danas, omogućili mi studiranje i pružali mi podršku kad je to bilo potrebno tijekom ovih 5 godina studiranja. Jednako tako hvala mojoj braći i Josipu za svu podršku i strpljenje tijekom studiranja.

Na kraju se neizmjereno zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr.sc. Aniti Pichler na predloženoj temi diplomskog rada te na stručnoj pomoći i savjetima tijekom izrade rada.

SADRŽAJ

1.UVOD.....	1
2.TEORIJSKI DIO	3
2.1. ŠIPAK.....	4
Kemijski sastav šipka.....	5
Šećeri	6
Tanini	6
Pektini	7
Eterična ulja	8
Vitamin C.....	9
Tvari boje	9
2.2. SOKOVI.....	10
2.3. SREDSTVA ZA ZASLAĐIVANJE.....	12
Saharoza	13
Maltoza	14
Trehaloza	15
2.3.TVARI AROME	16
Podjela aromatičnih tvari voća	18
Biosinteza aromatičnih tvari voća.....	19
Promjena aromatičnih sastojaka tijekom procesa prerade	20
2.4. TVARI AROME ŠIPKA	21
Aldehidi i ketoni	22
Esteri	23
2.5. ODREĐIVANJE SASTOJAKA AROME	23
Plinska kromatografija	23
Plin nositelj	25
Uređaj za unošenje uzorka (injektor).....	25
Kromatografske kolone.....	25
Termostatirani prostor	27
Detektor	27
Stacionarne faze	29
Spektrometrija masa.....	30
SPME analiza.....	30
Karakteristike SPME.....	31
SPME aparatura	31
Eksperimentalni uvjeti uzorkovanja.....	32
Punilo	32
Volumen uzorka	32
Utjecaj soli	32

3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	34
3.1. ZADATAK	35
3.2. MATERIJALI I METODE	35
3.2.1. Priprema soka od šipka	35
Analiza spojeva	36
4. REZULTATI.....	39
4.1. TABLIČNI PRIKAZI ANALIZOM DOBIVENIH REZULTATA.....	40
5. RASPRAVA.....	45
Terpenoidi i esteri	46
Karbonilni spojevi	47
Alkoholi i kiseline	47
6. ZAKLJUČCI	48
7. LITERATURA	50

Popis oznaka, kratica i simbola

SPME	Solid Phase Microextraction (mikroekstrakcija na čvrstoj fazi)
GC	Plinska kromatografija
SAH	Saharoza
TREH	Trehaloza
MALT	Maltoza
TD	Termička degradacija

1.UVOD

Iz daleke povijesti saznajemo, po nalazima u švicarskim sojenicama, da je šipak još u kameno doba bio poznat i omiljen kao pekmez. Njegova ljekovitost spominje se u edama, djelima staroislandske književnosti i mitologije (Mesaroš-Kanjski, 2011.).

Šipak je zbirni plod koji nastaje nakon cvatnje raznih vrsta ruža (*Rosa* vrste). Plod raznih vrsta ruža različitog je oblika i veličine, a sastoji se od mesnatog usplođa unutar kojeg se nalaze tvrdi i sitni, dlačicama obrasli plodovi. Premda se šipkom najčešće naziva plod divlje ili pasje ruže (*Rosa canina*), beru se i jednako upotrebljavaju zreli plodovi i drugih vrsta divljih ruža.

Početak 20. stoljeća, kad je otkriven vitamin C, ustanovljeno je da su sočni dijelovi šipka, uz zeleno usplođe oraha, najbogatiji prirodni izvor tog vitamina. Zbog velike količine vitamina C, razni pripravci i proizvodi od šipka odlično su ljekovito sredstvo protiv skorbuta, umora i iscrpljenosti, ali i za suzbijanje infekcija i groznice, te jačanje imuniteta (Web 1).

Predmet istraživanja ovog rada je sok šipka s dodatkom šećera (saharoze, trehaloze i maltoze).

Cilj ovog rada je ispitati utjecaj termičkog tretiranja na zadržavanje hlapljivih komponenata u soku od šipka s dodatkom šećera.

Rezultati istraživanja su pokazali da dodani šećeri imaju značajan utjecaj na aromu soka šipka.

2.TEORIJSKI DIO

2.1. ŠIPAK

Šipak (lat. *Rosa Canina*) pasja ruža u narodu poznata kao i divlja ruža iz reda *Rosales* i porodice *Rosaceae*. U našim krajevima su najčešće prisutni plodovi pasije ruže, ali su jednako upotrebljivi i vitaminima bogati i drugi plodovi ostalih vrsta ruža npr.:

- Živična ruža (*Rosa dumetorum*)
- Poljska ruža (*Rosa arvensis*)
- Trnovita ruža (*Rosa spinosissima*)
- Zimzelena ruža (*Rosa sempervirens*)
- Rđasta ruža (*Rosa rubiginosa*)
- Planinska ruža (*Rosa pendulina*)

Divlja ruža je višegodišnja biljka koja izrasta i do 2, 3 metra u razgranjeni grm. Tanke grane su obrasle bodljikama i savijaju se u obliku luka, a listovi su naizmjenični i neparno perasti, sastavljeni od 5-7 jajastih, oštro nazubljenih listića. Cvjetovi divlje ruže se sastoje od 5 laticaružičasto bijele boje ugodnog mirisa. Plod je šipak jajastog oblika oko 1,5 cm veličine, crvene ili crvenonarančaste boje. Vrijeme cvatnje je od svibnja do srpnja, u nižim predjelima cvate obično u proljeće, u višim kasnije (Parađiković, 2014.). Šipak pasje ruže od ostalih divljih ruža razlikuje se po svom obliku i po tome što je u listopadu tvrd, dok druge vrste divljih ruža u većini slučajeva imaju okrugle plodove koji su u listopadu sasvim mekani (Petranović, 1936.). Plod šipka upotrebljava se u prehrani kao čaj, marmelada, vino, sokovi.



Slika 1 Plod šipka (Web 2)

Kemijski sastav šipka

Kemijski sastav se izražava kao udio sadržaja suhe tvari i vode. U sastav suhe tvari ulaze ugljikohidrati (škrob, šećeri, celuloza itd.), masti, bjelančevine, mineralne tvari, vitamini, pektinske tvari, organske i mineralne kiseline, taninske tvari, tvari arome i boje (Kerekeš, 2015.).

Pomoću kemijskog sastava dobivamo predodžbu o energetske i prehranbenoj vrijednosti namirnice te organoleptičkim svojstvima. Na osnovu kemijskog sastava određuje se koji će se tehnološki postupci upotrebljavati pri preradi i konzerviranju.

Istraživanja o kemijskim spojevima u plodovima šipka pokazala su da udio biološki aktivnih tvari uveliko ovisi o stupnju zrelosti plodova u trenutku berbe. Berba plodova prije ili poslije optimalnog roka može dovesti do gubitaka od 50 % (Baričević, 2010). Udio mesa u plodu 66,42- 86,67 %, plodovi sadržavaju prosječno 40 sjemenki, otprilike 30-35 % ploda zauzima sjeme, dok je ostalih 65-70 % u perikarpu (Baričević, 2010.).

Plod šipka sadrži mnogo vitamina C, voćne kiseline (limunsku, jabučnu), invertni šećer, saharozu, tanine i dr. Sjemenke sadrže organske kiseline, vitamin C, eterična i masna ulja. U analizi flavonoida sadržanih u pasjoj ruži nađen je jedan antocijanin, nekoliko glikozida kvercetina, taksifolina i eriodiktiola (Werlemark i Nybom, 2010.). **Tablica 1** prikazuje prisutnost i postotak određenih sastojaka šipka.

Šipak nije samo ljekovita već i hranjiva namirnica. Od osnovnih hranjivih sastojaka šipak sadrži najviše ugljikohidrata, od čega mnogo invertnog šećera, a vrlo malo saharoze. Količina bjelančevina i u svježem i u osušenom šipku je relativno mala, kao i količina masti, a koje u svježem šipku ima samo u tragovima. Hranjivoj, ali i ljekovitoj vrijednosti šipka doprinosi i velika količina mineralnih tvari. Najviše ima kalija, kalcija, magnezija, fosfora, mangana i željeza, a zbog velike količine željeza šipak je cijenjen kao dobar izvor tog minerala. Osim što ima hranjiva i ljekovita svojstva, šipak lijepo i atraktivno izgleda, a što je dovoljan razlog za uzgoj divlje ruže kao ukrasnog grma u vrtu ili na travnjaku.

Tablica 1 Sastav ploda i sjemenki šipka (Mikošić, 2011.)

SASTOJAK	PLOD	SJEMENKA
Tanini	2,3–2,7 %	
Invertni šećer	10,0–13,7 %	
Saharoza	0,6–2,4 %	+
Pektini	11 %	+
Eterična ulja	0,038 %	0,2-0,3 %
Pepeo	2,4 %	
Voda	22,8–38,0 %	

Šećeri

Šećeri čine najveći dio topljive suhe tvari. Zajedno s kiselinama oni predstavljaju osnovnu komponentu u formiranju okusa proizvoda. Sadržaj ukupnog šećera kreće se od 9-11%. Rezultati pokazuju da su male razlike u sadržaju ukupnih i reducirajućih šećera. Literaturni podaci govore da su reducirajući šećeri, glukoza i fruktoza dominantni u soku šipka.

Tanini

Tanini su aktivne tvari koje se nalaze u brojnim ljekovitim biljkama trpkoga okusa (trnina, divlja kruška, koštice grožđa). Njihov širok opseg djelovanja ni danas nije dovoljno poznat. Tanini su polifenoli bez dušika, slabo kisele reakcije topivi u vodi ili topivi u obliku koloida. Njihova molekulska masa iznosi 500-3000. S bjelančevinama stvaraju netopive komplekse. Tanini se dijele na tanine koje hidroliziraju, kondenzirane i kompleksne tanine te flobafene. (Parađiković, 2014.).

Karakteristike koje razlikuju tanine od ostalih vrsta biljnih polifenola načelno su: vezivanje na proteine, baze, pigmente, velike molekule i metalne ione, antioksidativno djelovanje i drugo (Vukelić, 2015.).

Tanini su neravnomjerno raspoređeni u biljci, pri čemu ih najviše sadrži kora stabljike, zatim kora korijena, ksilemski dijelovi, listovi, i konačno, plodovi. Količina tanina u biljci varira

ovisno o različitim okolišnim i sezonskim čimbenicima. Suša, visoka temperatura, velika izloženost svjetlu i slaba kvaliteta zemlje stvaraju uvjete koji pogoduju povećanom sadržaju tanina u biljci. Sezonska varijabilnost sadržaja ovisi o fazi rasta biljke pa je tako sinteza tanina najintenzivnija u fazi cvatnje biljke, kada je smanjen njezin rast, pa su tada brojni prekursori na raspolaganju za sintezu fenolnih spojeva. U samom plodu šipka sadržaj tanina iznosi oko 2,3-2,7%.

Glavna upotreba tanina je povezana s njihovim adstringentnim učinkom. Djeluju protiv dijareje i antiseptički, štiteći izložene membrane sluznice koagulacijom, stvarajući vodonepropusni sloj. Precipitirajući proteine, tanini djeluju antimikrobno i antifungalno (Vukelić, 2015.).

Pektini

Pektini su heterosaharidi koji se nalaze u staničnom zidu biljaka i gotovo svim njihovim dijelovima: stablo, deblo, korijen, plod.

Pektinske tvari predstavljaju visokomolekularne spojeve ugljikohidratne prirode, vrlo složene strukture. Pektini se međusobno razlikuju u dužini polimernog lanaca, kompleksnosti, kao i strukturi monosaharidne jedinice. U kiselim uvjetima pektini formiraju gel. Zbog te pojave koriste se kao jestivi agens za želiranje u preradi hrane. Ovaj efekt se koristi u proizvodnji džemova, želea i sličnih proizvoda (Jašić, 2013.).

Tijekom zrenja iz protopektina (netopljiv u vodi) uslijed djelovanja enzima oslobađa se topljivi pektin. Protopektin utječe na teksturu ploda, njegovim razlaganjem dolazi do mekšanja ploda šipka.

Kod proizvodnje bistrih sokova i koncentrata nisu poželjni i zato se uklanjaju (depektinizacijom, taloženjem-bistrenjem i filtracijom), dok su u kašastim sokovima prisutni i moraju se stabilizirati (homogenizacijom) kako se ne bi odvajali od seruma u vidu taloga (Web 3).

Eterična ulja

Eterična ulja su hlapiva ulja koja nastaju u biljkama kao konačni produkti metabolizma. Skupljaju se u žljezdanim dlakama ili žljezdanim ljuskama epiderme, u posebnim uljnim stanicama ili većim uljnim stanicama ili većim uljnim zbirnim kanalima. Nastaju u svim organima biljaka. Kod nekih se biljaka nalaze u cijeloj biljci, a kod drugih samo u nekim organima (Parađiković, 2014.).

Hladnim prešanjem pažljivo osušenih plodova divlje ruže (najčešće *Rosa canina* i *R. rubiginosa* syn. *R. eglanteria*, no i *R. moschata*, *R. villosa*, *R. rugosa* i ostale srodne vrste), dobiva se ulje zlatno-crvenkaste do crvene boje zbog prisustva karotenoida iz ploda. Plod divlje ruže potiče regeneraciju kože radi sadržaja trans-retinolne kiseline. To je derivat retinola (vitamina A). Terapeutski učinak dermalnog nanošenja vitamina A u tretmanima raznih dermatoloških poteškoća je priznat i dokumentiran u posljednjih 30 godina. Zbog svojeg izuzetnog sastava, hladno prešano ulje ploda divlje ruže se primjenjuje kod cijelog niza indikacija (uklanjanje bora, strija, ožiljaka, keloida i staračkih pjega) (Web 4).



Slika 2 Eterično ulje šipka (Web 5)

Vitamin C

Vitamini su definirani kao organski spojevi sintetizirani u biljkama i u nekim nižim životinjama, koji su potrebni u prehrani viših životinja i ljudi. Vitamini imaju različite funkcije u organizmu, kao što su koenzimska aktivnost, prekursorska aktivnost, antioksidativni učinak, regulacija unosa kalcija i fosfora, te regulacija koagulacije (zgrušavanje krvi). Nedostatak vitamina C kod ljudi dovodi do brojnih bolesti (Winther i sur., 2015.).

Tablica 2 Vitamin C u plodovima voća, povrća i šipku (Mikošić, 2011.)

Vrsta ploda	Vitamin C mg/100 g svježe tvari
breskva / nektarina	3,0–25,0 / 37,4
crni ribiz	125
limun	60
rajčica / paprika	23 / 128
<i>šipak</i>	300-1450

Tablica 2 prikazuje količinu vitamina C te upućuje na iznimnu važnost i korisnost šipka za ljudski organizam. Svježi plodovi šipka su najbogatije voće po pitanju udjela vitamina C zbog toga šipak nazivaju i izvor neuništivog C vitamina. Šipak sadrži bioflavonoide i druge enzime koji pomažu njegovo asimiliranje. Šipak sadrži i neke druge vitamine (A, B1, B2, K, P, E), minerale P, K, Ca, Mg, Fe, Zn i Cu, karotenoide i polifenole koji zajedno daju veliki antioksidacijski kapacitet.

Osim zaštite od skorbuta, što je objašnjeno njegovim sudjelovanjem u sintezi kolagena, vitamin C igra ulogu u nekoliko važnih enzimskih sinteza. Na primjer, vitamin C je važan u sintezi dopamina, karnitina, nekih neuroendokrinih peptida, te u transformaciji kolesterola u žučne kiseline (Winther i sur., 2015.)

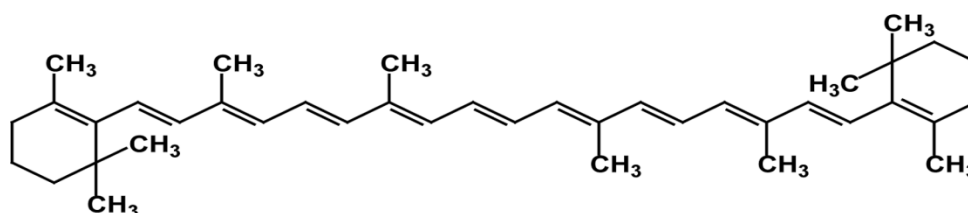
Tvari boje

Tvari boje su vrlo značajno kvalitativno svojstvo voća jer pruža informacije o identitetu, kvaliteti i aromi. Primarna uloga boje je određivanje zrelosti voća i mikrobiološkog kvarenja. Za boju su odgovorni pigmenti koji se nalaze u plastidima u protoplazmi stanice.

U šipku od pigmenata najzastupljeniji su karotenoidi (β -karoten, likopen, β -kriptoksantin, zeaksantin i lutein) (Hodisan i sur., 1997.)

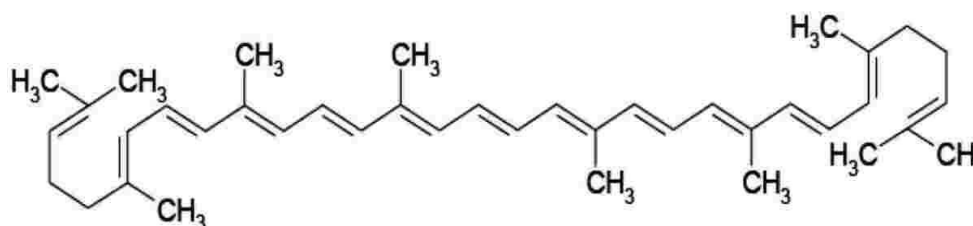
Danas je poznato nekoliko stotina spojeva koji pripadaju karotenoidima. Karotenoidi su topivi u uljima i organskim otapalima, a boja im varira od žute preko narančaste do crvene. Razlikuju se dvije strukturne grupe karotenoida: karoteni i ksantofili. Osnovnu strukturu karotenoida čine kovalentno povezane izoprenske jedinice (Jašić, 2010.).

Beta karoten je biljni pigment i jedan od najznačajnijih predstavnika karotenoida. Izoliran je 1830. god. iz mrkve (carrot) te je stoga nazvan "karoten". Ljudski ga organizam može pretvoriti u vitamin A, pa ga zato često nazivaju i provitamin A. Ostali karotenoidi se ne pretvaraju u vitamin A u značajnijoj količini (Jašić, 2010.).



Slika 3 Kemijska struktura β -karotena (Web 6)

Likopen je crveni pigment iz zrele rajčice i iz lubenice. Katalitičkom hidrogenacijom veže trinaest molova vodika dajući zasićeni ugljikovodik perlikopen, C₄₀H₈₂. Perlikopen je sintetiziran Würtz-ovom reakcijom iz dva mola dihidrofitilbromida, tako je utvrđen ugljikov kostur. Ozonolizom likopena nastaju dva mola acetona, zajedno s levulinaldehidom, što označuje položaje dvostrukih veza.



Slika 4 Kemijska strukture likopena (Web 7)

2.2. SOKOVI

Jedan od najvažnijih parametara kod svježeg voća i povrća je kvaliteta jer o njoj ovisi i sama kvaliteta gotovog proizvoda. Kako bi se dobio što kvalitetniji proizvod na kraju prerade, na

početku se moraju postaviti određeni zahtjevi kvalitete. Voće koje se koristi za industrijsku preradu mora ispunjavati sljedeće zahtjeve:

- Da je zdravo i svježe,
- Da je u fazi tehnološke zrelosti,
- Da nema strani okus i miris,
- Da je bez stranih primjesa,
- Da ne sadrži ostatke sredstava za zaštitu bilja iznad maksimalno dozvoljenih količina utvrđenih zakonskim propisima.

Plod šipka mora ispunjavati neke uvjete kao što su optimalna težina (3 – 5 g), visoki postotak mesa u plodu (70 – 80%) i bogata boja. Za industrijsku proizvodnju bitna su kiselost i masne kiseline (zbog arome), a poželjna količina vitamina C trebala bi se kretati između 600 i 1200 mg/100 g svježe mase. Za uporabu šipka za medicinske sastojke i kao hrane poželjan je i što veći udio drugih antioksidansa, kao npr. protuupalni galaktolipid.

Sirovi voćni sok poluproizvod je koji se dobiva u pravilu konzerviranjem poluprerađenog soka kemijskim sredstvima. Poluprerađeni sok dobiva se tiještenjem (prešanjem) svježeg ili smrznutog voća ili prethodno konzervirane pulpe, a potom se grubo izbistri i kemijski konzervira. Tako dobiveni sok upotrebljava se za proizvodnju sirupa i koncentriranog voćnog soka ili za proizvodnju želea (web 8).

Matični sok poluproizvod je dobiven tiještenjem svježeg ili smrznutog voća (prethodno djelomično ili potpuno odmrznutog), a potom i konzerviran pasterizacijom. Ima širu primjenu nego sirovi voćni sok i služi za proizvodnju bistrih i mutnih sokova (Web 8).

Postupci dobivanja matičnog i sirovog soka identični su i sastoje se od sljedećih radnji:

- Pranje,
- Probiranje (inspekcija),
- Usitnjavanje, u pojedinim slučajevima toplinska obrada,
- Obrada enzimskim preparatima,
- Tiještenje,
- Centrifugiranje (uklanjanje grubih čestica).

Sirovi sok konzervira se dodatkom konzervansa, a matični sok pasterizacijom, tj. toplinskom obradom u cijevnim ili pločastim izmjenjivačima topline na temperaturama oko 90°C.

Pulpa ili čestice voćnog tkiva su proizvodi koji se dobivaju od jestivih dijelova voća iste vrste bez izdvajanja soka. Pulpa je poluproizvod, uglavnom od voća, rjeđe od povrća, a sadrži cijele plodove ili dijelove plodova, pa stoga mora biti prepoznatljiva od koje je vrste voća pripremljena. Kemijski sastavom ne smije se bitno razlikovati od sastava svježeg voća. Može se pripremiti od svih vrsta voća, ali najčešće od koštuničavog i jagodastog. Kod voća citrusa, pulpa i čestice voćnog tkiva se dobivaju iz endokarpa. Prije pulpiranja voće se mora očistiti od koštica, sjemenki, listova i drugo ovisno o vrsti (Web 8).

2.3. SREDSTVA ZA ZASLAĐIVANJE

Užitak u slatkoj hrani i piću je ljudska slabost i oboje se troši daleko izvan njihove vrijednosti u ublažavanju gladi i žeđi. Slatkoća je najčešće povezana sa saharozom, a to je najrašireniji zaslađivač na svijetu iako ga mnogi kritiziraju zbog doprinosa pretilosti, zubnog karijesa i drugih bolesti. Sredstva za zaslađivanje su tvari koje su dodane proizvodu u svrhu formiranja ugodnog slatkog okusa kojima se poboljšava ukupna aroma proizvoda. Kemijski gledano zajedničko zaslađivačima je veći broj hidroksilnih skupina i α -amino kiselina u strukturi.

Zaslađivači se u prehrambenim industrijama, osim zbog slatkog okusa, upotrebljavaju se i zbog sposobnosti stvaranja viskoznosti otopina (npr. u voćnim sirupima i osvježavajućim pićima), zbog higroskopnosti i zadržavanja vlažnosti te svježine proizvoda (Koprivnjak, 2014.).

U osnovi, sladila se mogu podijeliti u nekoliko kategorija:

a) Prema energetske vrijednosti mogu biti nutritivna i nenutritivna.

1. Nutritivna su:

- Monosaharidi (glukoza, fruktoza),
- Disaharidi (saharoza, maltoza, laktoza),
- Sirupi (sirup šećerne repe, kukuruzni sirup, melasa),
- Polioli (ksilitol, manitol, sorbitol) i sladila na bazi škroba (glukozni sirup, visoko fruktozni sirup, visoko maltozni sirup) i
- Intenzivna sladila (aspartam, taumatin, alitam).

2. Nenutritivna su intenzivna sladila kao što su:

- Saharin, ciklamati, acesulfam K, sukraloza

b) prema podrijetlu mogu biti prirodna i umjetna,

c) prema kemijskom sastavu mogu biti ugljikohidratna i neugljikohidratna,

d) prema intenzitetu mogu biti intenzivna (visokog intenziteta slatkoće) i ekstenzivna (niskog intenziteta slatkoće) (Lacković, 2014.).

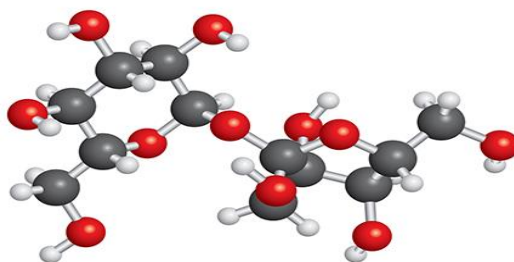
Prirodna sladila, osim energetske vrijednosti, povećavaju i sadržaj suhe tvari te se stoga najviše koriste u industriji. Pri višim koncentracijama mogu djelovati inhibitorno na neke mikroorganizme. Umjetna sladila se upotrebljavaju samo u proizvodnji niskoenergetske hrane i hrane namijenjene dijabetičarima jer nemaju značajna tehnološka i fiziološka svojstva. Sredstva za zaslađivanje pozitivno utječu na punoću, gustoću i viskoznost proizvoda (Kerekeš, 2015.).

Saharoza

Saharoza je prirodni, svjetski najrasprostranjeniji zaslađivač, koji se već stoljećima koristi u ljudskoj prehrani. Jeftin je za transport, lako se skladišti i teško se kvari. Zbog svojih pozitivnih karakteristika, šećer je zamijenio ostala prirodna sladila kao što su med i voćni sirupi. Koristi se u kućanstvima za pripremu hrane i slastica, u prehrambenim industrijama za proizvodnju procesirane hrane i kao dodatak raznim pićima. U prehrambenoj tehnologiji pod pojmom šećer smatra se isključivo saharoza, koja se dobiva iz šećerne repe ili šećerne trske.

Saharoza je disaharid široko rasprostranjen u biljnom svijetu. Nalazi se u staničnom soku mnogih biljaka, a uglavnom se proizvodi od šećerne repe i šećerne trske. Kristalna saharoza - konzumni šećer je najvažnije sladilo u ljudskoj prehrani. Ima vrlo visoku energetska vrijednost (4kcal / 100g), a uz masti je jedan od najjeftinijih izvora energije.

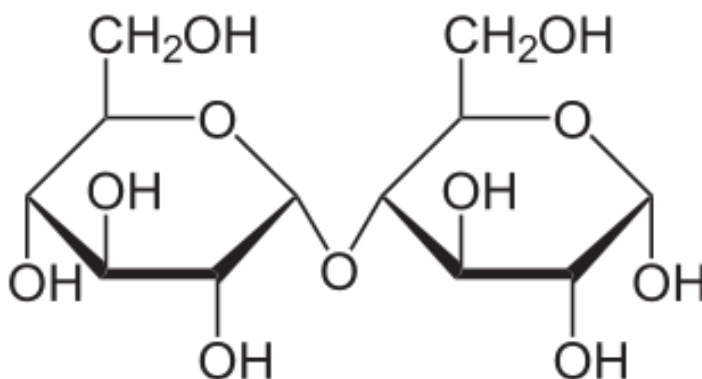
Saharoza je nereducirajući šećer, a sastoji se od α -D-glukoze i β -D-fruktoze povezanih glikozidnom vezom. Kristal saharoze je vrlo složen i predstavlja kombinaciju šest kristalografskih oblika.



Slika 5 Molekula saharoze (Web 9)

Maltoza

Maltoza je produkt koji nastaje tokom proizvodnje slada. Sastoji se od dvije molekule glukoze. Nastaje međusobnim povezivanjem dvije molekule glukoze, gdje su monomeri glukoze povezani sa $\alpha(1\rightarrow4)$ vezama. Maltoza se može proizvesti i iz škroba (na primjer krompirovog) ili žitarica. Hidrolizom maltoze u kiseloj sredini nastaje D-glukoza. Maltoza nastaje procesom fermentacije piva, pa se zato ponekad naziva i slad. Najpoznatiji sladovi od žitarica, kao što su pšenični slad, kukuruzni i ječmeni slad, sadrže velike količine maltoze. Rijetko je prirodni sastojak hrane, ali nastaje kada se raskinu veze između dugih molekula škroba. Probavni enzimi u ustima (α -amilaza) i crijevima (pankreasna amilaza) razlažu škrob do maltoze. Kada se žvače komad svježeg kruha u ustima, škrob se razloži do maltoze i tada se osjeti sladak okus. Škrob se također razlaže do maltoze i prilikom klijanja sjemena (Jašić, 2009.).



Slika 6 Molekula maltoze (Web 18)

Trehaloza

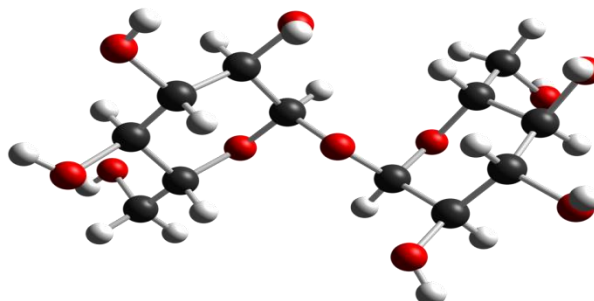
Trehaloza je disaharid izgrađen od dvije molekule D-glukoze povezane α -1,1 glikozidnom vezom. Kao komercijalni proizvod nalazi se u obliku dihidrata. Obzirom da je reducirajući kraj glikozidnog ostatka vezan s drugim, trehaloza je nereducirajući šećer. Predstavlja jedan od glavnih izvora energije u živim organizmima kao što su bakterije, gljive, insekti i biljke. U tim organizmima glikozidna veza se hidrolizira pomoću enzima trehalaze koji je neophodan za katabolizam ove molekule. Kombinacija molekulske strukture i fizikalno-kemijskih svojstava rezultira vrlo stabilnim disaharidom. Trehaloza ima nisku kalorijsku vrijednost i slatkoću manju od saharoze, otprilike 45%. Izuzetno je termostabilna te pokazuje stabilnost u rasponu od 3,5 do 10 pH vrijednosti, čime se uvrštava među najstabilnije šećere. Donedavno se trehaloza koristila samo u znanstvene svrhe i u medicini zbog svoje cijene. Unapređenjem procesa proizvodnje troškovi proizvodnje su se smanjili, a time i cijene trehaloze što je omogućilo njezinu širu primjenu (Sršan, 2012.).

Istraživanja hidratacijskog potencijala trehaloze su pokazala da u odnosu na ostale oligosaharide trehaloza ima veću sposobnost hidratacije.

Postoje tri mehanizma pomoću kojih se objašnjava djelovanje trehaloze:

- Zamjena uklonjene vode,
- Staklasti prijelaz i
- Kemijska stabilnost.

Kombinacijom ova tri mehanizma može se doprinijeti stabilizirajućem efektu trehaloze (Kerekeš, 2015.).

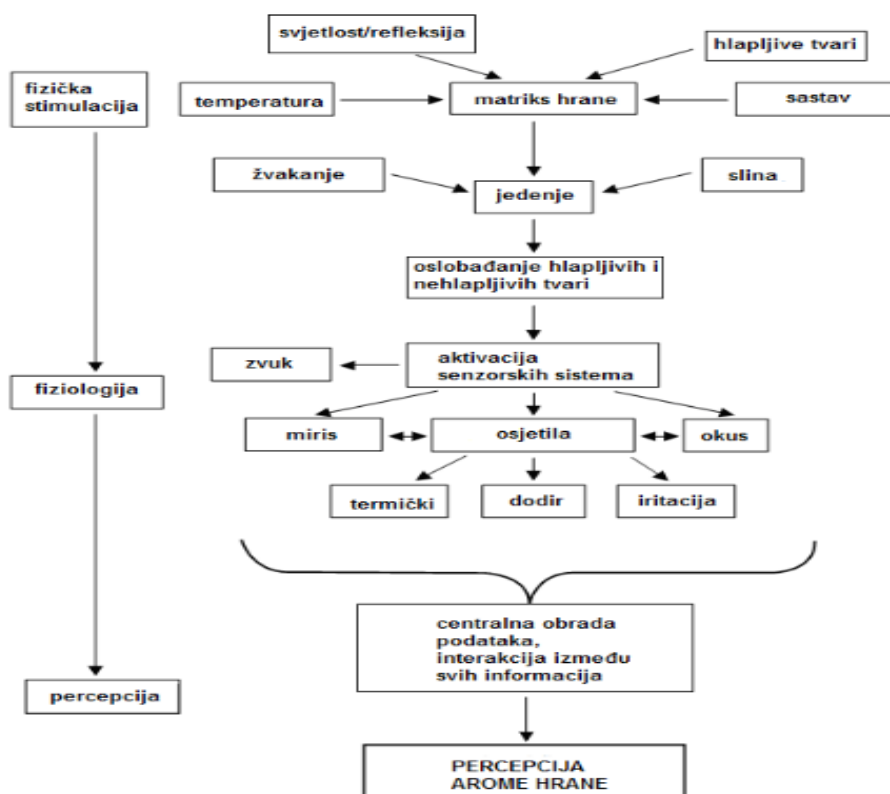


Slika 7 Molekula trehaloze (Web 10)

2.3. TVARI AROME

Aroma potječe od grčke riječi i ima značenje mirodija, mirisna biljka. Aroma prehrambenih proizvoda bitan je čimbenik kvalitete jer označava ukupni utisak doživljen konzumiranjem hrane i pića. Tvari arome složenog su kemijskog sastava. Pored boje i teksture daju određenu karakteristiku hrani, važni su sastojci hrane o kojima dijelom ovise organoleptička svojstva (okus, miris) sirove i procesirane hrane (Heath, 1978.).

Kada se pronade neka tvar u biljkama, znanstvenici obično traže razlog odnosno svrhu te komponente u biljkama odnosno pokušavaju odrediti njezinu funkciju. Ako se uzme u obzir da su tvari arome male molekulske mase očekuje se da su one dio normalnih biosintetskih procesa. Iako je ta tvrdnja obično točna za nehlapljive komponente arome (šećeri, neke kiseline), općenito to nije točno za hlapljive aromatske komponente. Tvari arome nemaju biološku funkciju u biljkama (voću i povrću), već većina tvari arome nastaje kao posljedica degradacijskih reakcija (Web 11).



Slika 8 Percepcija arome hrane (Web 11)

Aroma hrane se velikim djelom percipira kao rezultat otpuštanja tvari arome (obično prisutnih u tragovima u hrani) u zrak u usta i zatim u olfaktorni epitel u nosu. Hlapljivost je uzrokovana evaporacijom ili brзом sublimacijom tvari arome.

Ukupna aroma voća i povrća rezultat je interakcije svih spojeva od kojih je sastavljena. Na nju tako utječu i prisutne masti, ugljikohidrati, bjelančevine i voda. Ipak specifičnost arome rezultat je prisutnosti drugih brojnih vrsta spojeva kao što su:

- Alkoholi, esteri, aldehidi, ketoni,
- Laktoni,
- Eterična ulja, terpeni,
- Kiseline,
- Različiti heterociklički spojevi (pirazini, pirololi, piridini).

Nehlapljivi aromatični sastojci mogu biti inertni kao što je celuloza ili mogu biti nosioci oralne senzibilnosti (slano, slatko, kiselo, gorko). Pojedine sorte i vrste voća i povrća međusobno se

razlikuju po čulnom utisku mirisa i okusa zbog različitih koncentracija i količinskih odnosa pojedinih sastojaka arome koji formiraju ukupnu aromu. Koncentracija nije mjerilo aromatične dominantnosti jer neki spojevi prisutni u manjim udjelima mogu da utječu mnogo više na ukupnu aromu nego spojevi prisutni u većim udjelima (Jašić, 2013.).

Dominantnost nekog spoja u aromi više posljedica njegove kemijske strukture nego koncentracije. Spojevi u tragovima se ponekad ističu kao nositelji karakteristične arome za pojedino voće. Na osnovu te spoznaje učinak prisustva određenog spoja na ukupnu aromu nekog proizvoda ne može se prosuditi samo na osnovu količine u kojoj se nalazi, već je potrebno znati i vrijednost praga osjetljivosti. Prepoznatljivi prag osjetljivosti definira se kao udio nekog spoja, najmanja koncentracija neke tvari arome koja je dovoljna za prepoznavanje tog istog. Postoje velike razlike u pragu osjetljivosti između pojedinih aromatičnih tvari (Jašić, 2013.).

Podjela aromatičnih tvari voća

Aromatične tvari po osnovu različitih stupnjeva isparavanja pri različitim temperatura su podijeljene u sljedeće skupine: lako, teže, teško i izrazito teško isparljive. Lako isparljive tvari arome imaju nisko vrelište te se lako kvantitativno izdvoje već kod niskog stupnja isparavanja. Takav je slučaj kod proizvodnje koncentrata sokova i kaša. Arome se izdvajaju tokom koncentriranja uparavanjem. Teže hlapljive tvari arome imaju višu točku vrelišta i teže se isparavaju. Takav je slučaj kod voćnih arome koje ispare kod 45-50%-tnog stupnja koncentriranja (arome kruške, šljive, dunje, crne ribizle, grožđa). Teško hlapljive arome se teže izdvajaju zbog visokog vrelišta. Takve arome ispare kod stupnja koncentriranja soka od 65 - 70% (arome breskve i marelice). Izrazito teško hlapljive arome potpuno ispare kod 80-85% stupnja koncentriranja soka (kupina, malina, jagoda) (Jašić, 2013.).

Aromatični se sastojci ne mogu podijeliti prema kemijskoj strukturi budući da pripadanje pojedinog aromatičnog sastojaka određenoj skupini kemijskih spojeva, s određenim funkcionalnim skupinama, ne predstavlja preduvjet za određeni aromatični karakter tog sastojka. Jednako tako, sastojci s istom funkcionalnom skupinom, odnosno sa sličnom kemijskom strukturom imaju različita aromatična svojstva, dok sastojci različitog kemijskog sastava mogu imati ista aromatična svojstva. Za praktičnu primjenu stoga je još uvijek

najprikladnija podjela aromatičnih sastojaka po Gierschneru (1964.), koji je sastojke podijelio na sljedeće skupine:

- Aromatični kompleks karakterističan za odliku voća,
- Aromatični kompleks karakterističan za vrstu voća,
- Opći aromatični kompleks,
- Nosač arome i
- Nepoželjni aromatični kompleks.

Biosinteza aromatičnih tvari voća

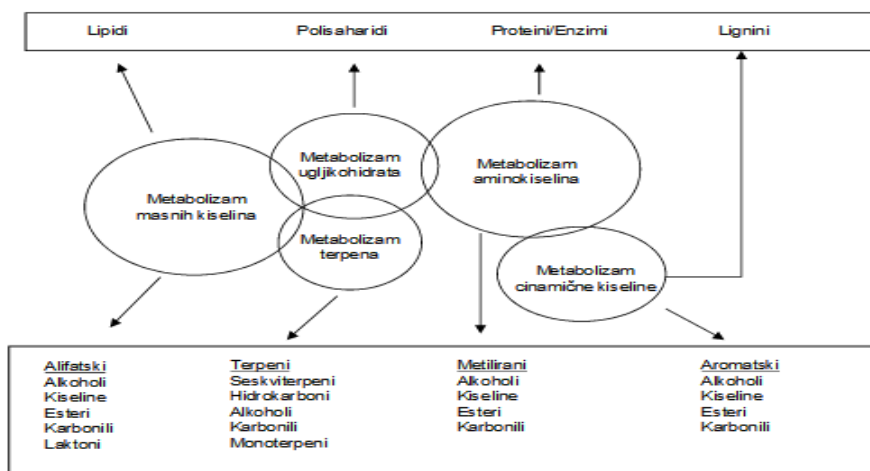
Tvorba aromatičnih sastojaka je dinamičan proces koji započinje s fazom dozrijevanja, da bi se karakteristična aroma razvila tek po završetku faze zrenja. Tijekom tvorbe aromatičnih sastojaka odvijaju se metaboličke promjene katabolizma te aromatični sastojci nastaju iz određenih biljnih sastojaka i prekursora preko različitih biokemijskih putova pri čemu pojedini enzimi ili skupine enzima također imaju važnu ulogu. Na taj način se u zrelom i prezrelom voću, kao produkti metabolizma živih stanica voća, odnosno kao njihovi razgradni produkti, stvaraju različiti hlapljivi i nehlapljivi aromatični sastojci voća poput estera, alkohola, karbonilnih spojeva, spojeva sa sumporom i terpena.

U novije vrijeme predmet brojnih istraživanja predstavljaju prekursori različitih aromatičnih sastojaka pa su tako istraživanja provedena s grožđem, jabukama, kiselim višnjama i malinama ukazala na važnu ulogu glikospojeva kao prekursora arome (Pichler, 2011.). Deoksiglukozoni, poznati i kao reaktivni intermedijeri u Maillardovim reakcijama, također su prekursori različitih aromatičnih sastojaka, posebice pirazina, dok je geranil pirofosfat prekursor različitih heterocikličkih sastojaka kao što su pirazini, ali i furani (Čović, 2010.).

Aromatični sastojci se u voću nalaze u manjim ili većim vakuolama smještenim na određenim mjestima unutar ploda. Ovisno o vrsti ploda aromatični sastojci mogu se nalaziti u kori, pokožici, epidermi, pulpi te u soku (Čović, 2010.).

Nosači aromatičnih sastojaka razni su lipidi i voskovi, kao i pektinske tvari, dok su voda (sok) i metabolizmom stvoreni etanol dobra otapala za neke aromatične sastojke (Pichler, 2011.).

Cjelokupni prikaz arome dan je na (Slici 9). Aromatske tvari nastaju iz glavnih sastojaka biljaka kao direktni produkti metaboličkih puteva ili kao rezultat interakcija između puteva ili krajnjih produkata. Prekursori za stvaranje aromatske tvari mogu biti: ugljikohidrati, amino kiseline i lipidi.



Slika 9 Prekursori za stvaranje aromatskih tvari (Web 11)

Promjena aromatičnih sastojaka tijekom procesa prerade

Tijekom procesa prerade, zbog usitnjavanja plodova, aromatični sastojci prelaze u sok, razrjeđuju se ili enzimatski razgrađuju tako da se dobiva dojam cjelokupno slabije izražene arome u odnosu na aromu cijelog ploda. Na hidrolizu aromatičnih sastojaka važan utjecaj ima kisik, naročito ukoliko su plodovi oštećeni ili je došlo do narušavanja strukture biljnih stanica (mljevenje, usitnjavanje, prešanje i pasiranje, centrifugiranje i filtracija sokova). Isto tako, kod svih postupaka toplinske obrade (pasterizacija, sterilizacija, kuhanje, koncentriranje, sušenje) dolazi do gubitaka aromatičnih sastojaka te bi ove postupke trebalo provoditi kontinuirano u što kraćem vremenskom periodu. Osim gubitaka aromatičnih sastojaka, tijekom ovih postupaka može doći i do tvorbe sekundarnih spojeva neugodnog mirisa poput diacetila, acetona i octene kiseline. Kao posljedica nepravilne i duže toplinske obrade plodova ili proizvoda često dolazi i do tvorbe produkata Maillardovih reakcija, primjerice hidrosimetilfurfurala, kao i produkata Streckerove razgradnje aminokiselina koji također utječu na razvoj nepoželjne arome proizvoda (Čović, 2010.).

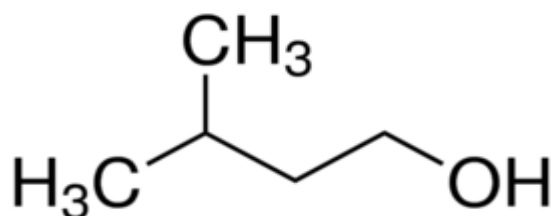
2.4. TVARI AROME ŠIPKA

Miris i okus voća je mješavina mnogih nisko-molekularnih hlapivih spojeva, koji isparavaju na sobnoj temperaturi. Tvari arome prirodno su prisutni u svim plodovima. Mješavina okusnih i mirisnih spojeva u voću važni su za kvalitetu voća. Aromatični spojevi se sintetiziraju tijekom rasta voća i mogu se mijenjati kvalitativno i kvantitativno. Hlapive tvari su snažno povezane s vrstom, uvjetima uzgoja, okolišem. Ukupno je identificirano oko 52 hlapiva spoja u šipku. Oni uključuju alkohole, aldehidi, ketoni, monoterpeni, seskviterpeni, seskviterpenski esteri i drugi razni spojevi.

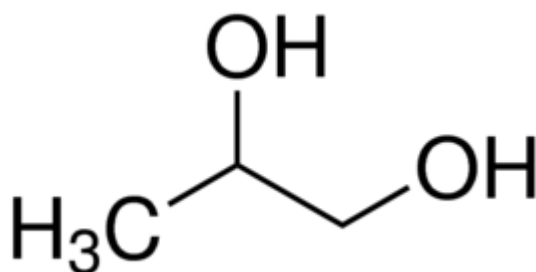
Alkoholi

Sadržaj alkohola u raznim vrstama šipka:

- *R. dumalis* - 60-70% (najveći sadržaj 3-metil-1-butanola)
- *R. villosa* -50-60% (najveći sadržaj etanola oko 30%)
- *R. pimpinellifolia* - sadrži najmanju količinu alkohola oko 7-8%
- *R. canina* - najveći sadržaj 1,2-propandiola oko 20% (koji je prekursor okusa u jagodama)(Murathan i sur., 2016.).



Slika 10 3-metil-1-butanol (Web 12)



Slika 11 1,2-propandiol (Web 13)

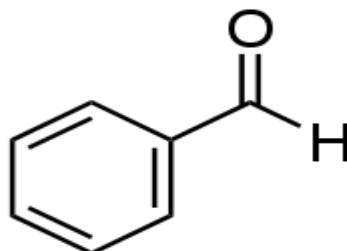
Aldehidi i ketoni

Aldehidi i ketoni predstavljaju skupine spojeva koji imaju izuzetan učinak na senzorska svojstva tvoreći karakteristične arome ali i nepoželjne arome.

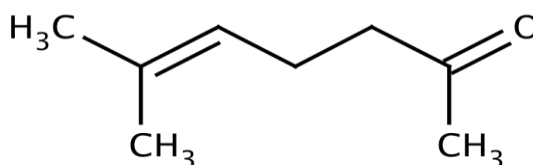
Najzastupljeniji aldehidi u šipku su: heksanal, 2-heksenal, acetaldehid, nonanal, furfural, dekanal, benzaldehid, dodekanal i 3-karen-10-al. Sadržaj aldehida u šipka:

- *R. dumalis* - najveći sadržaj benzaldehida i dekanala
- *R. villosa* - 2-4% aldehida
- *R. pimpinellifolia* - 3-4% aldehida (najzastupljeniji furfural)
- *R. canina* -sadržaj aldehida varira od 1-7,5% (najzastupljeniji benzaldehid i dekanal) (Murathan, Zarifikhosroshahi, Kafkas, 2016.).

Najzastupljeniji ketoni su 4-okten-3-on i 6-metil-5-hepten-2-on, a najveći sadržaj ketona pronađeno je u vrsti *R. villosa* oko 7% (najzastupljeniji je 1-hidroksi-2-propanon), dok najmanje ketona sadrži *R. canina* tek oko 1% (Murathan i sur., 2016.)



Slika 12 Benzaldehid (Web 14)



Slika 13 6-metil-5-hepten-2-on (Web 15)

Esteri

Esteri su spojevi nastali reakcijom karboksilne kiseline i alkohola. Te reakcije mogu se odvijati u laboratorijskim uvjetima, ali se zbivaju i u prirodi pod utjecajem enzima. Esteri malih molekulskih masa su tvari koje intenzivno i ugodno mirišu, često floralnog i slatkastog mirisa, a u šipku su pronađeni: metil benzoat i metil ester salicilne kiseline (Murathan i sur., 2016.)

2.5. ODREĐIVANJE SASTOJAKA AROME

Plinska kromatografija

Kromatografija je snažna separacijska tehnika koja se upotrebljava u svim područjima znanosti. Izumio ju je i imenovao ruski botaničar Mikhail Tswett početkom 20. stoljeća. On je ovu tehniku upotrijebio za razdvajanje biljnih pigmenata kao što su klorofili i ksantofili propuštajući otopinu ovih pigmenata kroz staklenu kolonu punjenu fino granuliranim kalcijevim karbonatom. Odijeljene vrste pigmenata pokazale su se kao obojene vrpce na koloni, na osnovu čega je odabrano i ime za metodu (od grčki *chroma* = boja i *graphein* = pisati).

Kromatografija je fizikalna metoda separacije u kojoj se sastojci razdjeljuju između dviju faza, od kojih je jedna nepokretna, stacionarna, dok se druga, pokretna, odnosno mobilna, giba u određenom smjeru (Petrović, 2015.).

Stacionarna faza: kruta, tekuća (vezana na čvrstom nosaču), gel

Mobilna faza

- plinovita: plinska kromatografija (*gas chromatography, GC*),
- tekuća: tekućinska kromatografija (*liquid chromatography, LC*).

Kromatografski sustav čini uz to i ispitivane tvari, analizirani uzorak, koji je tijekom kromatografskog procesa u dinamičkoj ravnoteži između pokretne i nepokretne faze (Petrović, 2015.).

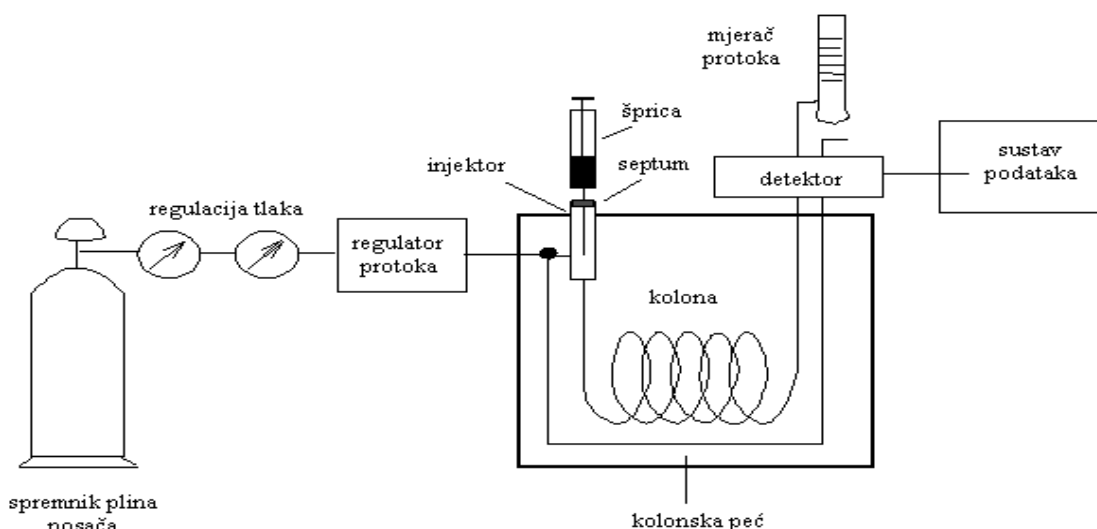
Plinska kromatografija je kromatografska separacijska tehnika za kvalitativno i kvantitativno određivanje komponenata analiziranog uzoraka u kojoj se kao pokretna faza koristi plin (npr. helij, dušik ili vodik) pa je po tome dobila i ime.

Nepokretna faza je selektivna tekućina velike viskoznosti ili selektivna krutina nanosena na kruti nosač, a smještena je u kromatografskoj koloni. Pri ulasku smjese komponenti u kolonu. Ona se trenutno razdjeljuje između stacionarne i mobilne faze. Razdvajanje smjese hlapljivih sastojaka odvija se naizmjenično adsorpcijom i desorpcijom lakše hlapljivih sastojaka pod djelovanjem plina nositelja koji odnosi komponente kroz kolonu.

Odvajanje komponenata smjese, metodom plinske kromatografije, može se provesti na dva osnovna načina:

- Diferencijalna adsorpcija na adsorbensu (plinska adsorpcijska kromatografija – GSC) i
- Diferencijalno otapanje ili razdjeljivanje u odgovarajućoj selektivnoj tekućini nanešenoj na veliku površinu u tankom sloju (plinska tekućinsko-razdjelna kromatografija – GLC).

Poznate su tri kromatografske tehnike odjeljivanja: frontalna, istiskivanje i eluiranje (ispiranje), koje se mogu primijeniti kod oba načina komponenata smjese. Eluiranje je glavna tehnika plinske kromatografije zato što se kolona kontinuirano regenerira s inertnim plinom nositeljem. Određena količina ispitivane smjese uvodi se strujom inertnog plina (plin nositelj) u kromatografsku kolonu. Prolaskom kroz kolonu, smjesa se razdjeljuje između nepokretne faze i struje plina nositelja (pokretna faza). Plin nositelj ispire iz kolone pojedine frakcije, pa su sastojci na taj način promiješani samo s plinom nositeljem te je s toga olakšano kvalitativno i kvantitativno određivanje komponenata (Moslavac, 2003.).



Slika 14 Shematski prikaz plinske kromatografije (Web 16)

Plin nositelj

Svi kemijsko inertni plinovi mogu se koristiti kao plin nositelj, međutim najviše se koriste vodik (H_2) dušik (N_2), helij (He) i argon (Ar). Plin mora biti inertan i ne smije reagirati uzorkom ili punilom u koloni. Vrlo je važno da plin nositelj bude suh pročišćen od nečistoća koje bi mogle dovesti do lošeg funkcioniranja uređaja, povećati razinu smetnji i kontaminaciju detektora, stoga se često posebno instaliraju uređaji za pročišćavanje plina. Helij visoke čistoće se smatra onaj koji sadrži najmanje 99,99% He (Moslavac, 2003.). Kvaliteta odnosno čistoća plina nosioca može značajno utjecati na kvalitetu analize te je potrebno koristiti plinove čistoće $\geq 99,999\%$. Regulator tlaka na boci s plinom nosiocem namjesti se tako da je ulazni tlak u instrument do 6 bara (Petrović, 2015.).

Izbor plina nositelja ovisi o odgovarajućem radu detektora, sigurnosnim mjerama (H_2 je eksplozivan), cijeni (N_2 je najjeftiniji) te efikasnosti i brzini (Moslavac, 2003.).

Uređaj za unošenje uzorka (injektor)

Tekući uzorci najčešće se unose kroz silikonsku ili gumenu membranu tj. septum, u zagrijani dio uređaja koji se nalazi na vrhu kromatografske kolone. Takvi uzorci se najčešće unose pomoću injekcijske mikrolitarske štrcaljke. Međutim ovaj način unošenja uzorka ne zadovoljava kvantitativnu analizu plinova. Zato se za precizno doziranje plinova koristi uređaj za unošenje odmjerene količine plinskog uzorka. Plinovite uzorke najbolje je unositi u kolonu pomoću plinskih (dozirnih) ventila. Unošenje čvrstih uzoraka provodi se najčešće nakon otapanja (Pichler, 2011.).

Kromatografske kolone

Kromatografsku kolonu čini cijev i nepokretna faza unutar nje, kroz koju prolazi pokretna faza. Pomoću njih se vrši razdvajanje pojedinih komponenata uzorka. Kolone za kromatografiju se izrađuju od metalnih, staklenih i plastičnih cijevi u koje se stavlja određeni sorbens, a različitog su oblika i dimenzija (Šiftar, 1968.).

Osnovni zahtjev koji se postavlja na kromatografsku kolonu je dobra selektivnost. Selektivnost kolone ovisi o izboru odgovarajućeg krutog nosača, načinu punjenja kolone, vrsti i količini selektivne tekućine.

Za dobro razdvajanje uzorka u GC najvažniji uvjet je dobar izbor selektivne tekućine koja mora biti:

- Selektivna i dobro otapalo za sve sastojka uzorka,
- Nehlapiva,
- Termički stabilna i kod povišenih temperatura i
- Kemijski inertna prema sastojcima uzorka koji se analizira.

Kolone mogu biti preparativne i analitičke. Preparativne kolone imaju promjer od 10 mm i više, a duljina im može biti i do nekoliko metara. Analitičke kolone se dijele na punjene, mikropunjene i kapilarne. Dimenzije cijevi za kromatografske kolone ovise o tome da li služe za pripremu analitičkih punjenih, preparativnih ili kapilarnih kolona. Kromatografska kolona se još naziva kapilarna kolona (**Slika 12**). To je dio u kojem se odvija odvajanje komponenata smjese. Obično je definirana duljinom, promjerom i debljinom adsorpcijskog filma. Dimenzije kapilarnih kolona se kreću od 15m – 60m, promjeri kolona kao i adsorpcioni film mogu biti 0.25 μ m-0.50 μ m. Kolona se izabire prema grupama spojeva koji se analiziraju (Web 17).



Slika 15 Kromatografska kolona (Petrović, 2010.)

Punjene kolone se izrađuju od staklenih, metalnih (čelik, bakar, aluminij), plastičnih i teflonskih cijevi. U cijev se stavlja sitnozrnato punilo ili čvrsti nosač na koji se nanosi stacionarna tekuća faza u tankom sloju (0,05 – 1 μ m). Kao čvrsti nosač koriste se inertne, termostabilne, mehanički čvrste tvari koje se sastoje od malih kuglastih zrnaca jednolične granulacije, koje ne apsorbiraju sastojke uzorka te koje imaju veliku specifičnu površinu po jedinici volumena.

Za izradu čvrstih nosača danas se najčešće koriste posebno obrađene prirodne dijatomejske zemlje, specijalni kruti nosači, teflonski prah i staklene kuglice. Kapilarne kolone se izrađuju od čelika, aluminijske, bakra, plastike, stakla te od izvučenog kvarca. Razlikuju se dvije osnovne vrste kapilarnih kolona:

- Kapilarne kolone gdje je unutarnja stijenka cijevi prevučena s tankim slojem stacionarne faze i
- Mikropunjene kolone koje su također kapilarnih dimenzija gdje je unutarnja stijenka prevučena s punilom sitnih čestica kao što je dijatomejska zemlja na koju je nanosena stacionarna faza.

Djelotvornost mikropunjenih kolona manja je od kapilarnih kolona, ali je znatno veća od punjenih kolona (Moslavac, 2003.).

Termostatirani prostor

Kolona je smještena u termostatiranom prostoru kromatografa radi održavanja temperature u granicama nekoliko desetaka stupnjeva u cilju postizanja preciznosti. Pri izotermnom programiranju termostata, temperatura kolone je konstantna tokom procesa odjeljivanja, optimalna temperatura bliska je prosječnom vrelištu uzorka. Ako se za uzorke širokog raspona vrelišta koristi niska temperatura, dobro odjeljivanje postiže se za frakcije nižeg vrelišta dok se frakcije višeg vrelišta sporije eluiraju. Ako je temperatura kolone bliska vrelištu frakcije s najvišim vrelištem, ta se frakcija izdvaja kao oštar pik, dok se frakcije nižeg vrelišta eluiraju bez separacije (Web 18).

Za svaku vrstu spojeva postoji optimalna temperatura pri kojoj odabrana kolona najbolje razdvaja. Ta temperatura kolone koja je približno jednaka vrelištu odjeljivanje komponente ovisi o vrelištu uzorka i stupnju traženog odjeljivanja kolone. Prihvatljivo vrijeme eluiranja (2 – 30 min) postiže se pri temperaturi jednakoj prosječnom vrelištu uzorka ili nešto višoj. Povišenjem temperature smanjuje se vrijeme potrebno za analizu, dok je kod nižih temperatura trajanje eluiranja duže te je analiza dugotrajnija (Moslavac, 2003.).

Detektor

Odabir detektora, kao i odabir kromatografske kolone i ostalih parametara analize (temperatura, protok plina nosioca) ovisi o svojstvima uzorka koji je potrebno

analizirati. Stoga poznavanje uzorka predstavlja polazišnu točku za uspješnu provedbu analize. Od njezinih početak pa do danas u plinskoj kromatografiji su upotrebljavani deseci različitih detektora. Detekcija se može temeljiti na

- Toplinskoj vodljivosti,
- Plamenoj ionizaciji,
- Radioaktivnoj ionizaciji,
- Fotoionizaciji,
- Kemijskim reakcijama,
- Elektrolitičkoj vodljivosti,
- IR i UV spektrofotometriji,
- Spektrometriji masa,
- Nuklearnij magnetskoj rezonanciji.

Prednost imaju uređaji koji su osjetljivi prema što većem broju odjeljivanih sastojaka, brzo reagiraju i imaju široko područje linearnog odgovora, te se mogu upotrebljavati u širokom temperaturnom području. Detektori u plinskoj kromatografiji s obzirom na selektivnost mogu biti:

univerzalni – daju odziv za svaki sastojak u eluatu osim za čistu mobilnu fazu

- detektor toplinske vodljivosti (TCD)

selektivni – daju odziv samo na određene grupe komponenata u eluatu

- plameno-ionizacijski detektor (FID),
- alkalijski plameno-ionizacijski detektor (AFID),
- detektor zahvata elektrona (ECD),
- fotoionizacijski detektor (PID),
- plameno fotometrijski detektor (FPD),
- detektor elektrolitičke vodljivosti (ELCD) (Web 17).

Osim toga, plinski kromatograf ima mogućnost spajanja s drugim instrumentalnim tehnikama pa se kao detektor može upotrebljavati i:

- detektor atomske elektronske emisije,
- maseni spektrometar,
- IR spektrometar (Web 17).

Karakteristike nekih od navedenih detektora mogu se vidjeti u **Tablici 3**.

Tablica 3 Karakteristike detektora koji se upotrebljavaju u plinskoj kromatografiji (Čačić Kenjarić, 2009.).

Detektor	Osjetljivost	LOD	Selektivnost	Prednost
TCD	-	$10^{-6} - 10^{-9}$ g	-	univerzalan
FID	++	$10^{-12} - 10^{-13}$ g/s	+	mass-sensitive
AFID	+	N: $10^{-12} - 10^{-14}$ g/s P: $10^{-13} - 10^{-15}$ g/s	+	za spojeve s dušikom i fosforom
ECD	+	$10^{-13} - 5 \times 10^{-14}$ g/s	+	uzorci iz okoliša (pesticidi)
FPD	+	P: $10^{-11} - 10^{-13}$ g/s S: $10^{-9} - 10^{-11}$ g/s	+	Za spojeve fosfora i sumpora
ELCD	+	10^{-10} g	+	

Stacionarne faze

Osnovni zahtjev za stacionarne faze je toplinska stabilnost. Izbor stacionarne faze ovisi o vrsti spojeva koji se razdvajaju. Polimerni spojevi najviše ispunjavaju uvjet toplinske stabilnosti među kojima se ističu siloksanski polimeri svojom visokom toplinskom stabilnošću. Polimer koji sadrži CH_3 skupine kao supstituente je nepolaran gotovo kao ugljikovodik. Zamjenom CH_3 skupine polarnim fenilima dolazi do promjene polarnosti dok se uvođenjem cijanopropilnih skupina djelomično zamjenjuju fenilne skupine u silicijevom lancu što dovodi do faze s najvišom polarnošću među siloksanima. To omogućuje odvajanje umjereno polarnih i polarnih analita. Za odvajanje analita H-donora, kao što su alkoholi, koristi se

polietilenglikol jer omogućuje interakcije koje se temelje na vodikovim vezama (Moslavac, 2003.).

Spektrometrija masa

Spektroskopija označava mjerenje elektromagnetskog zračenja koje neke tvari na određenoj valnoj duljini emitiraju ili adsorbiraju. Spektrometri su uređaji koji daju određene podatke o molekularnoj strukturi. Spektrometar masa sastoji se od: sustava za uvođenje uzorka, ionskog izvora, masenog analizatora i detekcijskog sustava. Razlikuju se infracrveni spektar (IC), spektar nuklearne - magnetske rezonancije (NMR), ultraljubičasti spektar (UV), spektar elektron-spinske rezonancije (ESR) i spektar masa.

Spektrometar masa je uređaj u kojem se molekule bombardiraju snopom elektrona bogatih energijom. Molekule se ioniziraju i cijepaju u mnogo fragmenata, od kojih su neki pozitivno nabijeni ioni. Svaka vrsta iona ima određenu masu i naboj, odnosno određeni odnos m/e što je karakteristična veličina za tu vrstu iona. Niz iona se analizira na način da se dobije signal za svaku vrijednost m/e koja je prisutna. Intenzitet svakog signala prikazuje relativnu količinu iona koja daje taj signal. Najviši signal ili maksimum (engl. peak) naziva se osnovni signal. Njegov intenzitet se označava sa 100. Spektar masa je dijagram koji pokazuje relativne intenzitete signala za različite vrijednosti m/e . Za dokazivanje identičnosti dvaju spojeva i kao pomoć pri određivanju strukture novog spoja može poslužiti spektar masa. Dva spoja su identična ako su im jednake fizikalne konstante (talište, vrelište, gustoća) (Juričak, 2010.).

SPME analiza

Zbog određenih nedostataka kao što je dugotrajna priprema uzoraka i upotreba organskih otapala, analitičke tehnike poput ekstrakcije tekuće – tekuće ili ekstrakcije na čvrstoj fazi nisu bile zadovoljavajuće učinkovite. Stoga su Zhang i Pawliszyn 1993. godine razvili novu tehniku pripreme uzoraka poznatu kao mikroekstrakcija na čvrstoj fazi ili tzv. SPME (engl. solid phase microextraction) tehnika. Ova tehnika se sve više primjenjuje za pripremu čvrstih i tekućih uzoraka poput voća, vina, ulja i meda.

SPME se sastoji od dvije odvojene faze: apsorpcije (zaostajanje analita na stacionarnoj fazi) i desorpcije. Za uspješan postupak obje faze moraju biti optimizirane. Na desorpciju utječu temperatura i vrijeme desorpcije, dok na ekstrakciju utječe tip uzorka, vrijeme ekstrakcije, ionska jakost, pH uzorka, temperatura ekstrakcije i miješanje uzorka. HS-SPME je tehnika

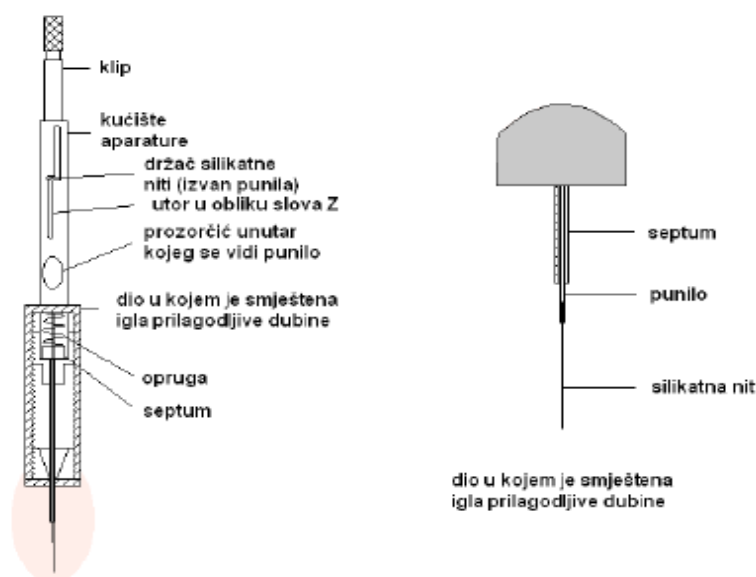
koja se koristi za analizu širokog spektra hrane, vina i alkoholnih pića, budući da je brza, zahtijeva manju manipulaciju te je ekonomski prihvatljiva. Isto tako, omogućuje otkrivanje tragova arome koje nisu prepoznatljive konvencionalnom ekstrakcijom tekuće-tekuće.

Karakteristike SPME

Primjenom SPME tehnike kombinira se ekstrakcija i koncentriranje te je omogućen i direktan prijelaz adsorbiranih sastojaka u injektor plinskog kromatografa, a na taj način se sprječava ulaz kisika i vlage u kolonu plinskog kromatografa. Ovom tehnikom omogućeno je i koncentriranje sastojaka prisutnih u tragovima unutar sloja punila koja ima mali volumen, ali veliki koeficijent raspodjele sastojaka između punila i uzorka za velik broj organskih spojeva.

SPME aparatura

SPME aparatura je nužna za analizu uzoraka primjenom ove tehnike. Osnova ove aparature je kućište koje nalikuje olovci, a unutar kojeg se nalazi igla. Unutar igle na polimernoj stacionarnoj fazi prevučenoj preko silikatne niti dužine 1 cm odvija se adsorpcija sastojaka. Igla štiti punilo tijekom uporabe i čuvanja, te prilikom prolaza kroz septum injektora plinskog kromatografa i omogućava lakše rukovanje (Vrdoljak, 2009.).



Slika 16 Prikaz SPME aparature (Gyorgy i Karoly, 2004.)

Eksperimentalni uvjeti uzorkovanja

Uzorkovanje u SPME analizi je jednofazni proces. SPME tehnika je osjetljivija na eksperimentalne uvjete od uobičajenih ekstrakcija na čvrstoj fazi. Bilo kakva promjena eksperimentalnih uvjeta može utjecati na udio sastojaka adsorbiranih na punilo i na odgovarajuću reproducibilnost. Stoga je prilikom pripreme uzoraka određene uvjete, kao što su temperatura i vrijeme adsorpcije, potrebno pažljivo održavati konstantnim.

Punilo

Postoje različita punila, ovisno o vrsti i debljini stacionarne faze. Najčešće se primjenjuju nepolarna punila s polidimetil-siloksanom koja su vrlo djelotvorna za molekule male i srednje molekulske mase, polarne i nepolarne.

Volumen uzorka

Udio sastojaka adsorbiranih na SPME punilo ovisi o volumenu uzorka. Povećanjem volumena uzorka naglo se povećava trajanje adsorpcije koje kod većeg volumena uzorka ostaje gotovo konstantno te je vrlo važno da volumen tikvice, volumen uzorka i položaj igle u nadprostoru tikvice budu konstantni.

Utjecaj soli

Na promjenu svojstava vezane faze te na smanjenje topljivosti hidrofobnih sastojaka u vodenoj fazi može utjecati prisustvo elektrolita u adsorpcijskom sustavu. S povećanjem koncentracije soli značajno se mijenja osjetljivost SPME tehnike. S povećanjem koncentracije soli kod većine sastojaka povećava se adsorpcija (benzaldehyd, linalol, neral). Kod etilacetata i geraniala adsorpcija se u početku povećava, a potom kod veće koncentracije soli prestaje. Adsorpcija se smanjuje povećanjem koncentracije soli.

Miješanje uzorka u vrijeme ekstrakcije

Konstantnim miješanjem vodenih uzoraka u cilju kontinuiranog postizanja svježije površine, a za manje hlapive sastojke i smanjenjem volumena nadprostora, te povišenjem temperature uzorka, brže se postiže ravnoteža između vodene i plinovite faze. Duže vrijeme ekstrakcije i

viša temperatura injektora rezultiraju većim brojem pikova terpena. Kraće vrijeme ekstrakcije i niža temperatura injektora (5 min/250 °C) rezultiraju kromatogramom s većim i jasno odijeljenim pikovima sastojaka manje molekulske mase (acetaldehid) (Vrdoljak, 2009.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Istražiti utjecaj termičkog tretiranja i skladištenja na zadržavanje hlapljivih komponenata u sokovima od šipka s dodatkom kombinacija šećera saharoze, trehaloze, ili maltoze prema unaprijed određenoj recepturi.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Priprema soka od šipka

Za pripremu soka šipka koristili smo zrele plodove šipka. Prvo smo odvojili strane primjese i trule plodove zatim smo oprali plodove i tiještenjem dobili sok šipka.

U istraživačkom laboratoriju za pripremu soka od šipka bile su pomiješane sirovine (sok šipka i šećeri) prema sljedećoj recepturi:

- sok šipka(sok),
- sok šipka i 10 % saharoze (SAH),
- sokšipka i 10 % trehaloze (TREH),
- sokšipka i 10 % maltoze (MALT).

Primpremljeni sokovi (sok, SAH, TREH, MALT) podvrgnuti su procesima termičkog tretiranja pri različitim temperaturama te su dobiveni sljedeći uzorci:

- sok šipka tretiran na 40°C (sok40),
- sok šipka tretiran na 60°C (sok60),
- sok šipka tretiran na 80°C (sok80),
- sok šipka + termička degradacija (sok TD),
- sok šipka i saharoza tretiran na 40°C (SAH40),
- sok šipka i saharoza tretiran na 60°C (SAH60),
- sok šipka i saharoza tretiran na 80°C (SAH80),
- sok šipka i saharoza + termička degradacija (SAH TD),
- sokšipka i trehaloza tretiran na 40°C (TREH40),
- sok šipka i trehaloza tretiran na 60°C (TREH60),
- sokšipka i trehaloza tretiran na 80°C (TREH80),
- sok šipka i trehaloza + termička degradacija (TREH TD),

- sok šipka i maltoza tretiran na 40°C (MALT40),
- sok šipka i maltoza tretiran na 60°C (MALT60),
- sok šipka i maltoza tretiran na 80°C (MALT80),
- sok šipka i maltoza + termičkadegradacija (MALT.TD).

Pripremljeni sokovi (sok, SAH, TREH, MALT) također su skladišteni na temperaturi od 4°C i 25°C te su dobiveni sljedeći uzorci:

- sok šipka skladišten na 4°C (sok4),
- sok šipka skladišten na 25°C (sok25),
- sok šipka i saharoza skladišten na °C (SAH4),
- sok šipka i saharoza skladišten na 25°C (SAH25),
- sok šipka i trehaloza skladišten na 4°C (TREH4),
- sok šipka i trehaloza skladišten na 25°C (TREH25),
- sok šipka i maltoza skladišten na 4°C (MALT4),
- sok šipka i maltoza skladišten na 25°C (MALT25).

Aromatični spojevi ispitani su u svježe pripremljenim uzorcima, termički tretiranim uzorcima, ali i u uzorcima skladištenim kroz mjesec dana.

Dodaci:

- Saharoza,
- Trehaloza, M = 342,3 g/mol – Merck (Njemačka),
- Maltoza.

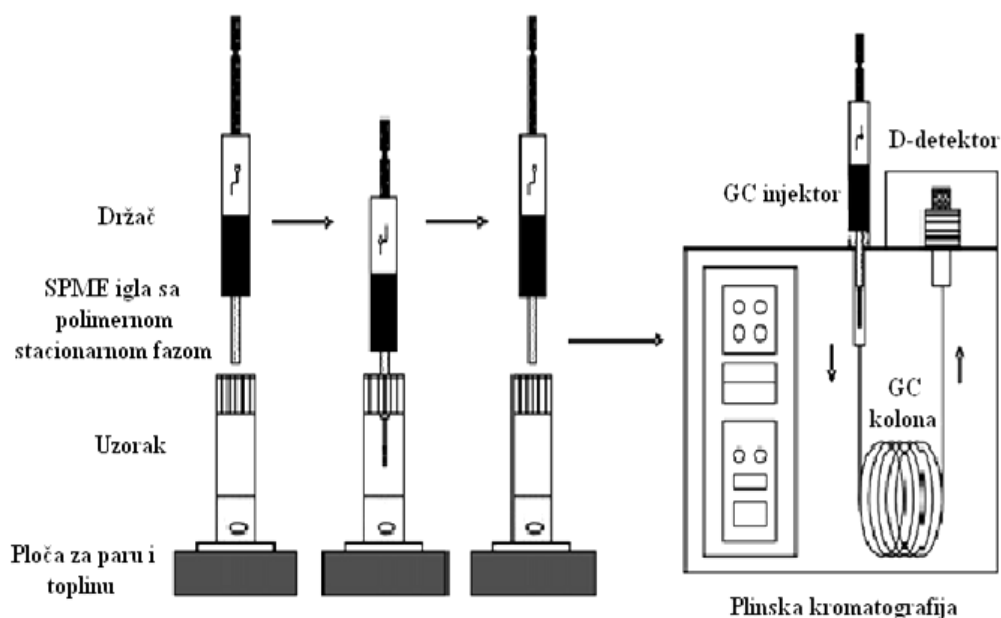
Analiza spojeva

Prilikom pripreme uzorka korištena je tehnika mikroekstrakcije na čvrstoj fazi (SPME) za koju je neophodna SPME aparatura. Osnova SPME aparature je igla unutar koje se na polimernu stacionarnu fazu adsorbiraju aromatični sastojci. U radu je za pripremu uzoraka korišteno punilo od polidimetilsiloksana-divinilbenzena (polimerna stacionarna faza) debljine 65 µm.

Postupak:

U bočicu od 10mL odvaže se 5g uzorka soka od šipka. Doda se 1g NaCl radi bolje adsorpcije aromatičnih sastojaka. U bočicu se ubaci magnet te se hermetički zatvori teflonskim čepom. Bočica se postavi u posudu s vodom te se uz stalno miješanje uzorka magnetskom miješalicom, aromatični sastojci adsorbiraju na polimernu stacionarnu fazu (unutar igle). Prije samog ispuštanja igle u nadprostor uzorka, uzorak se 10 minuta miješa na vodenoj kupelji (25 °C) radi zasićenja prostora, sa svrhom što bolje adsorpcije aromatičnih sastojaka. Adsorpcija se provodi na temperaturi od 25 °C (vodena kupelj) u trajanju od 25 minuta. Po završetku adsorpcije igla s adsorbiranim sastojcima se odmah stavlja u injektor plinskog kromatografa te slijedi njihova toplinska adsorpcija.

Određivanje kvantitativnog udjela aromatičnih sastojaka soka šipka provedeno je primjenom instrumentalne plinske kromatografije. U radu je korišten plinski kromatograf tvrtke Agilent 7890 B s maseno-selektivnim detektorom Agilent 5977 A.



Slika 17 Korištenje SPME holdera za uzorkovanje i analizu

UVIJETI RADA PLINSKOG KROMATOGRAFA

Parametri ekstrakcije:

- Temperatura ekstrakcije: 40 °C,
- Vrijeme ekstrakcije: 30 min,
- Tip mikroekstrakcijske igle: 65 µm PDMS/DVB (Supelco).

GC – MS analitičk uvjeti:

- Kolona: HP-5; 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Agilent),
- Početna temperatura: 40 °C (5 min),
- Temperaturni gradijent: 4 °C/ min,
- Plin nosač: helij (čistoće 6,0) s protokom 1 mL/ min pri 40 °C,
- Konačna temperatura: 230 °C,
- Temperatura injektora: 250 °C,
- Temperatura detektora: 280 °C,
- Desorpcija uzorka u injektor: 5 min.

U prvih pola minute kromatografske analize korišten je splitless mod, a nakon toga split mod.

4. REZULTATI

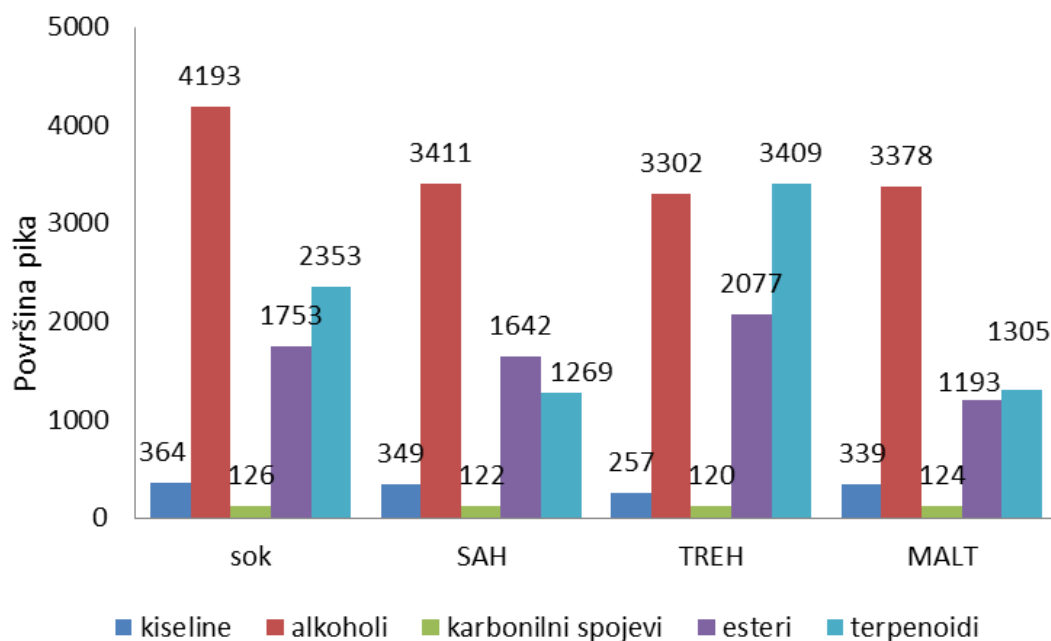
4.1. TABLIČNI PRIKAZI ANALIZOM DOBIVENIH REZULTATA

Određivani su odabrani sastojci arome.

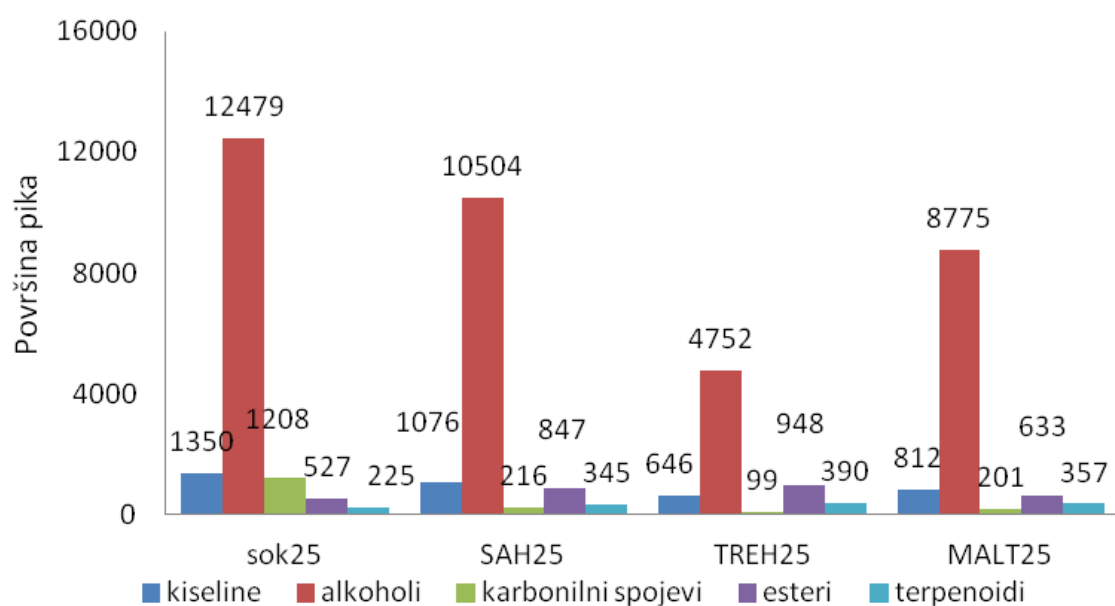
Tablica 4 Aromatični sastojci identificirani u soku šipka

SASTOJAK	RT
Kiseline	
1-aminoizopropan-1-karboksilna kiselina	1,27
Propanska kiselina	5,74
1,2-benzen dikarbonska kiselina	38,37
Aldehidi i ketoni	
Heksanal	2,68
3-heksanon	4,07
Benzaldehid	4,81
Nonanal	8,17
Esteri	
Etilacetat	1,45
3-metilbutilacetat	3,11
Etil-kaproat	5,64
Etil-oktanoat	12,56
Alkoholi	
Izoamilalkohol	1,77
2-metil-2-buten-4-ol	2,03
1-heksanol	6,45
1-oktanol	7,78
3-cikloheksen-1-metanol	12,25
2,4-bis(1,1-dimetiletil)-fenol	25,48
Terpeni	
Linalol	9,29
Mentol	11,53
4-terpineol	11,72

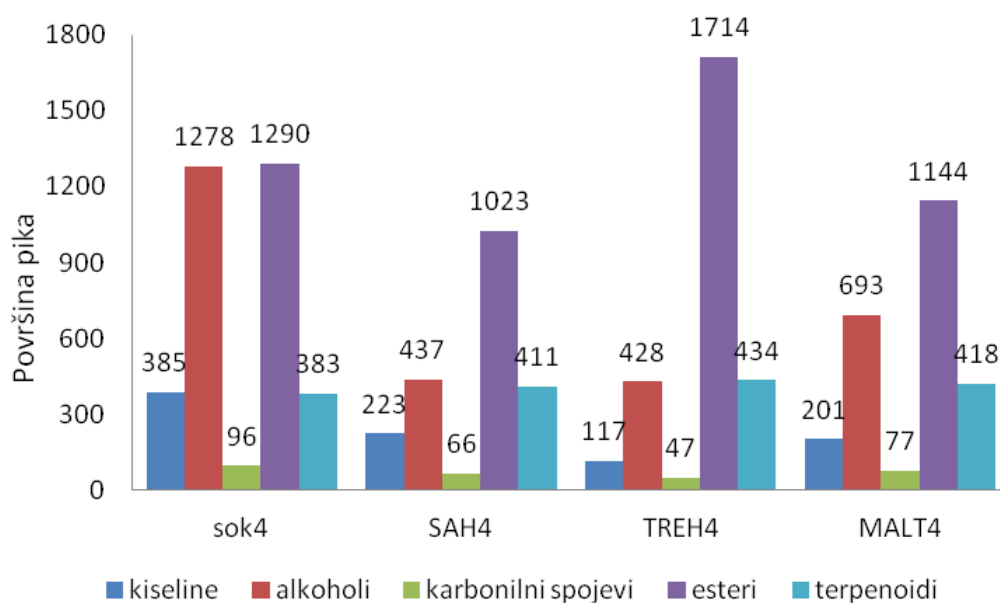
RT (retencijsko vrijeme) – vrijeme zadržavanja aromatičnih sastojaka



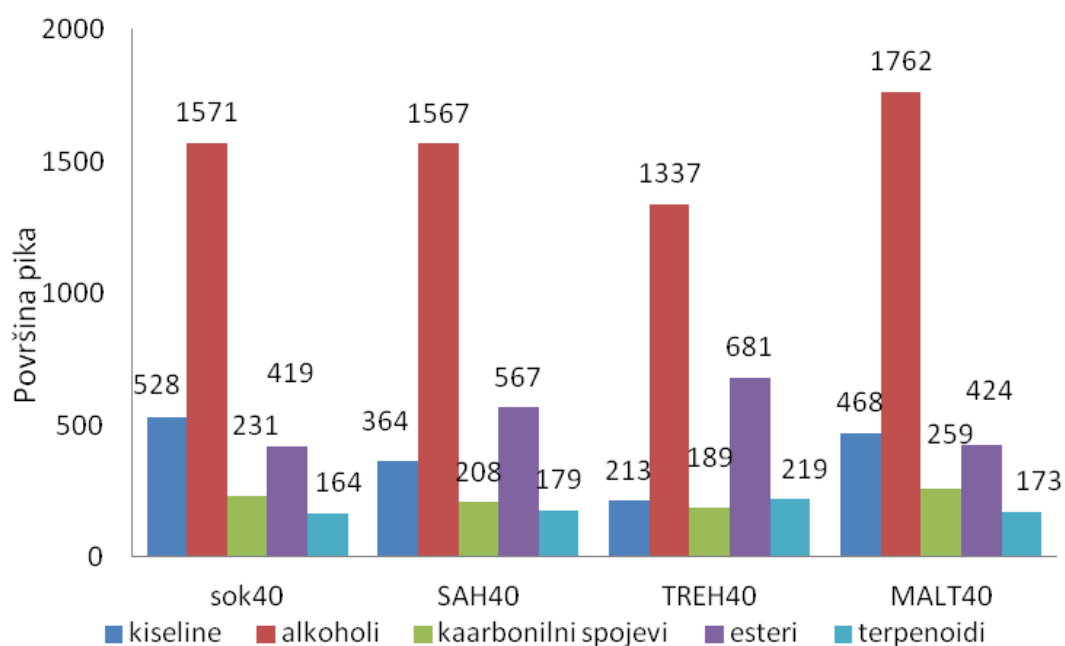
Slika 18 Zadržavanje kiselina, alkohola, karbonilnih spojeva, estera i terpenoida u svježem soku šipka te soku s dodatkom šećera (SAH, TREH, MALT)



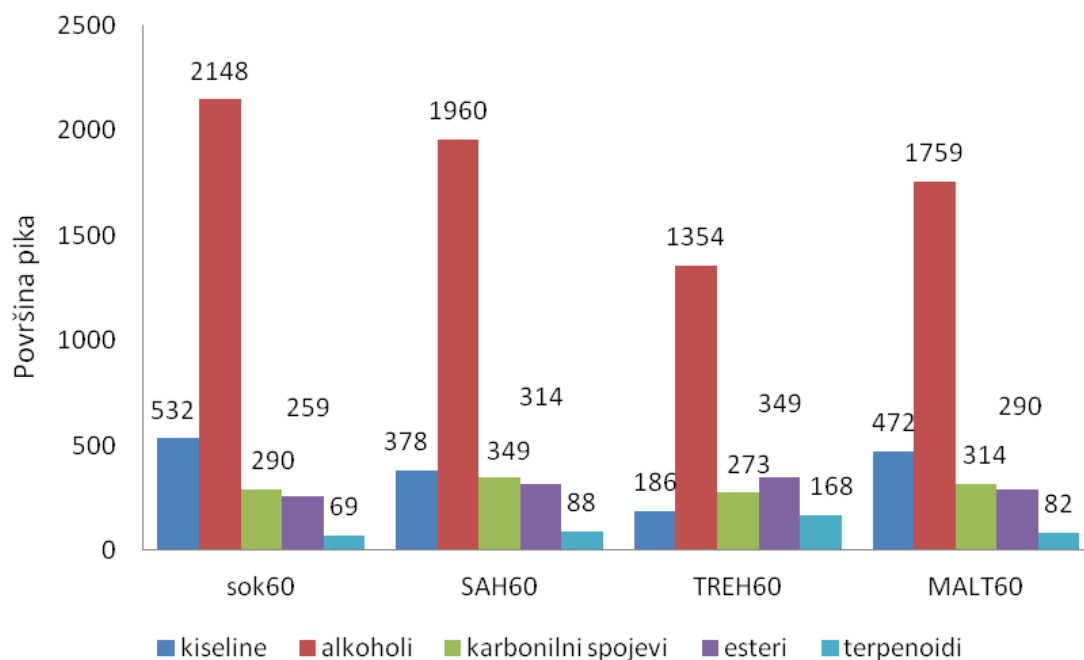
Slika 19 Zadržavanje kiselina, karbonilnih spojeva, estera i terpenoida u skladištenom soku šipka te soku s dodatkom šećera (SAH, TREH, MALT) na temperaturi 25 °C



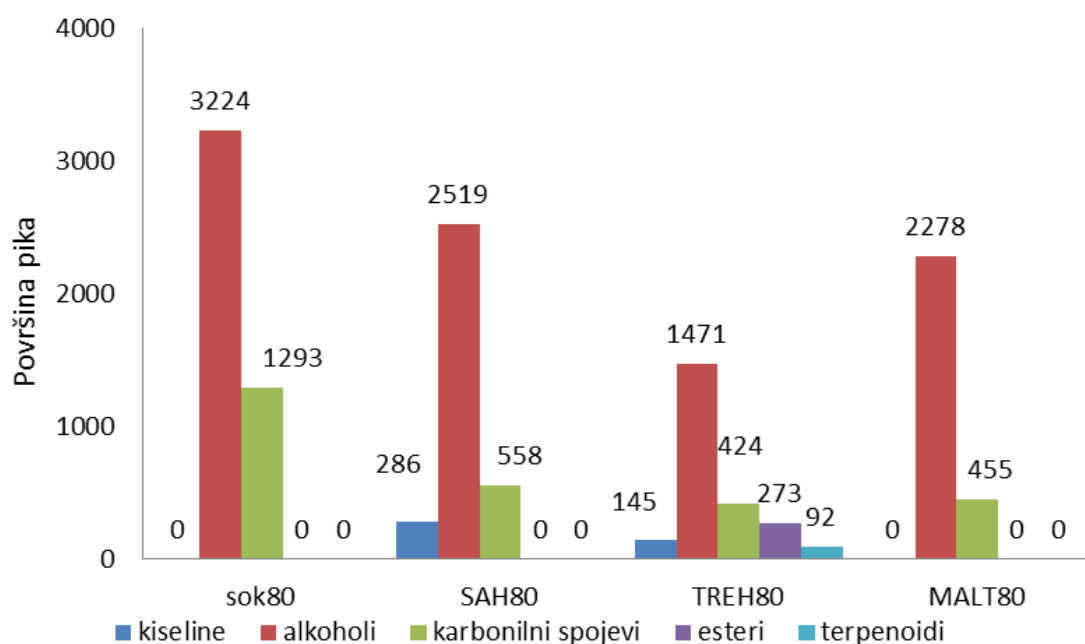
Slika 20 Zadržavanje kiselina, karbonilni spojeva, estera i terpenoida u skladištenom soku šipka te soku s dodatkom šećera (SAH, TREH, MALT) na temperaturi 4 °C



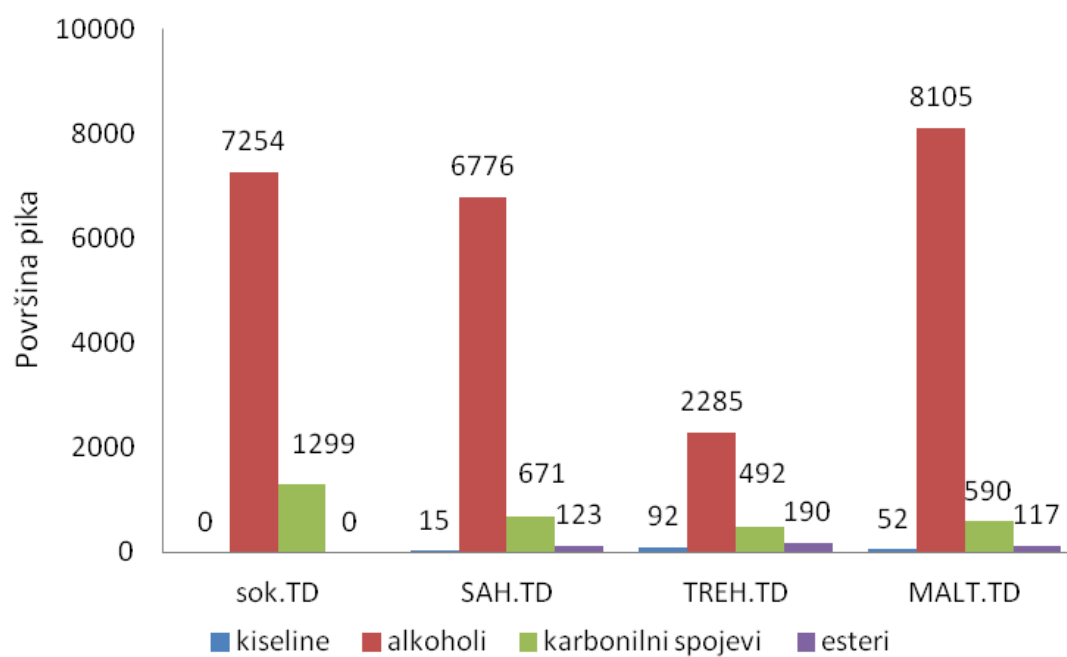
Slika 21 Zadržavanje kiselina, karbonilnih spojeva, estera i terpenoida u soku šipka te soku s dodatkom šećera (SAH, TREH, MALT) podvrgnuti termičkom tretiranju na 40 °C



Slika 22 Zadržavanje kiselina, alkohola, karbonilnih spojeva, estera, i terpenoida u soku šipka te soku s dodatkom šećera (SAH, TREH, MALT) podvrgnuti termičkom tretiranju na 60 °C



Slika 23 Zadržavanje kiselina, alkohola, karbonilnih spojeva, estera i terpenoida u soku šipka te soku s dodatkom šećera (SAH, TREH, MALT) podvrgnuti termičkom tretiranju na 80 °C



Slika 24 Zadržavanje kiselina, alkohola, karbonilnih spojeva, estera i terpenoida u soku šipka te soku s dodatkom šećera (SAH, TREH, MALT) podvrgnuti termičkoj degradaciji

5. RASPRAVA

Rezultati istraživanja utjecaja termičkog tretiranja na hlapljive arome soka šipka s dodatkom šećera (SAH, TREH, MALT), a nakon termičkog tretiranja na 40 °C, 60 °C i 80 °C sok šipka je skladišten na 4 °C i 25 °C kroz mjesec dana ti rezultati prikazani su na **Slikama 19-25**.

Kao što se može vidjeti u **Tablici 4** u soku šipka identificirano je dvadeset aromatičnih sastojaka. Radi boljeg prikaza i uočavanja u zadržavanju pojedinih identificiranih aromatičnih sastojaka, sastojci su podijeljeni u pet skupine. To su kiseline, alkoholi, karbonilni spojevi, esteri i terpenoidi.

Najveći dio svih aromatičnih sastojaka prisutan je u svježem soku šipka, dok je u ostalim pripremljenim uzorcima došlo do većih ili manjih gubitaka aromatičnih sastojaka.

Terpenoidi i esteri

Na **Slikama 18-24** prikazani su rezultati sadržaja odabranih terpenoida i estera u uzorcima s dodatkom šećera (SAH, TREH, MALT). Iz rezultata na **Slici 18** vidi se da dodatkom šećera trehaloze u sok od šipka dolazi do povećanja sadržaja terpenoida i estera u odnosu na početni sok od šipka i sokove sa dodatkom šećera saharoze i maltoze.

Na **Slikama 19 i 20** prikazan je utjecaj dodatka šećera na zadržavanje terpenoida i estera u skladištenim sokovima na 25°C i 4 °C te se iz rezultata može vidjeti da skladištenjem na 25°C i 4°C kroz mjesec dana dolazi do smanjenja navedenih spojeva. Puno veće smanjenje navedenih komponenata dogodilo se pri 25°C. Međutim, dodatak trehaloze imamo najveći utjecaj na očuvanje sadržaja terpenoida i estera u odnosu na ostale šećere pri odabranim temperaturama skladištenja.

Što se tiče utjecaja dodatka šećera (SAH, TREH, MALT) na sadržaj terpenoida i estera uzorcima podvrgnutim termičkom tretiranju pri 40°C (**Slika 21**) vidi se da trehaloza zadržava najviše terpenoida i estera u odnosu na ostale uzorke.

Trend najvećeg zadržavanja gore navedenih komponenti dogodio se dodatkom trehaloze i pri termičkom tretiranju na temperaturama 60°C i 80°C (**Slike 22 i 23**). Pri termičkoj degradaciji terpenoidi nisu zadržani niti u jednom uzorku, a esteri su zadržani u uzorcima sa dodatkom šećera u maloj količini (**Slika 24**).

Karbonilni spojevi

Iz skupine karbonilnih spojeva u radu je ispitivano djelovanje dodataka na heksanal, 3-heksanon, benzaldehid i nonanal. Navedeni sastojci zadržani su u sokovima šipka. Karbonilni spojevi približno su u istom sadržaju zadržani u sokovima šipka s dodatkom šećera (SAH, TREH, MALT) (**Slika 18**).

U soku šipka te sokovima s dodatkom šećera skladištenim na 25°C došlo je do povećanja sadržaja karbonilnih spojeva, a na 4 °C došlo je do gubitka sadržaja karbonilnih spojeva (**Slike 19 i 20**).

Dodatak šećera također je utjecao na sadržaj karbonilnih sastojaka u uzorcima podvrgnutim termičkom tretiranju. Najmanje zadržavanje uočeno je kod dodatka šećera trehaloze, a najveće kod soka bez dodataka (**Slike 20, 22, 23, 24**).

Alkoholi i kiseline

Općenito, sadržaj alkohola i kiselina u svim sokovima nešto je manji u odnosu na svježi sok od šipka (**Slika 18**). Dodatak sva tri šećera podjednako utječe na smanjenje sadržaja alkohola u odnosu na početni sok.

Alkoholi su u najvećoj količini zadržani skladištenim uzorcima soka od šipka bez dodataka šećera na temperaturama 25°C i 4°C. Sok šipka s dodatkom TREH imao je najmanji sadržaj alkohola i kiselina što se može vidjeti na (**Slikama 19 i 20**).

Dodatak šećera također je utjecao na sadržaj alkohola i kiselina u uzorcima podvrgnutim termičkom tretiranju. Najmanje zadržavanje uočeno je kod dodatka šećera trehaloze, a najveće kod soka bez dodataka (**Slike 20, 22, 23, 24**).

6. ZAKLJUČCI

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

- Dodatak šećera saharoze, trehaloze i maltoze u sok šipka utjecalo je na zadržavanje aromatičnih spojeva u soku.
- Šećeri (SAH, TREH, MALT) dodani u sok šipka koji je skladišten na 25°C i 4°C utječu na sadržavanje aromatičnih spojeva, a ponajviše na sadržaj alkohola i estera.
- Termičkim tretiranjem soka šipka s dodatkom šećera (SAH, TREH, MALT) na 40°C i 60°C najveći utjecaj na zadržavanje aromatičnih spojeva imaju šećeri saharoza i maltoza, a trehaloza je utjecala najviše na zadržavanje estera.
- Pri termičkom tretiranju soka šipka s dodatkom šećera (SAH, TREH, MALT) na 80°C trehaloza je imala najveći utjecaj jer su svi aromatični spojevi zadržani u određenim količinama dok u soku šipka sa maltozom i saharozom neki aromatični spojevi kao esteri i terpenoidi nisu ni pronađeni.
- Sposobnost trehaloze da zadržava hlapive aromatične molekule odgovorne za karakterističnu aromu voća otvara mogućnosti primjene trehaloze u razvoju novih proizvoda ili pak poboljšanju postojećih proizvoda s ciljem poboljšanja kvalitete.

7. LITERATURA

- Baričević L: Kakvoća plodova sjemenjaka pasje ruže (*Rosa canina* L.). *Diplomski rad*, Agronomski fakultet u Zagrebu, str. 5-6, 2010.
- Čačić Kenjerić D: *Kromatografske metode u analizi hrane*. Interna skripta, Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku. 2009.
- Čović M: Utjecaj skladištenja na aromu pasta maline s dodatkom šećera i hidrokoloida. *Diplomski rad*, Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, str. 18, 2010.
- Gyorgy V, Karoly V: Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *Journal of Mass Spectrometry* 39: 233-254, 2004.
- Heath HB: *Flavor technology: profiles, products, application*. Westport, Avi publishing company, 1978.
- Hodisan T, Socaciu C, Ropan I, Neamtu G: Carotenoid composition of *Rosa canina* fruits determined by thin-layer chromatography and high-performance liquid chromatography. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 16: 521-528, 1997.
- Jašić M: *Aromatične tvari voća i povrća*. Tehnološki fakultet-Tuzla, 2013.
- Jašić M: *Hidrokoloidi i pektinske supstance u voću i povrću*. Tehnološki fakultet-Tuzla, 2013.
- Jašić M: *Ugljični hidrati-karbohidrati*. Tehnološki fakultet-Tuzla, 2009.
- Jašić M: *Uvod u biološki aktivne komponente hrane*. Tehnološki fakultet-Tuzla, 2010.
- Juričak V: Utjecaj odležavanja na aromu vina sorte graševina. *Diplomski rad*, Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, 2010.
- Kerekeš A: Utjecaj dodataka šećera i hidrokoloida na aromatski profil pasta od maline. *Diplomski rad*, Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, 2015.
- Koprivnjak O: *Kvaliteta, sigurnost i konzerviranje hrane*. Medicinski fakultet Rijeka, str. 58, 2014.
- Lacković I: Sladila u konditorskoj industriji. *Završni rad*, Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, str. 5, 2014.
- Mesaroš-Kanjani E: Izvor neuništivog vitamina C. *Narodni zdravstveni list*, 2011.

- Mikošić K: Razmnožavanje pasje ruže (*Rosa canina L.*). *Diplomski rad*, Agronomski fakultet u Zagrebu, 2011.
- Moslavac T: Koncentriranje model otopina alkohola, estera i aldehida reverznom osmozom. *Doktorski rad*, Prehrambeno tehnološki fakultet u Osijeku, 2003.
- Murathan ZT, Zarifikhosroshahi M, Kafkas NE: Determination of fatty acids and volatile compounds in fruits of rosehip(*Rosa L.*) species by HS-SPME/GC-MS and Im-SPME/GC-MS techniques, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, volume 40, str. 256-279 2016
- Parađiković N: *Ljekoviti i začinsko bilj.* Interna skripta, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, str. 10-11, 2014.
- Petranović K: *Uzgoj ruža*, Zagreb 1936.
- Petrović M: *Gas chromatography*. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, 2010.
- Petrović V: Određivanje sastava eteričnog ulja nekih vrsta roda *Artemisia L.* Plinskom kromatografijom. *Završni rad*, str. 18-20, 2015.
- Pichler A: Utjecaj dodataka i skladištenja na kvalitetu, reološka i termofizikalna svojstva paste od maline. *Doktorski rad*, Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, str. 34-38, 2011.
- Sršan M: Utjecaj skladištenja na termofizikalna svojstva paste od maline sa dodatkom šećera, modificiranih škrobova i hidrokolid. *Diplomski rad*, Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, str. 14, 2012.
- Šiftar Đ D: *Osnovi plinske kromatografije*. Tehnološki fakultet, Zagreb, 1968.
- Vukelić D: Fitokemijska karakterizacija polifenola vrste *Micromeria frivaldszkyana*(Deg.) Vel. (*Lamiaceae*). *Diplomski rad*, Farmaceutsko-biokemijski fakultet u Zagrebu, 2015.
- Vrdoljak I: Utjecaj membranske filtracije na aromu i kemijski sastav vina sorte Graševina. *Diplomski rad*, Prehrambeno tehnološki fakultet u Osijeku, 2009.
- Werlemark G, Nybom H: Botany, Horticulture, Genetics, and Breeding. U *Horticultural Reviews*, volume 16, str. 199-255, *Wiley-Blackwell*, New Jersey, 2010.

Winther K, Hansen AS, Campbell-Tofte J: Bioactive ingredients of rose hips (*Rosa canina* L) with special reference to antioxidative and anti-inflammatory properties. *Botanics: Targets and Therapy* 6: 11-23, 2015.

WEB 1 <https://www.val-znanje.com/index.php/ljekovite-biljke/1084-sipak-pasja-ruza-rosa-canina-lhttp://www.ljekovite-biljke.hr/ljekovite-biljke/sipak-2/> pristupljeno 6.9.2017

WEB 2 https://www.google.hr/search?client=firefox-b-ab&dcr=0&biw=1366&bih=675&tbm=isch&sa=1&q=rosa+canina+plod&oq=rosa+canina+plod&qs_l=psy-ab.3...63295.68245.0.69127.18.14.4.0.0.0.320.2009.0j13j0j1.14.0...0...1.1.64.psy-ab..0.5.839...0i30k1j0i8i30k1j0i19k1j0i30i19k1.d5GXUtGvilk#imgrc=wcLwhLDkRW3FzM pristupljeno 6.9.2017

WEB 3 http://studenti.ptfos.hr/Preddiplomski_studij/Tehnologija_prerade_sirovina_biljno_godpodrijetla_II/VO%c4%86E%20I%20POVR%c4%86E/TPSBP%20II_KEM.SASTAV%20ViP%202016.17.pdf pristupljeno 8.9.2017

WEB 4 <http://fitoaromaterapija.hr/plod-divlje-ruze/> pristupljeno 9.9.2017

WEB 5 https://www.google.hr/search?q=eteri%C4%8Dno+ulje+%C5%A1ipka&client=firefox-b&dcr=0&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj4qum_4r3WAhVIKpoKHeKDBmqQ_AUICigB&biw=1366&bih=675#imgrc=KZ_Z0yk8D0nXOM pristupljeno 9.9.2017

WEB 6 https://www.google.hr/search?client=firefox-b&dcr=0&biw=1366&bih=675&tbm=isch&sa=1&q=BETA+KAROTEN+KEMIJSKA+struktura&oq=BETA+KAROTEN+KEMIJSKA+struktura&qs_l=psy-ab.3...18598.24038.0.24247.14.13.1.0.0.0.427.2062.0j6j0j1j2.9.0...0...1.1.64.psy-ab..4.0.0...0.OFSY0TUV2fg#imgdii=l5_9FtZqWZXkfM:&imgrc=TAxNMDcjmBKvDM pristupljeno 9.9.2017

WEB 7 https://www.google.hr/search?q=likopena&client=firefox-b&tbm=isch&tbs=rimq:CRoqcwG7TIHFli507EGmGiUpTV4L4yIllu15oU92F0r2YcXa7YGscgr0uxlO8FG_1Dw10kK0sqlGXCx1a5DUuu-fpCoSCfnTsQaYaJSEWWiBnaDpWWMKhIJNXqvjlqiO7UR4IY5y_16ZhzQqEqnmhT3YXSvZhxHQ_17A3ygu-yyoSCRdrtqaxyCvSEajHm9E9SAsrKhIJ7GU7wUb8PDURDqgLDxQcETcqEqnSQRsyaUZclBHx4-jPfyj3xioSCXVrkNS675-kEakPG-BpcktW&tbo=u&sa=X&ved=0ahUKEwil75i5b3WAhXKVxQKHVI3AF4Q9C8IHw&biw=1366&bih=675&dpr=1#imgrc=7GU7wUb8PDWsbM pristupljeno 9.9.2017

WEB 8 http://studenti.ptfos.hr/Diplomski_studij/Kemija_i_tehnologija_voca_i_povrca/ pristupljeno 9.9.2017

- WEB 9 https://www.google.hr/search?client=firefox-b&dcr=0&biw=1366&bih=674&tbm=isch&sa=1&q=moleculu+saccharose&og=moleculu+sac&gs_l=psy-ab.1.0.0i30k1j0i8i30k1l2.34191.44360.0.48900.19.18.1.0.0.0.1349.5256.0j1j3j0j1j2j0j2.9.0....0...1.1.64.psy-ab..9.10.5308.0..0j0i67k1j0i10i24k1j0i13k1j0i13i30k1j0i19k1j0i30i19k1j0i8i30i19k1.pq83-IAf3Zl#imgrc=G_7llrANfS8ySM
- WEB 10 https://www.google.hr/search?q=molekula+trehaloze&client=firefox-b&dcr=0&source=Inms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwimsOrx5b3WAhXGQpoKHec2COMQ_AUICiqB&biw=1366&bih=675#imgrc=8qvAn-8j12qL3M pristupljeno 16.9.2017
- Web 11 http://studenti.ptfos.hr/Preddiplomski_studij/Kemija_hrane/predavanja-2014-2015/III%20parcijalni%20ispit/aroma.pdf pristupljeno 16.9.2017
- WEB 12 https://www.google.hr/search?q=3-metil-1-butanol&client=firefox-b&dcr=0&source=Inms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwicnNDQ26nWAhVoG5oKHYb4AQqQ_AUICiqB&biw=1366&bih=674#imgrc=kKUvo8XHujPB8M pristupljeno 16.9.2017
- WEB 13 https://www.google.hr/search?q=1,2-propandiol&client=firefox-b&dcr=0&source=Inms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiLza-L3KnWAhUjD5oKHYTKAYIQ_AUICiqB&biw=1366&bih=674#imgrc=ETwJHya7B5Q4DM pristupljeno 16.9.2017
- WEB 14 https://www.google.hr/search?q=benzaldehyd&client=firefox-b&dcr=0&source=Inms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj_1Y2S5qnWAhVmGZoKHc4sByYQ_AUICiqB&biw=1366&bih=674#imgrc=zT0hEI2nnY79BM pristupljeno 16.9.2017
- WEB 15 https://www.google.hr/search?client=firefox-b&dcr=0&biw=1366&bih=674&tbm=isch&sa=1&q=+6-metil-5-hepten-2-on&og=+6-metil-5-hepten-2-on&gs_l=psy-ab.3...6263.7911.0.8206.3.3.0.0.0.0.380.960.2-1j2.3.0....0...1.1.64.psy-ab..0.0.0....0.f26sa-YKd3E#imgrc=JUzaD1WJMBCb2M pristupljeno 16.9.2017
- WEB 16 https://www.google.hr/search?q=shematski+prikaz+plinske+kromatografije&client=firefox-b&dcr=0&source=Inms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwi7p86hjkDWAhVCSBQKHec8CB0Q_AUICiqB&biw=1366&bih=674#imgrc=EB3avYiN_PS_2M pristupljeno 17.9.2017
- WEB 17 http://studenti.ptfos.hr/Preddiplomski_studij/Kontrola_kakvoce_hrane/predavanja/II%20PARC%20ISPIT/Kromatografske%20metode.pdf pristupljeno 17.9.2017
- WEB 18 <https://www.doccity.com/sr/plinska-kromatografija-slajdovi-instrumentalna-analiza-biologija/308970/> pristupljeno 18.9.2017

WEB 18 https://www.google.hr/search?client=firefox-b&biw=1366&bih=675&tbm=isch&sa=1&q=maltose+structure&oq=maltose+structure&gs_l=psy-ab.12...0.0.0.573363.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.dummy_maps_web_fallback...0...1..64.psy-ab..0.0.0...0.7va7tW0lYmo#imgrc=7nrNo4kOUD_76M pristupljeno 2.10.2017