

Utjecaj dodataka i skladištenja na kvalitetu, reološka i termofizikalna svojstva paste od maline

Pichler, Anita

Doctoral thesis / Disertacija

2011

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:109:512749>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-20**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK



Repository / Repozitorij:

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



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

Anita Pichler, dipl. ing.

**UTJECAJ DODATAKA I SKLADIŠTENJA NA KVALITETU,
REOLOŠKA I TERMOFIZIKALNA SVOJSTVA PASTE OD
MALINE**

DOKTORSKI RAD

Osijek, svibanj 2011.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA
doktorski rad
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za tehnologiju ugljikohidrata
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

UDK: 634.711 : 539.501 (043)
Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Tema rada je prihvaćena na III. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća
Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 18. prosinca 2009.
Voditelj: dr. sc. Andrija Pozderović, izv. prof.

UTJECAJ DODATAKA I SKLADIŠTENJA NA KVALITETU, REOLOŠKA I TERMOFIZIKALNA
SVOJSTVA PASTE OD MALINE
Anita Pichler, dipl. ing.

Sažetak:

Cilj ovoga rada bio je ispitati utjecaj različitih dodataka (modificiranih škrobova, hidrokoloida i šećera) na reološka i termofizikalna svojstva različitih pasti od maline, na spojeve arome, odnosno na zadržavanje tih spojeva te određivanje boje, odnosno promjene boje odmah nakon pripreme pasti od maline i tijekom njihovog skladištenja kroz 16 mjeseci.

Rezultati su pokazali da dodatak modificiranih škrobova i hidrokoloida znakovito utječe na porast viskoznosti, termofizikalna svojstva, zadržavanje spojeva arome i očuvanje boje u odnosu na paste maline samo sa dodatkom šećera.

Dodatak trehaloze u kombinaciji sa modificiranim škrobovima ili hidrokolidima uzrokovao je promjenu svojstva paste od maline u odnosu na paste bez dodatka trehaloze. Trehaloza je također pozitivno djelovala na reološka svojstva, aromu, očuvanje boje i sadržaj antocijana i polifenola u uzorcima.

Uzorci sa dodatkom hidrokoloida su bili kvalitetniji od uzoraka sa dodatkom modificiranih škrobova.

Nakon skladištenja (8 i 16 mjeseci) uzorci sa dodatkom trehaloze su i dalje imali veći sadržaj spojeva arome, antocijana i polifenola.

Ključne riječi: paste od maline, šećeri, modificirani škrobovi, hidrokoloidi, aroma, boja, reološka svojstva, termofizikalna svojstva.

Rad sadrži: 166 stranica
68 slika
55 tablica
0 priloga
146 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

- | | |
|---|---------------|
| 1. dr. sc. <i>Drago Šubarić</i> , red. prof. | predsjednik |
| 2. dr. sc. <i>Andrija Pozderović</i> , izv. prof. | član-voditelj |
| 3. dr. sc. <i>Vesna Lelas</i> , red. prof. | član |
| 4. dr. sc. <i>Jurislav Babić</i> , docent | zamjena člana |

Datum obrane: 27. svibnja, 2011.

Rad je pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek; Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb; Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici Osijek, Europske avenije 24; Rektoratu Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijeku, Trg Sv. Trojstva 3; Sveučilišnoj knjižnici Rijeka, Dolac 1; Sveučilišnoj knjižnici Split, Zagrebačka 3; Sveučilišnoj knjižnici Pula, Herkulov prolaz 1; Sveučilišnoj knjižnici Zadar, Obala kralja Petra Krešimira IV br. 2 i Sveučilišnoj knjižnici Dubrovnik, Ćira Carića 4.

BASIC DOCUMENTATION CARD

dissertation

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek

Faculty of Food Technology Osijek

Department of Food Technology

Subdepartment of Carbohydrate Technology

Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

UDK: 634.711 : 539.501 (043)
Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Thesis subject: was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology at its session no. III held on December 18th 2009.
Mentor: Andrija Pozderović, PhD, associate professor

INFLUENCE OF DIFFERENT ADDITIVES AND STORAGE ON QUALITY, RHEOLOGICAL AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF RASPBERRY CREAM FILLING

Anita Pichler, dipl. ing.

Summary:

The aim of this research was to determine the influence of different additives (modified starches, hydrocolloids and sugars) on rheological and thermophysical properties of different raspberry cream fillings, retention of aroma compounds, colour determination immediately after samples preparation and during their storage within 16 months

Results showed that the addition of modified starches or hydrocolloids resulted in increased viscosity, thermophysical properties, retention of aroma compounds and colour in comparison to samples only with sugars addition.

Addition of trehalose in combination with modified starches or hydrocolloids caused property change of raspberry paste in comparison to samples without trehalose addition. Trehalose also had positive effect on rheological properties, aroma, colour degradation and retention of anthocyanins and polyphenols in samples.

The samples with hydrocolloids addition had better quality than samples with modified starches. After storage (8 and 16 months) samples with trehalose addition had higher content of aroma compounds, anthocyanins and polyphenols.

Key words: Raspberry cream filling, sugars, modified starches, hydrocolloids, aroma, colour, rheological properties, thermophysical properties.

Thesis contains: 166 pages
68 figures
55 tables
0 supplements
146 references

Original in: Croatian language

Defense committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. <i>Drago Šubarić</i> , PhD, prof. | chair person |
| 2. <i>Andrija Pozderović</i> , PhD, associate prof. | supervisor |
| 3. <i>Vesna Lelas</i> , PhD, prof. | member |
| 4. <i>Jurislav Babić</i> , PhD, assistant prof. | stand-in |

Defense date: May 27, 2011.

Thesis is printed and deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek; National and University Library in Zagreb, Hrvatske bratske zajednice bb; City and University Library Osijek, Europske avenije 24; University of J. J. Strossmayer in Osijek, Trg Sv. Trojstva 3; University Library Rijeka, Dolac 1; University Library Split, Zagrebačka 3; University Library Pula, Herkulov prolaz 1; University Library Zadar, Obala kralja Petra Krešimira IV br. 2 and University Library Dubrovnik, Ćira Carića 4.

Zahvaljujem se svojem mentoru prof. dr. sc. Andriji Pozderoviću na pomoći oko odabira teme, vođenju i savjetima tijekom izrade ovoga rada.

Hvala prof. dr. sc. Dragi Šubariću na brojnim korisnim savjetima i razumijevanju.

Pravo je zadovoljstvo i sreća raditi s osobom kakva je Tera Mandić. Tero, za sve...Veliko hvala!

Hvala svim mojim prijateljima na pomoći u radu i moralnoj podršci.

Veliko hvala mojoj Emi, Dubravku i cijeloj obitelji na strpljenju, podršci i razumijevanju koje su pokazali kada je to bilo potrebno.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	4
2.1. Malina	5
2.2. Voćne kaše	8
2.3. Aroma	9
2.3.1. Tvari arome voća	9
2.3.2. Aroma maline	12
2.4. Boja	14
2.5. Antocijani	16
2.6. Antioksidativna aktivnost	22
2.7. Saharoza	25
2.8. Fruktaza	26
2.9. Trehaloza	27
2.10. Škrob	28
2.11. Modificirani škrobovi	30
2.12. Hidrokoloidi	31
2.13. Plinska kromatografija	34
2.13.1. Spektrofotometrija masa	37
2.13.2. SPME analize	38
2.14. Reološka svojstva hrane	41
2.14.1. Reološka svojstva tekućih namirnica	43
2.14.2. Uređaji za mjerenje reoloških svojstava	47
2.15. Diferencijalna motridbena kalorimetrija (DMK)	51
2.15.1. Primjena diferencijalne motridbene kalorimetrije (DMK)	53
2.15.2. Termofizička svojstva hrane	57
3. EKSPERIMENTALNI DIO	58
3.1. Definiranje zadatka	59
3.2. Materijali	61
3.3. Metode	63
3.3.1. Analiza spojeva arome	63
3.3.2. Određivanje i praćenje promjene boje	66
3.3.3. Ekstrakcija uzorka	66
3.3.4. Određivanje sadržaja antocijana	66
3.3.5. Određivanje degradacije antocijana	67
3.3.6. Određivanje sadržaja polifenolnih spojeva	68
3.3.7. Određivanje antioksidativne aktivnosti	68
3.3.8. Mjerenje reoloških svojstava	69
3.3.9. Određivanje termofizikalnih svojstava	70
3.3.10. Statistička obrada podataka	73
4. REZULTATI	74
5. RASPRAVA	135
6. ZAKLJUČCI	151
7. LITERATURA	154

Popis oznaka, kratica i simbola

ABTS	2,2 – azinobis(3-etilbenzotiazolin)-sulfonska kiselina
DIN	Njemački industrijski standardi
DPPH	2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
DMK	Diferencijalna motridbena kalorimetrija
G	Guar
GC	Plinska kromatografija
GLS	Plinska tekućinsko-razdjelna kromatografija
GSC	Plinska adsorpcijska kromatografija
HPDŠF	Hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza
HPLC	Tekućinska kromatografija visokog učinka
HŠP	Hidroksipropilirani škrob tapioke
ICTAC	Međunarodna organizacija za termalne analize i kalorimetriju
ICTA	Međunarodna organizacija za termalne analize
K	Karaja
PDMS	Polidimetil-siloksan
PMR	Produkti Maillardove reakcije
S	Saharoza
SS	Stupanj supstitucije
SF	Saharoza i fruktoza
SPME	Mikroekstrakcija na čvrstoj podlozi
ST	Saharoza i trehaloza

1. UVOD

Maline su dobar izvor prirodnih antioksidanasa, bogate su vitaminima i mineralnim tvarima, te antocijanima, flavonoidima i fenolnim kiselinama. Osim što se konzumiraju svježe, danas na tržištu postoji široki spektar proizvoda (voćni preljev, marmelada, džem, sok) i poluproizvoda (kaša, pulpa, pasta) od maline. Pasta od maline je polu-proizvod koji se koristi za proizvodnju preljeva za sladolede, pudinge te kao punilo u pitama, kolačima, itd. Procesiranjem paste od maline, kao i skladištenjem, dolazi do promjena sastava i svojstava paste. Stoga je važno poznavati dinamiku ovih promjena.

Sladila su jedni od najznačajnijih dodataka koji se dodaju u prehrambene proizvode. Njihov dodatak utječe na niz svojstava kao što su slatkoća, tekstura, boja itd. Najčešće se koristi saharoza, invertni šećer i glukozni sirup. Disaharidi, kao što su saharoza, laktoza i trehaloza imaju vrlo široku primjenu kao krioprotektori, posebno pri smrzavanju hrane.

Škrob se danas široko koristi u proizvodnji hrane i u drugim industrijama kao ugušćivač, stabilizator koloidnih sustava, sredstvo za želiranje, vezanje vode, tvorbu filmova, vezanje arome i dr. Fizikalno-kemijska i funkcionalna svojstva škrobnih sustava te njihov učinak (primjena) u prehrambenim proizvodima ovise o svojstvima škroba. Najznačajnije sirovine iz kojih se danas proizvodi škrob su kukuruz, krumpir, tapioka, pšenica i riža.

Hidrokoloidi su dugolančani, visokomolekularni polimeri koji se koriste za ugušćivanje i želiranje, kao sredstva za stabiliziranje pjena, emulzija i disperzija, za sprječavanje rasta kristala šećera i leda, vezanje arome i dr. Uglavnom su to polisaharidi, ali mogu biti i proteini biljnog i životinjskog podrijetla.

Poznavanje reoloških svojstava hrane od velikog je značenja, bilo da se radi o postizavanju određenog svojstva hrane, bilo da se radi o vođenju procesa pri proizvodnji hrane. Osim u procesnom inženjerstvu, reologija se koristi i u razvoju novih proizvoda, definiranju parametara kakvoće, korelaciji sa senzorskom ocjenom hrane, itd.

Poznavanje termofizikalnih svojstava hrane čini osnovu za utvrđivanje procesnih parametara, kao i učinkovitu provedbu toplinskih procesa. Toplinskim procesiranjem hrane dolazi do promjena u fizičkim i kemijskim svojstvima sastojaka hrane koja utječu na okus, izgled, teksturu i stabilnost.

Boja je jedno od najznačajnijih svojstava koje utječe na potrošačevu percepciju kvalitete. Izgled proizvoda ocijenjen prema boji se može upotrijebiti za određivanje sadržaja pigmenata.

Za mnoge prehrambene proizvode, posebno od voća, prisutnost hlapljivih spojeva arome je jedno od glavnih obilježja kvalitete. Tijekom procesa konzerviranja, ti se spojevi mogu djelomično izgubiti ili njihov omjer promijeniti. Također, tijekom tog procesa može doći do formiranja sekundarnih spojeva zbog različitih reakcija u kojima se prirodni spojevi hrane degradiraju tvoreći tako proizvod znatno drugačijeg aromatskog profila od svježeg proizvoda.

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj različitih dodataka (modificiranih škrobova, hidrokoloida i šećera) na reološka i termofizikalna svojstva različitih pasta od maline, na spojeve arome, odnosno na zadržavanje tih spojeva te utjecaj na tvori boje, odnosno promjene boje nakon pripreve pasta od maline i tijekom skladištenja kroz šesnaest mjeseci (0, 8, 16 mjeseci).

Dodaci koji su se koristili za pripravu različitih pasti su: hidroksipropilirani škrob tapioke, hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, guar, karaja, saharoza, fruktoza, trehaloza. Primjenom diferencijalne motridbene kalorimetrije odredio se utjecaj dodataka na termofizikalna svojstva pasta od maline. Rotacijskim viskozimetrom istražio se utjecaj spomenutih dodataka na reološka svojstva pasta od maline. Reološka svojstva pasta od maline sa različitim dodacima ispitivao se pri različitim temperaturama.

Određivanje boje, odnosno promjene boje, omogućilo je utvrđivanje utjecaja dodataka na očuvanje boje proizvoda. Također se pratila promjena boje tijekom skladištenja. Ispitao se utjecaj gore navedenih dodataka na sadržaj polifenola, antocijana i antioksidacijsku aktivnost.

Određivanjem spojeva arome pasta od maline utvrdio se utjecaj navedenih dodataka i skladištenja na aromu pasta od maline.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Malina

Malina (*Rubus* sp.) je višegodišnja biljka koja pripada rodu *Rubus*. Rod *Rubus* pripada porodici ruža (*Rosaceae*) kome pripadaju još jabuke, kruške, trešnje, šljive, breskve i jagode (Pritts, 2003.).

Poznato je više od 200 vrsta malina (*Rubus idaeus* ssp. *Vulgatus* Arrhen), ali samo nekoliko njih ima komercionalnu važnost kao što su:

- Europska crvena malina (*Rubus idaeus* ssp. *Vulgatus* Arrhen), rasprostranjena u Europi i Aziji
- Crvena malina (*Rubus idaeus* ssp. *Strigosus* Michx), rasprostranjena u Sjevernoj Americi i Aziji
- Crna malina (*Rubus occidentalis* L.), rasprostranjena u Sjevernoj Americi
- Ljubičasta malina (*Rubus idaeus* ssp. *Neglectus* Peck) je prirodni hibrid između crvene i crne maline koja je karakteristična za istočno područje Sjeverne Amerike.

Od tih vrsta malina nastale su skoro sve današnje sorte malina s krupnim plodovima kojih ima nekoliko stotina (Pritts, 2003.).

Zbog ugodne arome i okusa te velike biološke, a male energetske vrijednosti, malina ima široku primjenu u ljudskoj prehrani, a posjeduje i određena ljekovita svojstva. Plodovi se mogu koristiti u svježem, smrznutom ili prerađenom stanju. Kaša maline, kao poluproizvod, ima široku primjenu u proizvodnji voćnih jogurta, sladoleda i krema, u proizvodnji dječje hrane, pudinga ili instant napitaka (fruit-crops. com).

Podrijetlo maline

Malina je grm koji potječe iz jugoistočne Europe, raste uz živice, rubove putova i šumaraka, a sve se češće uzgaja i u vrtovima i gotovo da je jednako toliko udomaćen kao i jabuke, kruške ili šljive. Nazivi su joj i himer, nimper, crvena jagoda, jagodnjak, črlena kupina. Sazrijeva od lipnja do kolovoza. Plod sadrži 80 % vode, 0,9 % bjelančevina, 6 % ugljikohidrata, pektine, puno biljnih vlakana - 7,4 grama, limunsku, jabučnu i mravlju kiselinu, aromatične tvari, flavonide, alkalioide. Energetska vrijednost 100 grama iznosi 105 kJ (25 kcal). Od vitamina sadrži karotene 80 µg, vitamine grupe B, vitamin C i E te od minerala 220 mg kalija, 41 mg kalcija, 22 mg magnezija, fosfor, željezo, bakar. U lišću maline ima vitamina C, i to čak 200 mg u mladom lišću, karotena, gorkih tvari, organskih kiselina, eteričnih ulja, flavonida. Svježe maline zdrave su i vrlo hranjive, kao i sušene. Antioksidativna aktivnost maline za 50% je veća od antioksidativne aktivnosti jagode. Plod je zbirna koštunica crvene boje, poznata po jedinstvenoj aromi koju duguje posebnoj mješavini aromatičnih tvari, koja

se teško imitira, čuva i konzervira, te profinjenom delikatno-kiselkastom okusu. Od malina se prave sokovi, sirupi, džemovi, kompot, vino. Sok maline - malinovac sadrži voćne kiseline, vitamine, minerale, pektin. U vrijeme sezone malina najbolje je piti svjež, nekuhan sok, a zimi kuhan. U narodnoj medicini, pored sokova i sirupa koji se prave u ljekovite svrhe širokog spektra, ljekoviti su i čajevi od malinovog lišća, kao i suhih malina od kojih se prave ukusni i zdravi voćni čajevi. Čajevi se koriste kod upale grla, prehlada, snižavanja temperature, za jačanje srca, kod hemoroida, lišajeva, osipa, kao oblozi kod upale očiju, za jačanje organizma (phytochemicals.info).

Ljekovitost maline

Malina je nutritivno osobito zanimljiva zbog bogatog sadržaja raznovrsnih antioksidansa, a ustanovljeno je da je antioksidativna aktivnost maline za 50% veća od antioksidativne aktivnosti jagode, 10 puta veća od rajčice i 3 puta veća od kivija (Beekwilder i sur., 2005.). Antioksidativna aktivnost se ne gubi kada je malina smrznuta ili u obliku džema. Oko 25% antioksidativne aktivnosti pripada antocijanima kao što su kvercetin, kempferol, cijanidin-3-glukozilrutinozid, cijanidin-3-rutinozid i pelagonidin glikozid. Antocijani daju malini jaku crvenu boju, štite organizam od štetnog djelovanja slobodnih radikala, posjeduju jedinstvena antimikrobna svojstva, utječu na pretjerani rast bakterija i gljivica u tijelu (kao što je *Candida albicans*). Najveći dio antioksidativnog kapaciteta pripada elagitaninima, koji se gotovo isključivo nalaze u malinama i prema istraživanjima imaju antikancerogeno djelovanje. U dodacima prehrani malina je izvor fitonutrijenta elagične kiseline, koja sprječava štetno djelovanje radikala na stanične strukture u tkivima. Malina je odličan izvor dijetalnih vlakana, koja pomažu u pravilnoj funkciji crijeva i na taj način sudjeluju u sprječavanju razvoja raka debelog crijeva. Održavaju zdravlje srca jer vežu žučne soli u debelom crijevu i izlučuju ih iz tijela. Vlakna povećavaju osjetljivost inzulina i tako sprječavaju razvoj dijabetesa tipa 2. Imaju visoki kapacitet vezanja vode, bubre, usporavaju probavu i daju osjećaj sitosti, pa se stoga hrana bogata dijetetskim vlaknima preporuča tijekom redukcijskih dijeta. Malina je izvrstan izvor vitamina C, koji je moćan antioksidans (20% antioksidativne aktivnosti iz maline pripada vitaminu C).

Tablica 1 Prosječni kemijski sastav maline na 100 g ploda (USDA National Nutrient Database)

sastojak	jedinica	
Energija	kcal	52
Voda	g	85,75
Proteini (ukupno)	g	1,20
Masti (ukupno)	g	0,65
Ugljikohidrati (ukupno)	g	11,94
Dijetalna vlakna)	g	6,5
β-karoten	μg	33
Vitamin E	mg	0,12
Vitamin B ₁	mg	0,03
Vitamin B ₂	mg	0,04
Vitamin B ₃	mg	0,6
Vitamin B ₆	mg	0,06
Folna kiselina	μg	21
Pantotenska kiselina	mg	0,33
Vitamin C	mg	26,20
Vitamin E	μg	0,87
Vitamin K	μg	7,80
Natrij	mg	1
Kalij	mg	151
Kalcij	mg	25
Fosfor	mg	29
Magnezij	mg	22
Željezo	mg	0,69
Cink	mg	0,42
Mangan	mg	0,67
Selen	μg	0,20
Bakar	mg	0,09
Zasićene masne kiseline	mg	20
Mononezasićene masne kiseline	mg	60
Polinezasićene masne kiseline	mg	38
Monosaharidi	g	4,21
Disaharidi	g	0,20

Znanstvena klasifikacija (Graham i Woodhead, 2009.)

Kraljevstvo:	Plantae
Podjela:	Magnoliophyta
Razred:	Magnoliopsida
Red:	Rosales
Porodica:	Rosaceae
Podporodica:	Rosoideae
Rod:	<i>Rubus</i>
Podrod:	<i>Idaeobatus</i>
Vrsta:	<i>R. idaeus</i>



Slika 1 Crvena malina (*Rubus idaeus*)

2.2. Voćne kaše

Pri preradi voća i povrća postavljaju se određeni zahtjevi u pogledu kakvoće, jer o kakvoći svježeg voća i povrća ovisi i kakvoća gotovog proizvoda.

Za izradu kaše od maline plod maline mora biti čvrst, srednje krupan, ujednačene veličine, fine teksture, visoko kvalitetan i treba zadržavati svoj karakterističan okus i miris poslije zagrijavanja, smrzavanja i sušenja.

Voćna kaša je poluproizvod koji se dobiva pasiranjem svježeg voća ili pulpe, te konzerviranjem sumpornim dioksidom odnosno sumporastom kiselinom ili njezinim solima, pasterizacijom ili zamrzavanjem. Ujednačene je kakvoće te ne smije sadržavati ostatke kore voća, cijele koštice ili komade koštica ili neke druge krute primjese (Lovrić i Piližota, 1994.). Kakvoća kaše procjenjuje se prema udjelu suhe tvari. Kaša se najčešće konzervira pasterizacijom ili zamrzavanjem.

Pasterizirana kaša je poluproizvod dobiven iz svježeg ili zamrznutog voća pasiranjem. Voće se mora prethodno podvrgnuti pranju, probiranju, otkošćivanju (koštuničavo voće), pri čemu se djelomično drobi, a ako je potrebno i dodatno usitnjava. Usitnjena voćna masa podvrgava se toplinskoj obradi u izmjenjivaču topline pri temperaturi 90 – 95 °C zbog inaktivacije enzima, uništenja mikroorganizama i omekšanja tkiva. Tako toplinski obrađena kaša se lakše pasira na pasirkama, pri čemu se uklanjaju nejestivi dijelovi voća. Dobivena kaša se puni u prethodno pasterizirane limenke ili cisterne (Lovrić i Piližota, 1994.).

Ako se kaša namjerava zamrznuti, nakon toplinske obrade mora se ohladiti na 30 °C. Prije zamrzavanja u uređajima za zamrzavanje, kaša se mora tretirati otopinom limunske ili askorbinske kiseline. Zbog poboljšanja okusa i očuvanja organoleptičkih svojstava tijekom skladištenja. Kaša se zamrzava u obliku blokova i oblaže folijom od polietilena, te skladišti na – 18 °C do daljnje prerade (Lovrić i Piližota, 1994.).

Voćne paste su skupina prirodnih voćnih poluproizvoda koji su dobiveni pasiranjem voća te dodavanjem sladila, voćnih sokova, voćnih koncentrata i konzervansa. Voćne paste koriste se u daljnjoj preradi za dobivanje drugih namirnica. Sadrže 30 – 50 % voća.

U proizvodnji pasti koristi se najkvalitetnije voće (zamrznuto ili sušeno), čije se porijeklo i vrsta pažljivo prati i kontrolira od ubiranja i prijema do završne obrade. Voće se ukuhava u svom vlastitom soku uz dodatak šećera, pektina, limunske kiseline, aroma i drugih dodataka do postizanja željene teksture, viskoziteta i ostalih parametara.

2.3. Aroma

2.3.1. Tvari arome voća

Biosinteza arome voća je vrlo kompleksan proces zbog velikog broja različitih spojeva arome. Svako voće ima karakterističnu aromu koja je rezultat jedinstvene kombinacije velikog broja spojeva kao što su alkoholi, kiseline, aldehidi, ketoni, esteri i dr., koji se nalaze u različitim koncentracijama i različitim međusobnim odnosima, ukazujući na kompleksnost sastava arome. Kemijski gledano, aroma voća rezultat je prisutnosti hlapljivih spojeva odgovornih za miris i, nehlapljivih spojeva koji više utječu na okusni doživljaj voća pa se stoga pod samim pojmom arome voća podrazumijeva objedinjeni doživljaj mirisnih i okusnih sastojaka voća (Pozderović, 1984.).

Ti spojevi se nalaze u malim količinama u voću ali imaju vrlo veliki utjecaj na njegovu kvalitetu (Buttery, 1981.). Iako je već identificiran velik broj aromatičnih sastojaka, još uvijek se ne može sa sigurnošću reći koji je od tih sastojaka glavni nositelj tipične arome određenog voća (Weenen i Tjan, 1994.).

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 (Perez i sur., 1992.). 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.

Esteri i furanoni su jedni od glavnih komponenata arome voća, tako da su provedena mnoga istraživanja kako bi se odredili faktori odgovorni za biosintezu tih komponenti.

Šećeri su glavne topljive komponente u tkivu voća i osiguravaju energiju za metaboličke promjene. Osim što su izvori ugljika, oni su i prekursori za sintezu aromatskih spojeva arome (npr. furanone) i izvor energije za daljnji rast biljke i voća.

Kao i šećeri i organske kiseline su vrlo bitne za aromatski profil voća. Kiseline mogu direktno utjecati na aromu ali su i vrlo bitne tijekom procesiranja jer utječu na stvaranje nepoželjne arome i utječu na želirajuća svojstva pektina.

Aromatični sastojci se u voću nalaze u manjim ili većim vakuolama smještenim na određenim mjestima unutar ploda. Tako se kod citrus plodova aromatični sastojci nalaze u kori, a kod jabuka i krušaka u pokožici, dok je za monoterpene, na osnovu raspodjele monoterpenskih olefina, alkohola i estera, utvrđena epiderma kao primarno mjesto njihove sinteze.

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

Stabilnost arome

Stabilnost arome u različitim prehrambenim proizvodima je od velikog značenja zbog toga što se ona povezuje s kvalitetom i prihvatljivošću proizvoda, a vrlo se teško kontrolira. Proizvodnja i skladištenje, ambalažni materijali i sami sastojci hrane obično izazivaju modifikaciju sveukupne arome tako što se smanjuje intenzitet spojeva arome ili dolazi do stvaranja nepoželjnih spojeva. Spojevi arome zbog svoje različitosti tvore vrlo kompleksne sisteme. Oni koji su topljivi u vodi stabilniji su u ugljikohidratima, a drugi pak u lipidima. Mnogo je čimbenika koji utječu na kvalitetu arome u hrani, npr. fizikalno-kemijska svojstva, koncentracija i interakcije hlapljivih spojeva arome s drugim sastojcima hrane. Kako bi se

smanjila degradacija arome i spriječio gubitak tijekom procesiranja i skladištenja, od velikog je značenja enkapsulirati hlapljive sastojke (Madene i sur., 2006.).

Interakcije između spojeva arome i drugih sastojaka matriksa hrane imaju vrlo važnu ulogu u percepciji arome prehrambenih proizvoda (Druaux i Voilley, 1997.). Škrob i njegovi derivati imaju vrlo široku primjenu kao aditivi (stabiliziraju, zgušnjavaju, poboljšavaju strukturu) ili kao nosači arome. Fundamentalno razumijevanje aroma-škrob interakcija je vrlo korisno kako bi se poboljšalo zadržavanje arome u proizvodima ali i za razvoj novih nosača za enkapsulaciju arome (Boutboul i sur., 2002.).

Enkapsulacija arome

Enkapsulacija je tehnika pomoću koje se materijal ili smjesa materijala oblaže ili “zarobljava” unutar drugog materijala ili sistema. Materijal koji se oblaže naziva se aktivni materijal, a materijal kojim se oblaže naziva se ljuska, nosač ili enkapsulat. Danas je proces enkapsulacije dobro razvijen i koristi se u farmaceutskoj, kemijskoj, kozmetičkoj i prehrambenoj industriji. U prehrambenim proizvodima enkapsuliraju se masti i ulja, spojevi arome, vitamini, minerali, bojila, enzimi itd. Enkapsulacijom se može zadržati aroma u prehrambenom proizvodu tijekom skladištenja, mogu se zaštititi spojevi arome od nepoželjnih interakcija sa sastojcima hrane, minimalizirati interakcije između spojeva arome, te se može zaštititi aroma od reakcija izazvanih svjetlom i/ili oksidacijom. Inkorporacijom malih količina arome u prehrambeni proizvod može se uvelike utjecati na finalnu kvalitetu proizvoda, troškove, zadovoljstvo potrošača, itd. U prehrambenoj industriji se neprestano vodi računa o razvoju procesnih metoda, različitih sastojaka i ambalažnog materijala kako bi se poboljšalo očuvanje arome (Madene i sur., 2006.).

Čimbenici koji utječu na oslobađanje arome

Temperatura, pH, jačina ionskih veza i kompleksnost matriksa su samo od nekih čimbenika koji utječu na brzinu i dužinu oslobađanje arome i samim time na percepciju potrošača. Promjene u fizikalnim svojstvima matriksa hrane, kao npr. povećanje viskoznosti ili želiranje, može uzrokovati smanjenje prijenosa mase kroz matriks i samim time povećati zadržavanje spojeva arome. Difuzivnost nekih hlapljivih spojeva je obrnuto proporcionalna viskoznosti matriksa.

U slučaju polisaharida, interakcije sa spojevima arome okarakterizirane su kao visoko varirajuće, a ovise o prirodi makromolekula i hlapljivih tvari. Opisane su različite interakcije i mehanizmi zadržavanja, uključujući adsorpciju ili inkluziju s škrobom, dekstrinima, galaktomananima i hidroksipropilcelulozom (Lopes da Silva i sur., 2002.).

Zadržavanje arome interakcijom s škrobom

Škrob i sastojci na bazi škroba (modificirani škrobovi, maltodekstrini, β -ciklodekstrini) imaju vrlo široku primjenu u prehrambenoj industriji za zadržavanje i zaštitu hlapljivih molekula. Mogu djelovati kao nosači za enkapsulaciju arome, kao zamjena za masti i kao stabilizatori emulzija. Mnogi istraživači su kreirali nove škrobne materijale s mikroporama s ciljem poboljšanja zadržavanja arome.

Vezivanje spojeva arome na škrob se može klasificirati u dvije kategorije. S jedne strane, spojevi arome mogu biti okruženi s amilaznim heliksom preko hidrofobnih veza, te se novonastali kompleksi nazivaju inkluzijski kompleksi. S druge strane, dolazi do polarnih interakcija koje uključuju vodikove veze između hidroksilnih grupa škroba i spojeva arome. Utvrđeno je da amiloza može tvoriti inkluzijske komplekse s različitim ligandima, kao što su npr. spojevi arome (Madene i sur., 2006.).

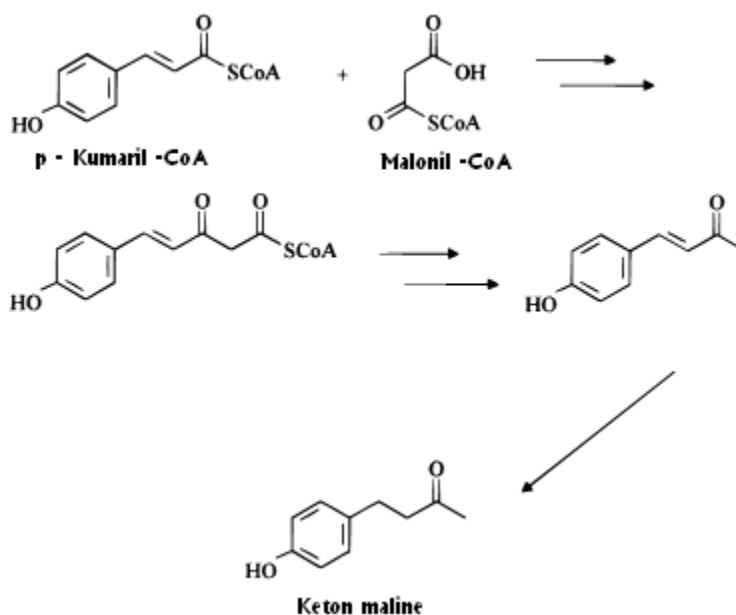
Jednostruki heliks amiloze se ponaša slično ciklodekstrinu posjedujući relativno hidrofobnu unutrašnju površinu koja zadržava molekule vode, koja se može relativno lako izgubiti i zamijeniti s hidrofobnim lipidima ili molekulama arome. Molekule amilopektina također mogu stvarati dvostruku helikalnu strukturu te na taj način povećavati stupanj kristaliničnosti.

Škrob reagira sa spojevima arome na nekoliko načina. Nespecifična sorpcija hlapljivih tvari na granule nativnog škroba dovodi do zadržavanja arome, dok je zadržavanje hlapljivih komponenti kontrolirano difuzijom uočeno u termoplastičnom škrobu. Fizikalno zadržavanje je od velike važnosti prilikom dehidratacije i ekstruzije. Vezanje nekih spojeva arome preko liganda na molekule amiloze inducira helikaciju amiloze i reverzibilno formiranje inkluzijskih kompleksa. Helikalna konformacija i kristaliničnost kompleksa ovisi o tipu liganda. U vodenim disperzijama škroba, stvaranje kompleksa može kontrolirati zadržavanje arome, štiti hlapive tvari od oksidacije, i pri višoj koncentraciji liganda promijeniti reološka svojstva disperzije škroba.

2.3.2. Aroma maline

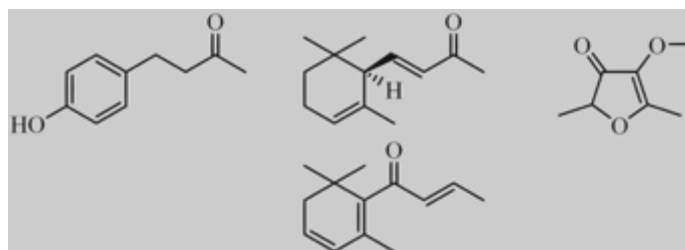
Biosinteza arome u malinama je vrlo složen proces, jer ona sadrži veliki broj različitih spojeva arome. Hlapljivi spojevi su odgovorni za aromu maline. Aroma maline je spoj nekoliko mirisnih nota: ananas, limun, cvjetni miris, ljubičica itd. Identificirano je više od 250 različitih spojeva koji su nositelji arome u malini, a najzastupljeniji su terpeni, ketoni, aldehidi, alkoholi i kiseline (Larsen i Poll, 1990.; Cho i sur., 2004.; Aprea i sur., 2009;). Ti spojevi se nalaze u malim količinama u voću, ali imaju vrlo velik utjecaj na njegovu kvalitetu (Larsen i sur., 1991.; Klesk i sur., 2004.). Keton maline, 4-(4'-hidroksifenil)butan-2-on, zajedno sa iononima, beta-

damascenonom i drugim, manje zastupljenim, sastojcima čini aromu maline (Fuganti i sur., 1996.; Beekwilder i sur., 2007.). Borejsza-Wysock i Hrazdina (1994.) su prikazali biosintezu ketona maline u ekstraktima maline. Zbog velike zastupljenosti ketona u aromi maline, on se uvijek dodaje proizvodima kao pojačivač arome maline.

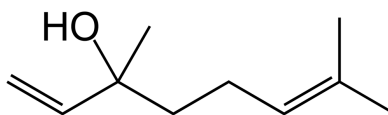


Slika 2 Biosinteza ketona maline

Osebnom mirisu maline doprinose i alfa-ionon, beta-ionon (u tragovima daje miris na ljubičicu), linalool i geraniol (cvjetna nota) (Latrasse i sur., 1982a; 1982b.). Svaka sorta i podvrsta maline ima svoju vlastitu osebnost. Esteri i laktoni također su zastupljeni u aromi svježih plodova maline. Alfa-ionon se nalazi u malini u čistom stanju, kao desni ili lijevi enantiomer, i može se koristiti kao marker za utvrđivanje umjetne arome maline (Maarse, 1991.).



Slika 3 Ketoni maline; (R)-(+)-(E)-alfa-ionon, mesifuran, beta-damascenon



Slika 4 Linalool

Tijekom zrenja voća dolazi do značajnog porasta u sadržaju terpena, dok sadržaj estera raste sporije. Dominantni miris ruže u malini daje geraniol koji zajedno sa beta-iononom doseže svoj maksimum u fazi branja maline.

Aroma divlje maline je jače izražena od arome kultivirane maline. Aroma divlje maline sadrži visoki udio hlapljivih kiselina (3-metil-3-butanska kiselina je identificirana u divljoj malini, dok je u kultiviranim sortama nema). Udio alkohola je također veći nego u kultiviranim sortama (Ravai, 1996.). Ketona u aromi divlje maline ima tri puta više nego u aromi kultivirane maline, dok je obrnut slučaj kod alfa i beta-ionona (Honkanen i sur., 1980.).

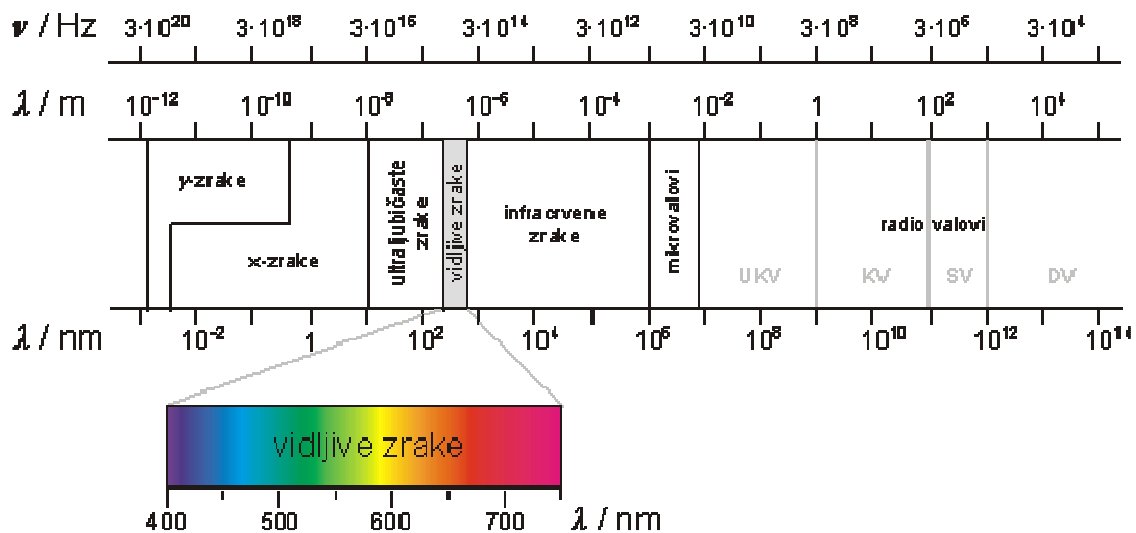
Ketoni su jedni od glavnih komponenata arome maline, tako da su provedena mnoga istraživanja kako bi se odredili faktori odgovorni za njihovu biosintezu. Jedan od najznačajnijih ketona je 4-(4'-hidroksifenil)butan-2-on, odnosno keton maline koji je u niskim koncentracijama odgovoran za voćnu aromu (Tateiwa i sur., 1994.; Smith, 1996.; Morimoto i sur., 2005.). Borejsza-Wysocki i Hrazdina su istraživali biosintezu p-hidroksifenilbutan-2-on (keton maline) u soku i tkivu maline (Borejsza-Wysocki i Hrazdina, 1994.). On je odgovoran za karakterističnu aromu maline. Biosinteza se radila sa dva enzima, p-hidroksifenilbut-3-en-2-on sintazom i p-hidroksifenilbut-3-en-2-on reduktazom. Utvrđena je aktivnost oba enzima u ekstraktu malinovog soka i tkiva te su identificirani produkti njihovih reakcija pomoću HPLC metode. Ibanez i sur. (1998) su analizirali hlapljive sastojke arome maline SPME metodom koja se pokazala pouzdanom u analiziranju hlapivih sastojaka arome u voću. Unazad petnaestak godina mnogo je autora radilo na istraživanju aroma različitih sorti malina.

2. 4. Boja

Predmet osvijetljen izvorom svijetla reflektira svijetlost kako bi se osigurala vizualna stimulacija, te kako bi se predmet mogao opisati preko svojih morfoloških karakteristika, veličine, oblika i specifičnih svojstava kao što su boja, prozirnost, sjajnost i tekstura. Ta specifična svojstva omogućavaju identifikaciju i pružaju dodatne informacije koji se odnose na prihvatljivost i kvalitetu hrane (Peterson i Johnson, 1978.).

Pod pojmom boja podrazumijeva se ljudska percepcija obojenih materijala - crveno, zeleno, plavo, itd. Bojilo je bilo koja tvar, bilo prirodnog ili sintetičkog porijekla, koja emitira boju. Hrana je obojena zbog svoje sposobnosti da reflektira ili emitira različitu količinu

energije pri valnim dužinama koje stimuliraju retinu oka. Energijski interval na koji je oko osjetljivo naziva se vidljivi dio spektra. Vidljivi dio spektra obuhvaća mali dio od 380 nm - 770 nm (**Slika 5**) (Von Elbe i Schwartz, 1996.). Kvaliteta i intenzitet radijacije u tom spektru odgovorni su za našu viziju i za fenomen povezan s našom percepcijom bojam (Peterson i Johnson, 1978.).



Slika 5 Spektar elektromagnetskog zračenja (Von Elbe i Schwartz, 1996.)

Boja utječe i na percepciju arome. Potrošači očekuju da crveno obojena pića imaju aromu jagode, maline ili višnje, žuta limuna, a zelena limete. Vrlo je bito da neki pigmenti nemaju samo ulogu boje već i nutritivnu ulogu kao npr. β -karoten. Očito je da pigmenti imaju mnogostruk utjecaj, te je pogrešno boju smatrati samo "kozmetičkim" svojstvom (Von Elbe i Schwartz, 1996.).

Pigmenti su prirodne tvari koje se nalaze u stanicama i tkivima biljaka i životinja (Potter, 1978.). Obojenje može biti rezultat prisustva organskih pigmenta u tkivima ili optičkih efekata zraka svjetlosti (Peterson i Johnson, 1978.).

Prirodni pigmenti su vrlo podložni kemijskim promjenama, kao npr. pri zrenju voća i starenju mesa. Također su osjetljivi na kemijske i fizikalne utjecaje tijekom procesiranja hrane. Biljni i životinjski pigmenti su organizirani u tkivnim stanicama i organelama (npr. kloroplasti koji sadrže klorofil). Kada se te stanice sjeckanjem i mljevenjem razore, pigmenti izlaze van te pod djelovanjem zraka dolazi do njihove degradacije (Potter, 1978.).

Ne potječe sva boja hrane od prirodnih biljnih pigmenta. Slijedeći izvor boje je djelovanje topline na šećere odnosno karamelizacija (boja tosta, smeđa boja karamela, itd.). Tamna boja može biti i posljedica kemijskih interakcija između šećera i proteina odnosno reakcija posmeđivanja ili Maillard-ovih reakcija. Do kompleksnih promjena boje dolazi i kada

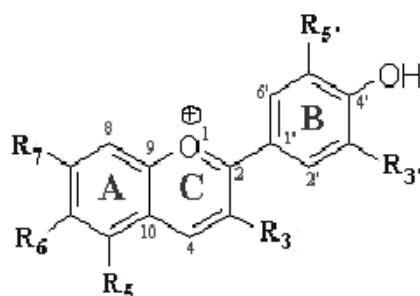
organske komponente hrane dolaze u kontakt s zrakom. U hrani, te prilikom kuhanja krajnja boja je posljedica kombinacije navedenih načina promjene boje (Potter, 1978.).

Funkcionalna uloga pigmentata je različita. Npr. klorofil pod djelovanjem svjetla sudjeluje u fotosintezi. Drugi su pak pigmenti nosioci kisika (mioglobin) ili elektrona (antocijani) te na taj način utječu na oksido-redukcijsko stanje stanice (Peterson i Johnson, 1978.).

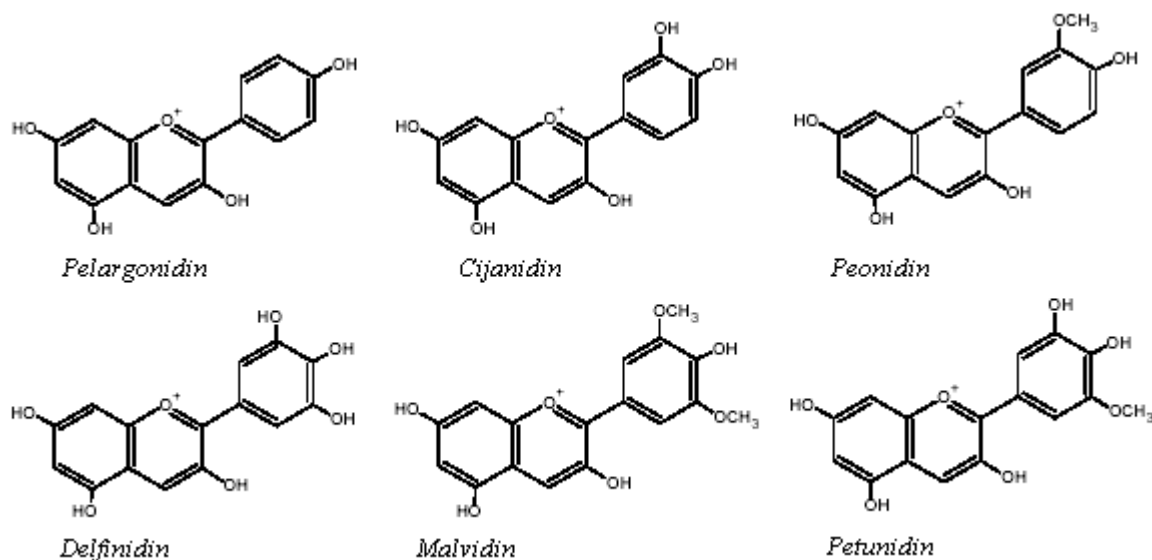
Mnogi su pigmenti nestabilni tijekom procesiranja i skladištenja. Prevencija nepoželjnih promjena je vrlo teška, a u nekim slučajevima i nemoguća. Na stabilnost pigmentata utječu mnogi faktori kao što su: svjetlost, kisik, teški metali, oksidansi, reducensi, temperatura, aktivitet vode, pH. Zbog nestabilnosti pigmentata, u hranu se ponekad dodaju bojila (Von Elbe i Schwartz, 1996.).

2. 5. Antocijani

Antocijani pripadaju flavonoidnoj grupi polifenola. Imaju $C_6C_3C_6$ kostur tipičan za flavonoide. Antocijani su glikozilirani polihidroksi i polimetoksi derivati 2-fenilbenzopirilium kationa odnosno flavilium kationa (Brouillard, 1982.). Glavni dio antocijana je njegov aglikon, flavilium kation, koji sadrži konjugirane dvostruke veze odgovorne za absorpciju svjetla pri valnim duljinama oko 500 nm, što omogućava pigmentu da se ljudskom oku čini crvenim. Aglikoni se nazivaju antocijanidini, a obično su penta (3,5,7,3',4') ili hekza substituirani (3,5,7,3',4',5'). Danas su poznata 22 različita antocijanidina, ali samo njih 6 je značajno za hranu (Francis, 1989.). Najznačajniji antocijanidini su pelargonidin, cijanidin, peonidin, delfinidin, malvidin i petunidin. Ovi se aglikoni međusobno razlikuju po broju hidroksilnih i metoksilnih grupa na B prstenu flavilium kationa.



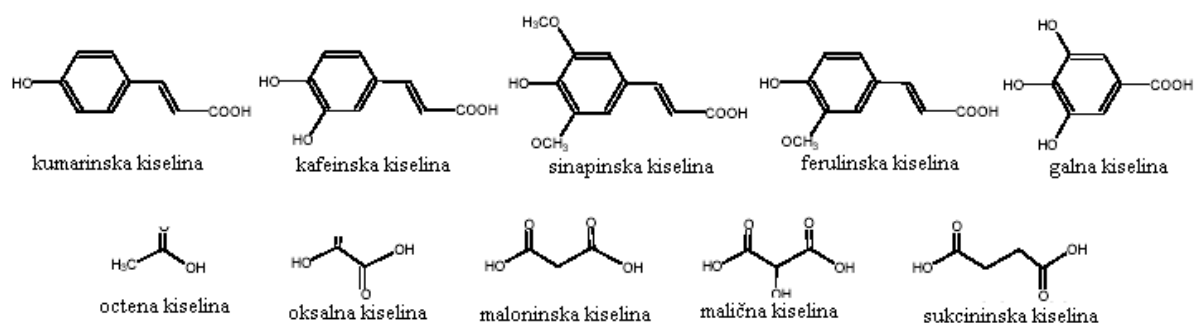
Slika 6 Flavilium kation



Slika 7 Najznačajniji prirodni antocijanidini (Kopjar, 2007.)

Antocijanidini se kao takvi rijetko nalaze u prirodi. U obliku glikozida odnosno antocijana nalaze se u cvijeću, voću itd. Antocijani su mnogo stabilniji i topljiviji u vodi od antocijanidina zbog glikozilacije (Robinson i Leon, 2005.) Najčešće vezani šećeri na antocijane su monosaharidi: glukoza, ramnoza, galaktoza, arabinoza i ksiloza. Od disaharida i tri saharida: rutinoza, soforoza, sambubioza i glukorutinoza (Kähkönen i sur., 2003.).

Antocijani mogu biti i acilirani. Organske kiseline, koje su vezane na antocijanin glikozil jedinicu preko esterskih veza jesu ili aromatske fenolne kiseline ili alifatske dikarboksilne kiseline ili njihova kombinacija. Najčešće fenolne kiseline su derivati hidroksicinaminske kiseline (kumarinska kiselina, ferulinska, kafeinska kiselina i sinapikinska kiselina) i hidroksibenzojeve kiseline (npr. galna kiselina). Najčešće alifatske kiseline su maloninska kiselina, octena kiselina, malična kiselina, sukcininska kiselina i oksalna kiselina (Francis, 1989.; Cabrita i sur., 2000.).



Slika 8 Najčešće acilne jedinice antocijana (Kopjar, 2007.)

Stabilnost boje antocijana

Antocijani su vrlo nestabilne molekule u matriksu hrane. Na stabilnost boje antocijana uvelike utječe pH, otapalo, temperatura, koncentracija antocijana i struktura, kisik, svjetlost, enzimi i drugi prisutni sastojci.

Utjecaj strukture

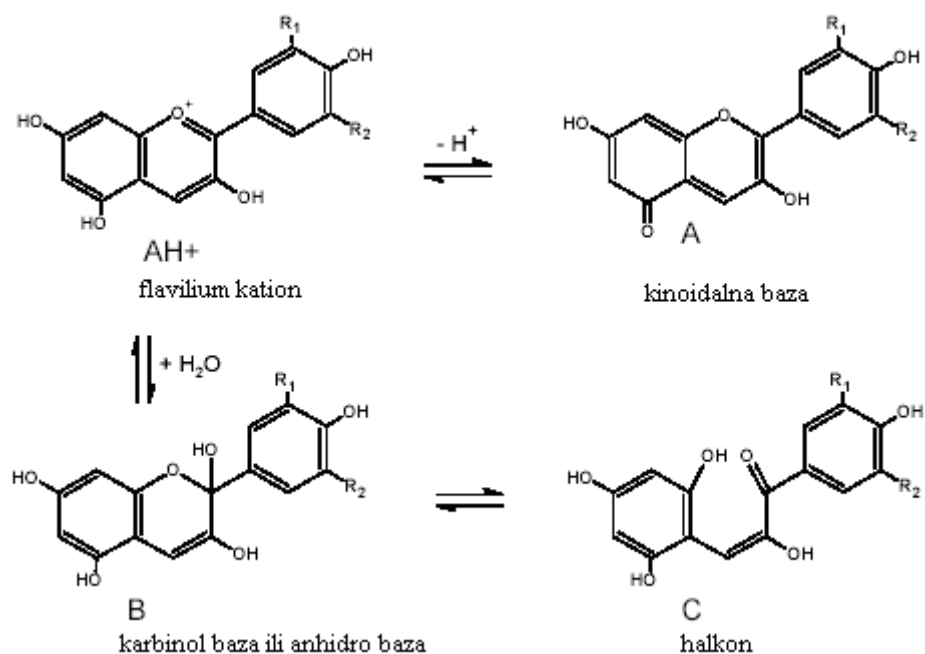
Glikozilne jedinice i acilne grupe vezane na aglikon, te mjesto vezanja imaju značajan utjecaj na stabilnost i reaktivnost antocijana. Mjesto substitucije na antocijanidinu, te broj i pozicija hidroksilnih i metoksilnih grupa na aglikonu utječu na kemijsko ponašanje antocijana.

Povećana hidroksilacija na aglikonu stabilizira antocijanidin; delphinidin je stabilniji od cijanidina u zakiseljenom metanolu (Dao i sur., 1998.). Ipak, postoje odstupanja od pravila utjecaja hidroksilacije aglikona na stabilnost molekule. U pufer otopini pH 3,1 cijanidin 3-glukozid je bio stabilniji od pelargonidin 3-glukozida, ali je delphinidin 3-glukozid bio manje stabilan nego cijanidin 3-glukozid. Također, petunidin 3-glukozid, sa dvije hidroksilne grupe na B prstenu je bio manje stabilan nego peonidin 3-glukozid koji ima samo jednu hidroksilnu skupinu u istom prstenu (Cabrita i sur., 2000.). Povećanjem metilacije hidroksilnih skupina smanjuje se stabilnost antocijana. Metoksil skupine na C-4' i C-7 smanjuju stabilnost pigmenta u odnosu na pigmente s hidroksilnim skupinama na istim pozicijama (Mazza i Brouillard, 1987.). U puferskoj otopini cijanidin 3-glukozid je bio stabilniji nego petunidin 3-glukozid koji ima jednu metoksil skupinu više (Cabrita i sur., 2000.).

Prisutnost hidroksilnih i metoksilnih skupina ne utječe samo na stabilnost antocijana, već i na predodžbu boje. Boja antocijana se mijenja od ružičaste prema plavoj kako se broj hidroksilnih skupina povećava (Mazza i Brouillard, 1987.). Glikozilnom substitucijom postiže se stabilnija antocijanin molekula, ali na stabilnost utječe i sama pozicija glikozilacije ali i vrsta glikozilne jedinice (Timberlake i Bridle, 1966.; Starr i Francis, 1968.). Antocijani brusnice s vezanom galaktozom bili su stabilniji nego s vezanom arabinozom tijekom skladištenja (Starr i Francis, 1968.). Bronnum-Hansen i Flink (1985.) su otkrili da su antocijani koji sadrže disaharid, sambubiozu, stabilniji od onih koji sadrže monosaharid, glukozu (Bronnum-Hansen i Flink, 1985.). Smatra se da je spora hidroliza 3-glikozilnih jedinica antocijana u kiselim uvjetima odgovorna za bolju stabilnost ovih pigmenta (Mazza i Brouillard, 1987.). Antocijan 3-glukozidi su jače obojeni nego 3,5-glukozidi i 5-glukozidi (Kähkönen i sur., 2003.). Povećanje broja glukoznih jedinica uzrokuje stvaranje pigmenta žute boje (Giusti i sur., 1999.).

pH

Antocijani su stabilniji u kiselom mediju nego u alkalnom mediju. Pokazuju široki raspon boja ovisno o pH vrijednosti. Ionska priroda antocijana omogućava promjenu strukture molekula s obzirom na pH, što rezultira različitim bojama i nijansama boja pri različitim pH vrijednostima (Von Elbe i sur., 1996; Brouillard, 1982.).



Slika 9 Četiri glavna oblika antocijana u vodenom mediju

U kiselim vodenim otopinama antocijani postoje u četiri glavna oblika: kinoidalna baza (A), flavilium kation (AH^+), karbinol ili pseudobaza (B) i halkon (C) (**Slika 9**). U vrlo kiselom mediju crveni flavilium kation je dominantan oblik. Povećanjem pH dolazi do smanjenja intenziteta boje i koncentracije flavilium kationa zbog hidratacije preko nukleofilnih veza, te nastaje bezbojni karbinolni oblik. Karbinolni oblik gubi konjugirane dvostruke veze između A i B prstena i ne absorbira vidljivu svjetlost (Brouillard, 1982.). Također dolazi do brzog gubitka protona s flavilium kationa kako pH dalje raste i nastaje obojeni gvinoidalni oblik. Relativna količina svakog oblika varira ovisno o pH i strukturi svakog antocijana (Mazza i Brouillard, 1987.; Jackman i sur., 1987.).

Temperatura

Na stabilnost antocijana utječe i temperatura. Brzina degradacije antocijana se povećava tijekom procesiranja i skladištenja kako se temperatura povećava (Broennum-Hansen i Flink, 1985.; Giusti i sur., 1999.). Povećanje temperature u pH intervalu 2-4 izaziva gubitak glikozilnih jedinica antocijana hidrolizom glikozidne veze, što dovodi do gubitka boje

antocijana s obzirom da su aglikoni manje stabilni od svojih glikozidnih oblika. Stvaranje halkona je prvi korak tijekom termičke degradacije antocijana (Adams, 1973.; Markakis i sur., 1957.). Termička degradacija vodi ka stvaranju smeđih pigmenata, posebno u prisustvu kisika.

Kisik

Kisik pojačava utjecaj drugih degradacijskih procesa antocijana. Štetan utjecaj kisika na antocijane se može manifestirati kroz direktnu oksidaciju i/ili indirektnu oksidaciju gdje oksidirane komponente medija dalje reagiraju s antocijanima, te se stvaraju bezbojni ili smeđi produkti (Jackman i sur., 1987.). Antocijani reagiraju i sa radikalima kisika odnosno s peroksi radikalima. U takvim reakcijama antocijani djeluju kao antioksidansi, te se smatra da je to svojstvo antocijana odgovorno za njihov pozitivan utjecaju na kardiovaskularna oboljenja (Matsufuji i sur., 2003; Rossetto i sur., 2004.; Garcia-Alonso i sur., 2004.).

Svjetlost

Svjetlost utječe na antocijane na dva različita načina. Neophodna je za biosintezu antocijana, ali i ubrzava njihovu degradaciju (Markakis, 1982.). Boja antocijana se očuva mnogo bolje kada se proizvodi čuvaju u mraku.

Enzimi

Inaktivacija enzima poboljšava stabilnost antocijana (Garcia-Palazon i sur., 2004.). Enzimi koji najčešće uzrokuju degradaciju su glikozidaze, koja cijepa kovalentnu vezu između glikozilnih jedinica i aglikona što dovodi do degradacije vrlo nestabilnog antocijanidina, te peroksidaze i fenolaze kao što su fenol oksidaza i polifenol oksidaza koji prirodno postoje u voću (Kader i sur., 1997.; Pifferi i Cultrera, 1974.). Kod enzimske degradacije antocijana, kinoni imaju vrlo značajnu ulogu. Enzimi najprije oksidiraju druge fenolne tvari u mediju do odgovarajućih kinona koji zatim reagiraju s antocijanima i dolazi do njihove degradacije i stvaranja smeđih produkata kondenzacije.

Askorbinska kiselina

Obogaćivanje voćnih sokova s askorbinskom kiselinom je uobičajena metoda zaštite od oksidacije i povećanje nutritivne vrijednosti proizvoda. Askorbinska kiselina ima nekoliko različitih uloga u stabilizaciji boje antocijana. Degradacija antocijana je ubrzana prisustvom

askorbinske kiseline jer ubrzava polimerizaciju pigmenata i uzrokuje obezbojenje. Smatra se da je mehanizam degradacije antocijana direktna kondenzacija između askorbinske kiseline i antocijana (Poei-Langston i Wrolstad, 1981.).

Šećeri

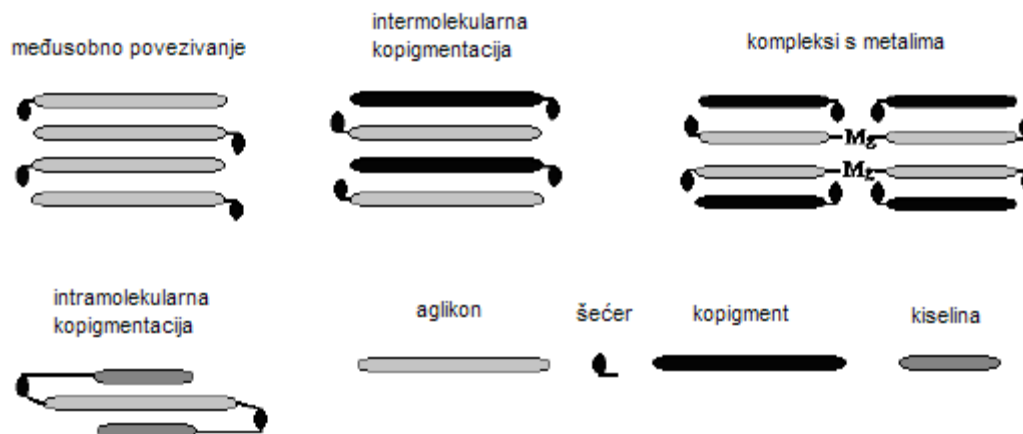
Šećeri su prirodno prisutni u voću, a vrlo često se dodaju tijekom procesiranja različitih proizvoda na bazi voća. Šećer, kao i njegovi produkti degradacije smanjuju stabilnost antocijana. Reakcijom između antocijana i degradacijskih produkata šećera i askorbinske kiseline nastaju smeđi pigmenti (Krifi i sur., 2000.). Također je ustanovljeno da šećer može i štiti antocijane. Ustanovljeno je da saharoza štiti antocijane tijekom skladištenja zamrzavanjem i sprječava posmeđivanje i stvaranje polimera vjerojatno zbog inhibicije enzimskih reakcija, ili pak smanjenja aktiviteta vode (Wrolstad i sur., 1990.).

Kopigmentacija

Boja antocijana se može stabilizirati i pojačati kopigmentacijskim reakcijama. Iako su antocijani obojeni u prirodi, njihov obojeni oblik je jako stabiliziran drugim prirodnim komponentama tzv. kopigmentima, koji postoje u stanicama cvijeća i voća (Brouillard, 1982.).

Kopigmentacija može biti vrlo korisna odnosno prirodan način za poboljšanje boje prehrambenih proizvoda bogatih antocijanima. Uočeno je da je kopigmentacija intenzivnija u sokovima bobičastog voća nego s čistim antocijanima tih sokova, a što upućuje na činjenicu da i druge tvari soka imaju ulogu u fenomenu kopigmentacije (Wilska-Jeszka i Korzuchowska, 1996.).

Kopigmentacija se može odvijati na nekoliko načina. Najznačajniji mehanizmi kopigmentacije su formiranje intermolekularnih i intramolekularnih kompleksa. Međusobno povezivanje i stvaranje metalnih kompleksa su također mogući mehanizmi za stvaranje kopigmenata.



Slika 10 Interakcije antocijana

2. 6. Antioksidativna aktivnost

Epidemiološke studije su pokazale jasnu pozitivnu povezanost između unosa voća i povrća i smanjenog broja srčanih bolesti, tumora i drugih degenerativnih bolesti kao i usporavanja starenja (Skupien i Oszmainski, 2004.). Sa povećanjem eksperimentalnih, kliničkih i epidemioloških podataka koji pokazuju pozitivne efekte antioksidanasa, njihova važnost i uloga poprimaju novu pozornost (Shi i sur., 2001.). Osim nutritivnih i senzorskih svojstava, hrana a posebno neki njezini sastojci imaju zaštitnu ulogu. Posebno je to slučaj s hranom koja sadrži prirodne antioksidanse (Thomas, 1995.).

Antioksidansi su tvari koje usporavaju procese oksidacije u organizmu. Neki od antioksidanasa su enzimi i proteini dok su drugi male molekule antioksidanasa. Vitamini i polifenoli su poznati kao prehrambene komponente u voću i povrću koje posjeduju antioksidativnu aktivnost (Skupien i Oszmainski, 2004.). Fenolne tvari kao npr. vitamin E i flavonoidi su tipični antioksidansi (Shi i sur., 2001.).

Sastav jagodastog i bobičastog voća je od velikog interesa zbog sadržaja fenolnih tvari koje pozitivno utječu na zdravlje (Skupien i Oszmainski, 2004.). Bobičasto voće, kojem pripada i malina, je važan izvor antioksidanasa (Liu i sur., 2002.; Wang i Jao, 2000.; Wang i Lin, 2000.). Maline pokazuju visoki sadržaj fenolnih komponenata i visoku antioksidativnu aktivnost u usporedbi sa drugim biljnim sirovinama (Beekwilder i sur., 2005.).

Uz prirodne antioksidanse razvijeni su i sintetski antioksidansi koji se u praksi koriste kao aditivi, nadomjesci i lijekovi, ali je opće prihvaćena činjenica da su prirodni antioksidansi vrijedniji, učinkovitiji i sigurniji od sintetskih (Yanishlieva-Maslarova i Heinonen, 2001.).

Antioksidativna aktivnost ovisi ne samo o strukturnim svojstvima antioksidanatsa već i o mnogim drugim čimbenicima kao što su temperatura, svjetlost, tip supstrata, fizikalno

stanje sistema, kao i o brojnim mikrokomponentama koje djeluju kao prooksidansi ili sinergisti (Yanishlieva-Maslarova i Heinonen, 2001.).

Antocijani uvelike doprinose antioksidativnim svojstvima voća koje ga sadrži. Kao pigmenti odgovorni su za crvenu, plavu i ljubičastu boju. Cijanidin je najčešće prisutan antocijanidin, a 3-glukozid najaktivniji antioksidans. Glikozilacija i hidroksilacija kostura antocijanidina utječe na antioksidativnu aktivnost (Einbond i sur., 2004.).

Antioksidansi u hrani se mogu definirati kao bilo koji sastojak koji može odgoditi, zaustaviti ili spriječiti kvarenje hrane ili stvaranje nepoželjne arome kao posljedice oksidacije. Dodatak antioksidansa nakon tog vremena smatra se neučinkovitim s obzirom da je do kvarenja već došlo. Antioksidansi mogu inhibirati ili usporiti oksidaciju na dva načina: ili uklanjanjem slobodnih radikala, u tom slučaju se sastojak definira kao primarni antioksidans, ili mehanizmom koji ne uključuje direktno uklanjanje slobodnih radikala, u tom slučaju sastojak se definira kao sekundarni antioksidans. Primarni antioksidansi su fenolne tvari. Sekundarni antioksidansi djeluju putem različitih mehanizama. Uobičajeno je da sekundarni antioksidansi pokazuju antioksidativnu aktivnost samo u prisustvu neke druge manje komponente npr. limunska kiselina postaje aktivna samo u prisustvu metalnih iona, a askorbinska kiselina je aktivna u prisustvu tokoferola ili nekih drugih primarnih antioksidanasa (Gordon, 2001.).

Ulja, masti i hrana na bazi lipida degradira se kroz nekoliko reakcija na koje utječu zagrijavanje i dugotrajno skladištenje. Glavne reakcije degradacije su oksidacija i razgradnja oksidacijskih produkata što dovodi do smanjenja nutritivne vrijednosti i senzorske kvalitete. Zaustavljanje tih oksidacijskih procesa vrlo je bitno za proizvođače hrane odnosno za sve osobe uključene u prehrambeni lanac. Oksidacija se može inhibirati na različite načine kao što su uklanjanje kisika, upotreba niskih temperatura, inaktivacija enzima koji kataliziraju oksidaciju, upotreba prikladne ambalaže, itd..

Druge metode zaštite od oksidacije su upotreba specifičnih aditiva koji inhibiraju oksidaciju. Njihov pravilan naziv je inhibitori oksidacije ali se oni danas zovu antioksidansi. Ovi inhibitori predstavljaju skupinu tvari različite kemijske strukture i različitog mehanizma djelovanja (**Tablica 2**).

Najznačajniji mehanizam djelovanja antioksidanasa je njihova reakcija sa slobodnim radikalima lipida tvoreći tako inaktivne produkte. Aditivi s ovim svojstvom su antioksidansi u pravom smislu. Obično oni reagiraju s peroksi ili alkoksi slobodnim radikalima koji nastaju raspadanjem lipidnih hidroperoksida. Drugi inhibitori stabiliziraju lipidne hidroperokside sprečavajući njihovo raspadanje na slobodne radikale. Raspadanje hidroperoksida je katalizirano teškim metalima koji djeluju kao helirajući agensi inhibirajući oksidaciju. Neke tvari odnosno sinergisti posjeduju antioksidativnu aktivnost, ali mogu poboljšati aktivnost pravih antioksidanasa. Druga grupa spojeva razgrađuje lipidne hidroperokside ne stvarajući

radikale već smanjujući sadržaj slobodnih radikala. Singleton kisik oksidira lipide mnogo brže nego triplet kisik, tako da tvari koje vežu singleton kisik imaju važan inhibirajući učinak na oksidaciju lipida.

Tablica 2 Mehanizam antioksidativne aktivnosti

Skupina antioksidansa	Mehanizam antioksidativne aktivnosti	Primjeri antioksidanasa
Pravi antioksidansi	Inaktivacija slobodnih radikala lipida	Fenolne tvari
Stabilizatori hidroperoksida	Sprječavanje raspadanja hidroperoksida na slobodne radikale	Fenolne tvari
Sinergisti	Poboljšavaju aktivnost pravih antioksidanasa	Limunska kiselina, askorbinska kiselina
Metalni helatori	Vežu teške metale u inaktivne komponente	Fosforna kiselina, tvari nastali Maillardovom reakcijom, limunska kiselina
Tvari za vezivanje singleton kisika	Transformiraju singlet kisik u triplet kisik	Karoteni
Tvari koje reduciraju hidroperoksida	Reduciraju hidroperoksida bez stvaranja radikala	Proteini, amino kiseline

Antioksidativna aktivnost ovisi o mnogo čimbenika kao što su sastav lipida, koncentracija antioksidansa, temperatura, prisustvo drugih antioksidansa i o drugim sastojcima hrane kao što su proteini i voda (Pokorny, 2001.).

Gubitak antioksidanasa tijekom procesiranja i skladištenja hrane

Poznato je da se mnogi antioksidansi hrane značajno gube tijekom procesiranja hrane (sterilizacije, pasterizacije, dehidratacije), ali i tijekom skladištenja te rukovanjem hrane kod kuće i kuhanjem. Tijekom termičkog tretiranja hrane, osim što dolazi do gubitka nutritivne

vrijednosti hrane, dolazi i do različitih kemijskih reakcija između sastojaka hrane, odnosno do kemijskih promjena koji su rezultat i Maillardove reakcije. Ove reakcije, koje se događaju kondenzacijom šećera sa slobodnim amino kiselinama, proteinima ili peptidima, dovode do formiranja vrlo različitih smeđih melanoidina. Razvoj određenog stupnja posmeđivanja kao posljedice zagrijavanja je poželjno za mnoge prehrambene proizvode. Iako su produkti Maillardove reakcije (PMR) već dugo godina poznati, nije poznato da li je njihov efekat mutagen ili anti mutagen (Gazzani i sur., 1987.; Yen i sur., 1993.; Yan i Tsai, 1993.). Antimutagena aktivnost se odnosi na činjenicu da PMR mogu djelovati kao antioksidansi odnosno mogu prekidati lance, uklanjati kisik i djelovati kao metalni helatori (Lingnert i Waller, 1983.; Anesse i sur., 1993.; Anesse i sur., 1994.). Gubitak prirodnih antioksidanasa u hrani može biti nadoknađen stvaranjem nenutritivnih antioksidanasa kao što su PMR. Procesiranje, kao i kemijske reakcije koje mogu ali i ne moraju biti izazvane termičkim tretiranjem hrane mogu izazvati gubitak prirodnih antioksidansa u prehrambenim proizvodima. Iako se prirodni antioksidansi gube tijekom zagrijavanja, sveukupna antioksidativna aktivnost nekog proizvoda se može zadržati ili čak i povećati stvaranjem novih antioksidanasa kao što su npr. PMR (Nicolli i sur., 1997.).

Sirovine koje se koriste za pripremu hrane već sadrže tvari koje inhibiraju oksidaciju lipida, ali se i drugi prirodni antioksidansi mogu dodati prije samog procesiranja. Tijekom posljednjih desetljeća razvio se veliki interes za prirodne antioksidanse zbog tendencije da se izbjegava upotreba umjetnih aditiva. Jedno od nepoželjnih svojstava prirodnih antioksidanasa jest njihova osjetljivost na kisik, a posebno prilikom izlaganja svjetlu, visokoj temperaturi i sušenju. Promjene antioksidansa se nastavljaju i tijekom skladištenja prehrambenih proizvoda.

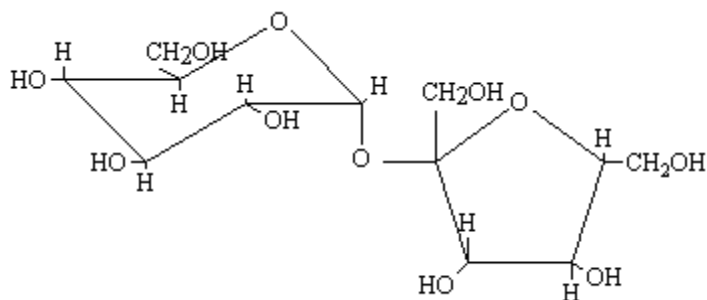
Usprkos velikoj važnosti antioksidansa, malo je objavljenih podataka o njihovim promjenama, interakcijama s drugim sastojcima hrane i utjecaju tih promjena na otpornost hrane na oksidaciju. Općenito, aktivnost prirodnih antioksidansa uvelike ovisi o kompleksnosti hrane.

2. 7. Saharoza

Saharoza je disaharid široko rasprostranjen u biljnom svijetu. Nalazi se u staničnom soku mnogih biljaka, a tehnički se uglavnom proizvodi iz šećerne repe i šećerne trske. Konzumni šećer, odnosno kristalna saharoza je najvažnije sladilo u ljudskoj prehrani. Ima vrlo visoku energetska vrijednost (1650 J/100 g), a uz masti je jedan od najjeftinijih izvora energije. Saharoza je nereducirajući šećer, sastoji se od α -D-glukoze i β -D-fruktoze (**Slika 11**) povezanih glikozidnom vezom. Kristalizira u monoklinskom sustavu i daje hemimorfne

kristale. Kristal saharoze je vrlo složen i predstavlja kombinaciju šest kristalografskih oblika. Topljiva je u vodi, a netopljiva u većini organskih otapala.

Saharoza je prije svega sladilo, zatim i sredstvo za konzerviranje brojnih prehrambenih proizvoda, a podjednako se upotrebljava u prehrambenoj industriji i kućanstvima. Dobro je topljiva u vodi, ima ugodan sladak okus, a u organizmu se potpuno i brzo resorbira.



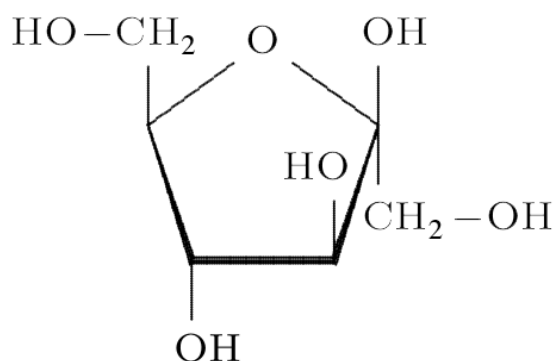
Slika 11 Strukturni prikaz molekule saharoze

2. 8. Fruktosa

Fruktosa je prisutna u mnogim vrstama slatkog voća. Nalazi se u medu i u invertnom šećeru i sprječava njihovu kristalizaciju. Oko 1,3 do 1,7 puta je slađa od saharoze, a komercijalno se najviše proizvodi izomerizacijom glukoznog sirupa koji se dobiva hidrolizom škroba (Van der Maarel i sur., 2002.).

Fruktosa je keto-heksoza i ubraja se u jednostavne šećere. U usporedbi sa glukozom i saharozom više je higroskopska i lakše topljiva. Zbog cijene, slatkoće i funkcionalnih svojstava koja pozitivno utječu na aromu i stabilnost proizvoda fruktoza se sve više upotrebljava u proizvodnji prehrambenih proizvoda, naročito napitaka. Pored zaslađivača, fruktoza ima ulogu konzervansa u različitim voćnim proizvodima.

U ljudskom organizmu resorpcija fruktoze i transport do stanice ne ovisi o inzulinu te se stoga može koristiti u proizvodnji hrane za dijabetičare.



Slika 12 Strukturni prikaz molekule β -D-fruktoze

2. 9. Trehaloza

Trehaloza je disaharid koji se sastoji od dvije molekule D-glukoze povezane α -1,1 glikozidnom vezom. Kao komercijalni proizvod nalazi se u obliku dihidrata. Kombinacija molekulske strukture i fizikalno-kemijskih svojstava rezultira vrlo stabilnim disaharidom. Trehaloza ima nisku kalorijsku vrijednost i manju slatkoću od saharoze (oko 45%) (Zhou i sur., 2006.).

U usporedbi s drugim šećerima trehaloza je stabilnija u širokom rasponu pH vrijednosti i temperature te ima znatno višu temperaturu staklastog prijelaza (**Tablica 3**).

Tablica 3 Temperature staklastog prijelaza različitih šećera (Patist i Zoerb, 2005.)

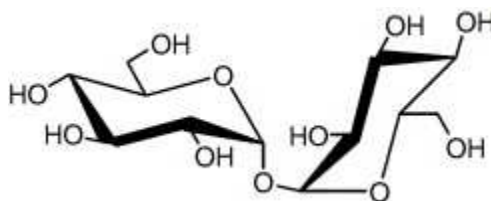
Šećer	T_g (°C)
Trehaloza	115
Maltoza	84
Saharoza	60
Glukoza	37
Fruktoza	5
Riboza	-22

Trehaloza se u prirodi uglavnom nalazi u α, α obliku (α -D-glukopiranozil α -D-glukopiranozid, šećer gljiva). Postoje i izomeri α, β (neotrehaloza) i β, β (izotrehaloza), no oni se vrlo rijetko nalaze u prirodi (El-Bashiti i sur., 2005.). Trehalozu sadrže različite biljke, alge, gljivice, kvasci, bakterije, kukci i druge nekralježnjaci.

Razgradnja trehaloze je popraćena vrlo specifičnim enzimom trehalazom. Trehalaza je identificirana u mnogim organizmima koji sadrže trehalozu i neophodna je za katabolizam ove molekule.

Istraživanja hidratacijskog potencijala trehaloze su pokazala da u odnosu na ostale oligosaharide trehaloza ima veću sposobnost hidratacije. Postoje tri mehanizma pomoću kojih se objašnjava spomenuto zaštitno djelovanje trehaloze: zamjena uklonjene vode, staklasti prijelaz i kemijska stabilnost (Pinto i sur., 2006.). Ova tri mehanizma se međusobno ne isključuju, već njihova kombinacija može pridonijeti stabilizirajućem efektu trehaloze.

Donedavno se trehaloza praktički koristila samo u znanstvene svrhe i medicini. Ograničavajući faktor za širu primjenu trehaloze je bila cijena. Unapređenjem procesa proizvodnje smanjeni su troškovi proizvodnje, a time i cijene trehaloze te je danas moguća njezina šira primjena.



Slika 13 Strukturni prikaz molekule trehaloze

2.10. Škrob

Škrob je ugljikohidrat, polisaharid, izgrađen od ugljika, vodika i kisika u omjeru 6:10:5, opće formule $(C_6H_{10}O_5)_n$. Nastaje kao produkt asimilacije u lišću zelenih biljaka te se nagomilava u sjemenkama, plodovima, korijenu i gomoljima biljaka u obliku škrobnih granula koje ga koriste kao rezervnu hranu tijekom mirovanja, klijanja i rasta. Škrob je fini bijeli prah, neutralan, bez mirisa, okusa po brašnu, netopljiv u hladnoj vodi (Van Beynum i Roles, 1985.). Osnovne sirovine iz kojih se u industrijskim razmjerima proizvodi škrob su: kukuruz, krumpir, tapioka, pšenica i riža.

Nativni i modificirani škrobovi se koriste u prehrambenoj industriji kao sredstva za povezivanje različitih sastojaka, stvaranje filma, stabiliziranje pjene, želiranje, zadržavanje vlage, zgušnjavanje, postizanje određene teksture, konzerviranje, itd (Denyer i sur., 2001.; Wischmann i sur., 2002.). Osim zbog funkcionalnih svojstava, škrobovi se sve više koriste i zbog niže cijene s obzirom na alternativne dodatke (Pietrasik, 1999.).

Škrob se u prirodi javlja u obliku granula (zrnaca) (Parker i Ring, 2001.). Granule škroba sastoje se od dva polimera: amiloze i amilopektina (Eliasson, 2004; BeMiller i Whistler, 2009). Oba polisaharida su izgrađena od α -D-glukoze. Amiloza je linearni polisaharid gdje su molekule α -D-glukoze povezane α -1 \rightarrow 4 vezama, dok je amilopektin razgranata molekula u kojoj su molekule osim α -1 \rightarrow 4, povezane i α -1 \rightarrow 6 vezama. Oblik i

veličina granule te udio amiloze i amilopektina su karakteristični za botaničko porijeklo škroba (Tester i sur., 2004.).

Osim amiloze i amilopektina granula škroba može sadržavati različite proteine, minerale i lipide.

Neoštećene škrobne granule netopljive su u hladnoj vodi, no reverzibilno upijaju male količine vode. Zagrijavamo li škrobnu suspenziju u vodi, doći će do želatinizacije i otapanja škrobnih granula.

Želatinizacija je jedno od najvažnijih fizikalnih svojstava za karakterizaciju škroba, a provodi se zagrijavanjem škrobne suspenzije u vodi. Zagrijavanjem škrobne suspenzije doći će do narušavanja kristalnog uređenja granule što će uzrokovati ireverzibilne promjene; otapanje granule, nastajanje gela, povećanje viskoznosti, gubitka optičke aktivnosti (Singh i sur., 2003.). Otapanjem škrobnih granula dolazi do povećanja viskoznosti pri čemu nastaje pasta. Pasta se sastoji od otopljene amiloze i/ili amilopektina i neotopljenih dijelova granula. Hlađenjem paste dolazi do dodatnog povećanja viskoznosti i nastajanja gela (Denyer i sur., 2001).

Osim prirode škroba na svojstva želatinizacije znatno utječu i sadržaj vode, intezitet miješanja te prisutnost različitih tvari u otopini (šećeri, hidrokoloidi i dr.) (Spigno i De Faveri, 2004.). U voćnim pastama može doći do interakcije škroba sa mnogim sastojcima:

- polisaharidima (npr. hidrokoloidima),
- mono-, di- i oligosaharidima (šećeri),
- tvarima arome te
- konzervansima.

Rezultat navedenih interakcija može biti promjena svojstava samih sastojaka ili škroba. Prisutnost spojeva manje molekulske mase, naročito šećera povećat će temperaturu želatinizacije, a smanjiti topljivost škroba (Perry i Donald, 2002.; Ahmad i Williams, 1999.; Chang i sur., 2004.).

Hlađenjem želatiniziranog sustava škrob/voda sustav spontano prelazi u stanje s manjim sadržajem energije. Molekularne interakcije (povezivanje molekula škroba vodikovim vezama) nakon hlađenja želatinizirane škrobne paste naziva se retrogradacija (Hoover, 2001.). Pri tome dolazi do vezivanja susjednih polimera preko vodikovih mostova, što je povezano sa gubitkom topljivosti (Šubarić, 1994.). Retrogradacija je vrlo složen proces na koji utječe mnoštvo čimbenika: priroda škroba, koncentracija škroba, temperatura želatinizacije, temperatura skladištenje, pH te prisutnost drugih tvari (lipida, elektrolita i šećera). Retrogradirani škrobovi imaju nižu temperaturu i entalpiju želatinizacije od prirodnih zbog slabe kristaliničnosti.

Retrogradacija škroba može imati slijedeće učinke:

- porast viskoznosti,
- pojava neprozirnosti i mutnoće,
- taloženje netopljivih škrobnih dijelova,
- stvaranje gela i
- izlučivanje vode iz paste (sinereza).

2.11. Modificirani škrobovi

Iako nativni škrob ima značajnu primjenu u prehrambenoj industriji postoje određena ograničenja u primjeni koja su vezana prije svega za retrogradaciju i nestabilnost u kiselim uvjetima, što rezultira sinerezom i nestabilnom teksturom kao i problemi vezani za želatinizaciju, termičku degradaciju, viskoznost i dr. Da bi se poboljšala ili postigla određena specifična funkcionalna svojstva škroba provode se različiti postupci modifikacije. Tako se tretiranjem škroba različitim kemijskim, fizikalnim, enzimskim ili kombinacijom navedenih postupaka proizvode modificirani škrobovi različitih funkcionalnih svojstava. Izraz "modificirani škrob" odnosi se na škrob koji sadrži izmijenjenu kemijsku strukturu nekih D-glukoznih jedinica u molekuli.

Svojstva modificiranih škrobova ovise o mnogo čimbenika: sirovini (kukuruz, voštani kukuruz, krumpir), postupku modifikacije (hidroliza, umrežavanje, oksidacija, itd.), omjeru amiloze i amilopektina, stupnju polimerizacije, prirodi supstituirane grupe (acetatna, hidroksipropilna), stupnju supstitucije (SS), fizikalnom obliku (granularni, preželatinizirani), prisutnosti stranih komponenti (proteina, masnih kiselina, fosfornih komponenti) i dr. Za proizvodnju komercijalnih modificiranih škrobova najčešće se upotrebljavaju škrobovi kukuruza, voštanog kukuruza, tapioke i krumpira.

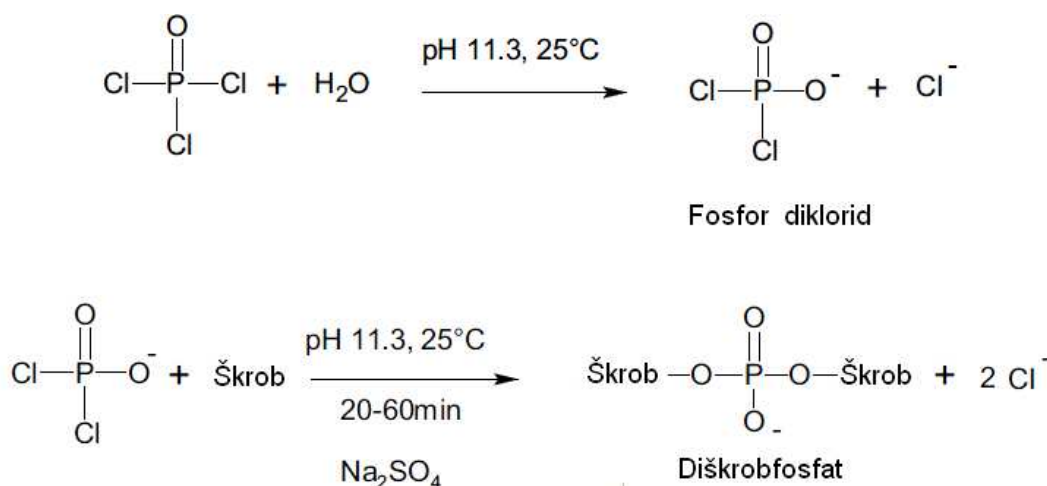
U istraživanju su korištena dva modificirana škroba:

- hidroksipropilirani škrob tapioke (HPŠ) komercijalnog naziva *Textra* te
- hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza (HPDŠF) komercijalnog naziva *Frigex W*.

HPŠ škrob pripada skupini **supstituiranih škrobova** koji se proizvode uvođenjem funkcionalnih skupina (npr. hidroksipropilne) u škrobnu makromolekulu. Svojstva ovog škroba najviše ovise o vrsti škroba koji se modificira i stupnju supstitucije (SS). SS se izražava količina supstituiranih hidroksilnih skupina unutar škroba. Maksimalni mogući SS je 3.0, kada su sve tri hidroksilne skupine na svakoj molekuli glukoze supstituirani. Karakteristična fizikalno-kemijska svojstva škrobnih estera su: niža temperatura želatinizacije, visoka topljivost te stabilnost prilikom kuhanja i skladištenja. Paste priređene od navedenih modificiranih škrobova manje su podložne retrogradaciji, a time i sinerezi te

zamućenju pri niskim temperaturama. Škrobni esteri imaju široku primjenu u proizvodnji hrane, prije svega za postizanje odgovarajuće teksture i stabilnosti prehrambenih proizvoda.

HPDŠF pripada skupini **dvostruko modificiranih škrobova** koji se proizvode primjenom dva različita postupka modifikacije. U ovom slučaju najprije se provodi esterifikacija škroba sa propilen oksidom (uvođenje hidroksipropilne skupine), a zatim umrežavanje sa natrijevim tripolifosfatom ($\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$).



Slika 14 Umrežavanje škrobova sa fosfor oksikloridom

Kao što je vidljivo na **Slici 14** umrežavanjem škroba dolazi do stvaranja intermolekularnih mostova i poprečnih veza između i unutar molekula škroba. Umreženi škrobovi niskog stupnja umreženja imaju značajno višu viskoznost nakon želatinizaciju u odnosu na prirodni škrob te daju paste stabilne viskoznosti pri visokim temperaturama. Škrobovi sa visokim stupnjem umreženja želatiniziraju pri znatno višim temperaturama i imaju višu viskoznost paste u odnosu na nativni škrob te nižu retrogradaciju.

Umreženi škrobovi upotrebljavaju se kada je potrebna stabilna, visoko viskozna pasta pri visokoj temperaturi ili niskom pH. Obično se proizvode u kombinaciji s drugim tipovima modifikacija (esterifikacija, preželatinizacija i dr.).

2.12. Hidrokoloidi

Hidrokoloidi su dugolančani, visokomolekularni polimeri koji se koriste za ugušćivanje i želiranje, kao sredstva za stabiliziranje pjena, emulzija i disperzija, za sprječavanje rasta kristala šećera i leda, vezanje arome i dr. Uglavnom su to polisaharidi, ali mogu biti i proteini biljnog i životinjskog porijekla. Komercijalno najvažniji hidrokoloidi i njihovo porijeklo prikazano je u **Tablici 4**, a značajna svojstva u **Tablici 5**.

Tablica 4 Izvori komercijalno najvažnijih hidrokoloida (Philips i Williams, 2000.)

Izvor	Hidrokoloidi
Biljke	Pektin, guar, brašno sjemenki rogača, gumiarabika, celuloza, škrob
Mikroorganizmi	Ksantan, gellan, dextran
Morske alge	Karagen, alginati, agar
Animalni	Želatina, kazeinat, proteini sirutke, citozan

Tablica 5 Značajna svojstva nekih hidrokoloida (Philips i Williams, 2000.)

Hidrokoloid	Ugušćivanje	Želiranje	Stabiliziranje
Pektin	-	+	+
Karagen	-	+	+
Guar	+	-	+
Brašno sjemeni rogača	+	-	+
Želatina	-	+	+
Ksantan	+	-	+

Svojstva hidrokoloida (ugušćivanje, stabiliziranje, emulgiranje, i dr.) te interakcije sa drugim sastojcima hrane su glavni čimbenici koji određuju primjenu određenog hidrokoloida u prehrambenoj industriji.

Zahvaljujući svojim funkcionalnim svojstvima hidrokoloidi imaju široku primjenu u proizvodnji hrane gdje se koriste u malim količinama (0,05 do 5%). U prehrambenim proizvodima može doći do interakcije hidrokoloida sa različitim sastojcima hrane: škrobovima, mastima, emulgatorima i dr., ali i sa drugim hidrokoloidima, pri čemu može doći do promjene njihovih svojstava. Spomenute interakcije se koriste u svrhu poboljšavanja funkcionalnih svojstava.

Interakcije škroba i hidrokoloida se često koriste radi modificiranja i kontrole teksture prehrambenih proizvoda, radi poboljšanja opće kvalitete proizvoda i stabilnosti, smanjenja troškova i olakšanje proizvodnje. Poznato je da dodatak hidrokoloida (npr. guar, brašno sjemenki rogača, ksantan, karagen i karboksimetil-celuloza) jako utječe na želatinizaciju i retrogradaciju škroba te viskoznost i konzistenciju škrobnih pasti i gelova. Općenito se

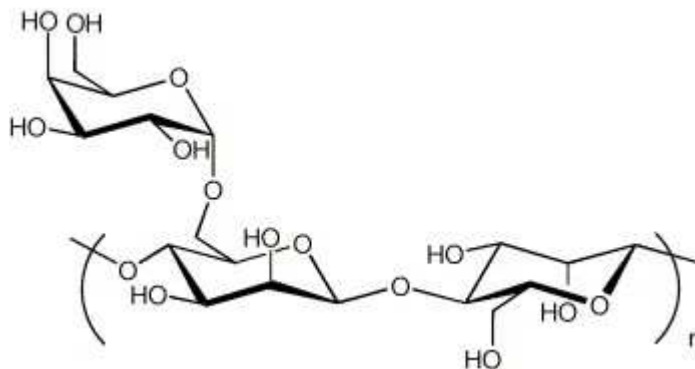
može reći da svaki hidrokolid drugačije utječe na svojstva želatinizacije škroba (Rojas i sur., 1999.; Shi i BeMiller, 2002.).

Porast viskoznosti dodatkom hidrokoloida (karboksimetil-celuloza, ksantan i guar) primjećen je kod normalnog kukuruznog škroba, dok su istraživanja kod škroba voštanog kukuruza, voštane riže, tapioke, normalne riže, krumpira i pšenice dala različite rezultate (Tattiyakul i Rao, 2000.).

Guar

Guar je hidrokolid iz skupine galaktomananskih hidrokoloida. Dobiva se iz sjemenki biljke *Cyamopsis tetragonolobus*, koja pripada porodici leguminoza, a u sjemenkama ima ulogu rezervne tvari. Guar je polisaharid izgrađen od galaktoze i manoze u omjeru 1:2 sa prosječnom molekulskom masom 1 do 2 milijuna.

Otapa se u hladnoj vodi te pri vrlo malim koncentracijama daje vrlo viskoznu otopinu zbog čega ima značajnu primjenu kao aditiv u prehrambenoj industriji (Miyazawa i Funazukuri, 2006.). Viskoznost otopine ovisi o koncentraciji i veličini čestica guara te pH i temperaturi otopine.



Slika 15 Strukturni prikaz molekule guara

Karaja

Karaja, poznata kao *sterculia guma*, je kompleksni polisaharid velike molekulske mase, ekstrudat drveta *Sterculia urens* koje raste u Indiji. Čista karaja bijele je boje, bez tragova kore i veoma providna, u obliku granula ili praha. Prah karaja dispergira se u hladnoj vodi pri čemu stvara čvrst gel fine teksture i visoke glatkoće (Meer, 1980.).

Viskozitet karaje ovisi o njenoj svježini, uvjetima u kojima raste te o klimi. Velik utjecaj na viskozitet ima i vrijeme skladištenja. Prah karaje pokazuje smanjenje viskoziteta nakon skladištenja 6 mjeseci. Karaja je osjetljiva na alkalije i postiže maksimalan viskozitet pri pH = 8,5. Hidrolizom daje galaktozu, ramnozu i galakturonsku kiselinu.

U prehrambenoj industriji upotrebljava se kao emulgator (mesna industrija) i stabilizator (mliječna industrija), a u kombinaciji s karagenom i u pekarskoj industriji. Kao laksativ se koristi u farmaceutskoj industriji. Kemijska struktura karaje nije u potpunosti razjašnjena (Upadhayay, 2006.)

2. 13. Plinska kromatografija

Plinska kromatografija najraširenija je analitička tehnika i važan je dio opreme svih, kako industrijskih tako i znanstvenih laboratorija koji se bave analizom hrane i pića. Nudi brzu kvalitativnu i kvantitativnu analizu kompleksnih smjesa, značajan utjecaj ima na razvoj istraživanja tvari arome prirodnih materijala. Plinska kromatografija (GC) instrumentalna je separacijska tehnika i vjerojatno je najspretnija za separaciju organskih spojeva, smjesa i čistih tvari (Skoog i sur., 1999.). Bazira se na diferencijalnoj sorpciji sastojaka smjese koja se kreće u odnosu na neki kruti ili tekući adsorbens. Mobilna faza kod plinske kromatografije je u plinskom stanju, a stacionarna faza je kruti adsorbens ili tekućina 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 hlapivih sastojaka pod djelovanjem plina nositelja koji odnosi komponente kroz kolonu.

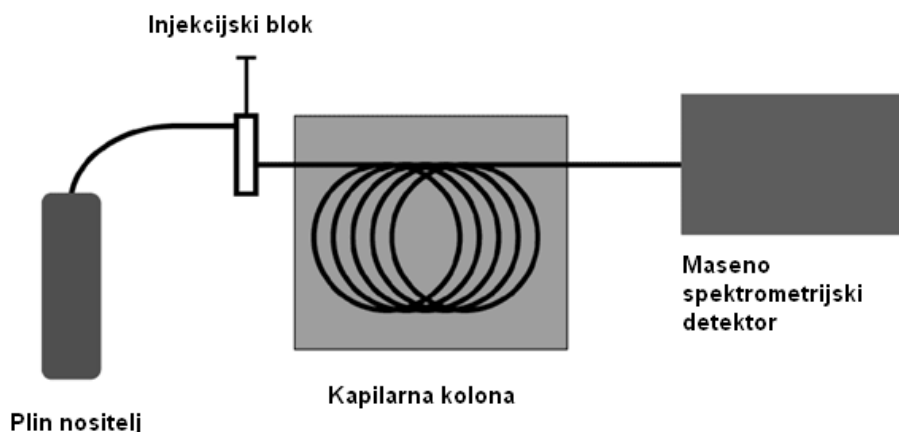
Odvajanje komponenata smjese, metodom plinske kromatografije, može se provesti na dva osnovna načina:

diferencijalna adsorpcija na adsorbensu (plinska adsorpcijska kromatografija - GSC) i

diferencijalno otapanje ili razdjeljivanje u odgovarajućoj selektivnoj tekućini nanosenoj 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 odvajanja 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 pomiješani samo s plinom nositeljem te je stoga olakšano kvalitativno i kvantitativno određivanje komponenata (Moslavac, 2003.).



Slika 16 Shematski prikaz plinske kromatografije (Adlard i sur., 2001.)

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 s uzorkom ili punilom u koloni (Moslavac, 2003.). Vrlo je važno da plin nositelj bude suh i 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. Plin nositelj ne smije sadržavati ugljikovodike, međutim može doći do naknadne kontaminacije tijekom ponovnog punjenja u boce. Izbor plina nositelja ovisi o odgovarajućem radu detektora, sigurnosnim mjerama (H_2 je eksplozivan), cijeni (N_2 je najjeftiniji plin) 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.

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 izrađuju se iz metalnih, staklenih i plastičnih cijevi u koje se stavlja određeni sorbens, a različitog su oblika i dimenzija (Šiftar, 1968.).

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 sastojke uzorka, nehlapljiva, 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.

Punjene kolone izrađuju se od staklenih, metalnih (čelik, bakar, aluminij), plastičnih i teflonskih cijevi. U cijevi se stavlja sitnozrnato punilo ili čvrsti nosač na koji se nanosi stacionarna tekuća faza u tankom sloju (0,05 – 1 μm). 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 se kolone 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

Za svaku vrstu spojeva postoji optimalna temperatura pri kojoj odabrana kolona najbolje razdvaja. Ta temperatura kolone koja je približno jednaka vrelištu odjeljivane 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.).

Detektori

Kao detektor u plinskoj kromatografiji može poslužiti svaki uređaj koji na osnovu nekog kemijskog ili fizikalnog svojstva izeluirane komponente registrira njenu prisutnost u plinu nositelju. Uređaj mora pokazati brz odziv na male promjene koncentracije sastojaka za vrijeme njihove elucije iz kromatografske kolone. Detekcija se može provoditi mjerenjima koja se zasnivaju na toplinskoj vodljivosti, radioaktivnoj i plamenoj ionizaciji, IR i UV spektrometriji, spektrometriji masa, nuklearno-magnetskoj rezonanciji, potenciometrijskoj i volumetrijskoj titraciji itd. Najviše se koriste detektori koji su osjetljivi prema što većem broju sastojaka analiziranog uzorka, koji su brzi i mogu se koristiti u širokom temperaturnom intervalu. Dominantno mjesto među detektorima koji se najčešće primjenjuju su detektor na toplinsku vodljivost i neki tipovi ionizacijskih detektora (Moslavac, 2003.).

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.).

2.13.1. Spektrofotometrija 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. U uređaju se molekule uzorka

bombardiraju sa snopom elektrona što rezultira ionizacijom zbog kidanja kemijskih veza, pri čemu nastaje niz različitih iona i fragmenata karakterističnih za pojedinu molekulu. Nastali se ioni u analizatoru masa razdvajaju djelovanjem magnetskog i električnog polja prema njihovom odnosu mase i naboja, to omogućava mjerenje njihove relativne količine iona. Svaka vrsta iona ima određenu masu i naboj tj. odnos m/e što predstavlja karakterističnu veličinu za tu vrstu iona. Naboj $e = 1$ predstavlja vrijednost za većinu iona te je odnos m/e masa iona. Niz iona se tako analizira da se dobije signal za svaku vrijednost odnosa m/e . Intenzitet dobivenog signala pokazuje relativnu količinu iona koji taj signal daje. Najveći signal (eng. Peak) naziva se osnovni signal čiji se intenzitet označava sa 100, a intenzitet ostalih signala izražava se prema njemu. Spektar masa predstavlja dijagram koji prikazuje relativne intenzitete signala za različite vrijednosti odnosa m/e i karakterističan je za određeni spoj. S obzirom da svaki kemijski spoj daje karakterističan maseni spektar koji služi za njegovu identifikaciju, kod analize smjese s više komponenti svaka od njih će dati svoj spektar, a ukupni spektar smjese biti će rezultat linearnog zbrajanja komponenata (Young i sur., 1996.).

Spektar masa može se primjeniti za dokazivanje identičnosti dvaju spojeva i kao pomoć pri određivanju strukture novog spoja. Struktura nepoznatog spoja može se odrediti preko molekularne težine ili preko molekularne formule (Moslavac, 2003.).

2.13.2. SPME analize

Godine 1993. Zhang i Pawliszyn razvili su novu tehniku pripreme uzoraka poznatu kao mikroekstrakcija na čvrstoj fazi ili tzv. SPME (eng. solid phase microextraction) tehnika. Ova tehnika zamijenila je najčešće korištene analitičke tehnike, ekstrakciju tekuće-tekuće ili ekstrakciju na čvrstoj fazi te se odnedavno koristi za pripremu različitih čvrstih i tekućih uzoraka poput voća, vina, piva, meda i ulja.

SPME se sastoji od dvije odvojene faze, apsorpcije i desorpcije. Čimbenici koji utječu na ekstrakciju su tip uzorka, vrijeme ekstrakcije, ionska jakost, pH uzorka, temperatura ekstrakcije i mućkanje, dok na desorpciju utječu temperatura i vrijeme desorpcije.

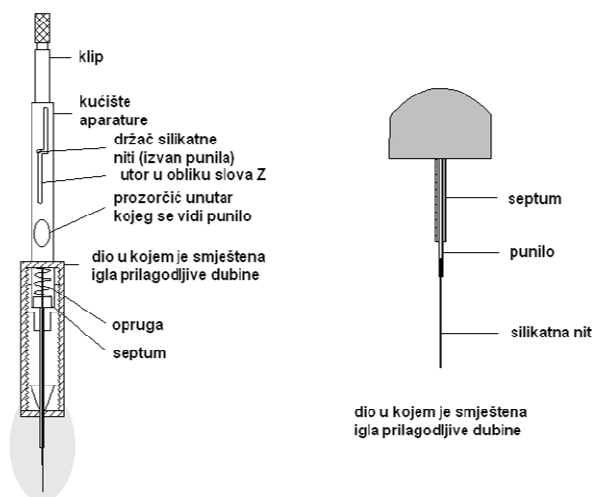
HS-SPME je tehnika koja se koristi za analizu širokog spektra hrane, vina i alkoholnih pića budući da je brza, zahtjeva manju manipulaciju uzorcima te je ekonomski prihvatljiva. Isto tako, omogućuje otkrivanje tragova arome koje nisu prepoznatljive konvencionalnom ekstrakcijom tekuće-tekuće.

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 koje ima mali volumen, ali veliki koeficijent raspodjele sastojaka između punila i uzorka za velik broj organskih spojeva.

SPME aparatura

SPME aparatura sastoji se od kućišta unutar kojeg se nalazi igla. Adsorpcija sastojaka odvija se unutar igle na polimernoj stacionarnoj fazi prevučenoj preko silikatne niti dužine 1 cm. Igla štiti punilo tijekom uporabe i čuvanja, posebice prilikom prolaza kroz septum injektora plinskog kromatografa (**Slika 17**).



Slika 17 SPME aparatura (Gyorgy i Karoly, 2004.)

Eksperimentalni uvjeti SPME uzorkovanja

SPME uzorkovanje je jednofazni proces. Prilikom pripreme uzorka za SPME tehniku od velike je važnosti održavati određene uvjete, kao što su temperatura adsorpcije i vrijeme adsorpcije konstantnim budući da promjena tih uvjeta može utjecati na udio sastojaka adsorbiranih na punilo i na odgovarajuću reproducibilnost.

Punila

Za SPME tehniku upotrebljavaju se različita punila ovisno o vrsti i debljini stacionarne faze. Najčešća punila su sa slojem polidimetilsiloksana, sa slojem poliakrilata, kao i različite kombinacije PDMS/ Carboxen, PDMS/ DVB, Carbowax/ divinilbenzen i dr. Napolarna punila s polidimetil-siloksanom (PDMS) vrlo su djelotvorna za molekule male i srednje molekulske težine, neovisno jesu li polarne ili neparne te se stoga najčešće upotrebljavaju.

Utjecaj soli

Osjetljivost SPME tehnike značajno se mijenja povećanjem koncentracije soli. Sol može utjecati na četiri različita načina na promatrane aromatične sastojke:

kod većine sastojaka adsorpcija se povećava s povećanjem koncentracije soli (etil-butanoat, benzaldehid, linalool, neral), adsorpcija sastojaka se povećava na početku, a potom kod veće koncentracije soli prestaje (etil-acetat, geranial), na početku se adsorpcija povećava, a onda se povećanjem koncentracije soli smanjuje (etil-kapronat, kapronska kiselina) i adsorpcija se smanjuje povećanjem koncentracije soli (limonen).

Volumen uzorka

Osim što udio sastojaka adsorbiranih na punilo ovisi o početnoj koncentraciji uzorka, ovisi i o volumenu uzorka. Vrlo je važno održavati konstantnim volumen uzorka, volumen tikvice i položaj igle s punilom u nadprostoru tikvice jer se povećanjem volumena uzorka naglo povećava trajanje adsorpcije koje kod većeg volumena uzorka ostaje gotovo konstantno.

Mješanje uzorka i trajanje ekstrakcije

Konstantnim miješanjem vodenih uzoraka postiže se brže uspostavljanje ravnoteže između vodene i plinovite faze, a kod manje hlapivih sastojaka i smanjenjem volumena nadprostora te povišenjem temperature uzorka.

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

2.14. Reološka svojstva hrane

Reologija je znanstvena disciplina koja se bavi tečenjem i deformacijom krutih i tekućih materijala (Lovrić, 2003.; Tabilo-Munizaga i sur., 2005.). Pod deformacijom se podrazumijeva promjena oblika i dimenzija nekog tijela pod utjecajem sile, a pod pojmom tečenja kontinuirana promjena deformacije s vremenom.

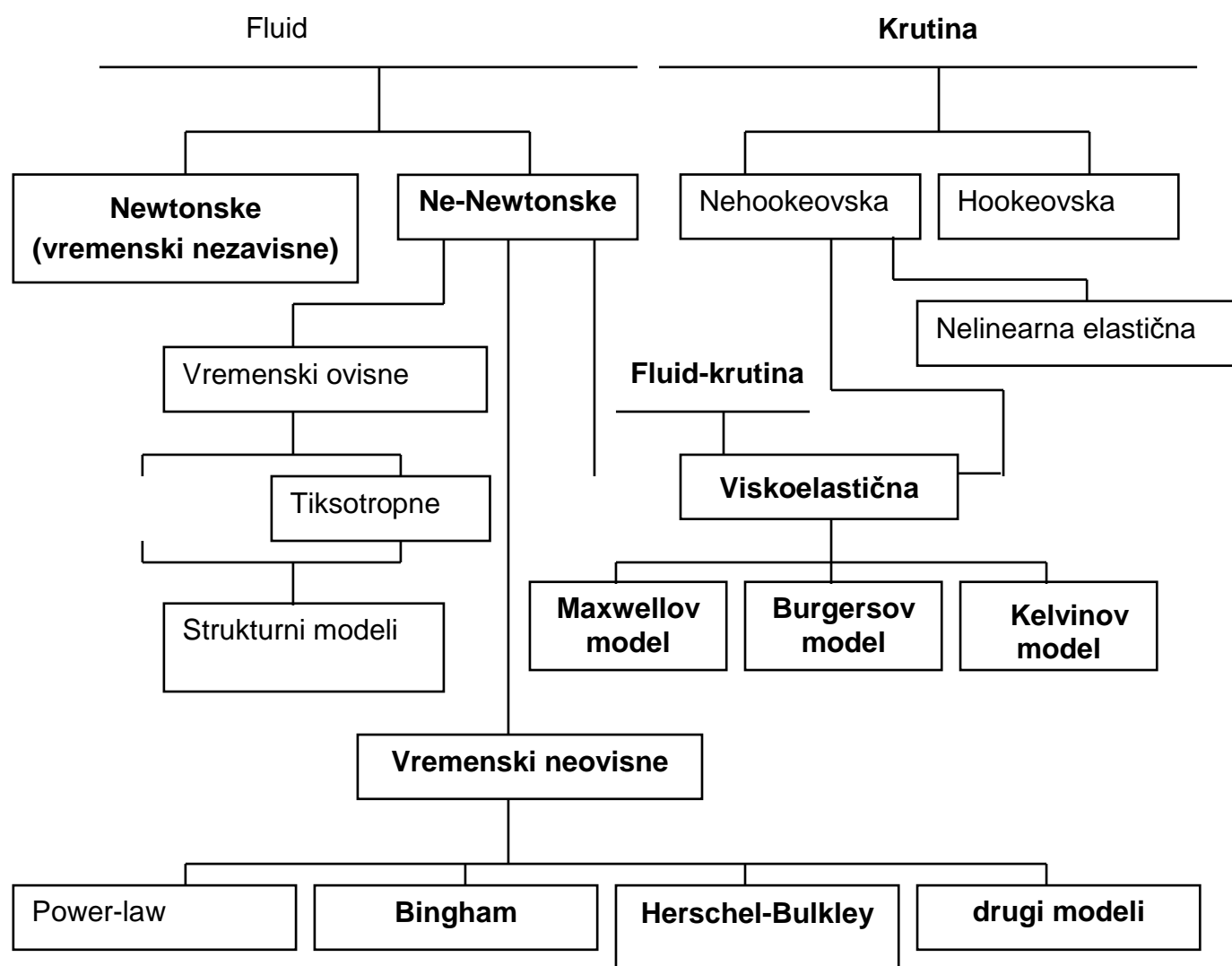
Poznavanje reoloških svojstava hrane od velikog je značenja, bilo da se radi o postizavanju određenog svojstva hrane, bilo da se radi o vođenju procesa pri proizvodnji hrane.

Reološki podaci potrebni su u proračunima koji uključuju široku primjenu procesne opreme kao što su cjevovodi, pumpe, ekstruderi, miješalice, izmjenjivači topline, homogenizatori, "on-line" viskozimetri i dr. Osim u procesnom inženjerstvu, reologija se koristi i u razvoju novih proizvoda, definiranju parametara kakvoće, korelaciji sa senzorskom ocjenom hrane, itd. (Ozdemir i Sadikoglu, 1998.; Sopade i sur., 2004.).

Tri su fundamentalna svojstva koja opisuju reološko ponašanje materijala: elastičnost, plastičnost i viskoznost (Bourne, 1982.). Biološki materijali rijetko pokazuju samo jedno od ovih ponašanja, budući da se radi o sustavima složenog sastava.

Elastičnost i plastičnost su osnovna reološka svojstva krutih materijala, a viskoznost tekućih (fluidi). Materijal je idealno elastičan kada se deformacija pojavi trenutačno s djelovanjem sile, a gubi se nakon prestanka njenog djelovanja. Ako materijal podliježe trajnoj deformaciji kada se postigne određeni prag naprezanja, za njega se kaže da pokazuje plastično ponašanje.

Jednostavna klasifikacija reološkog ponašanja materijala (**Slika 18**) pokazuje Newtonsko ponašanje (idealno viskozni materijal) i Hookeovsko ponašanje (idealno elastičan materijal) kao dvije krajnosti na gornjoj lijevoj i desnoj strani slike. To znači da svi realni sustavi pokazuju i viskozno i elastično ponašanje, iako često dominira jedno od svojstava.



Slika 18 Reološko ponašanje materijala (Steffe, 1996.)

Čimbenici koji utječu na reološka svojstva

Na reološka svojstva prehrambenih proizvoda utječu brojni čimbenici (Steffe, 1996.):

- temperatura,
- koncentracija otopine,
- pH,
- uvjeti pripreme i držanja ispitivanog materijala,
- brzina smicanja te
- vrijeme smicanja (kod sustava ovisnih o vremenu).

2.14.1. Reološka svojstva tekućih namirnica

Viskoznost

Većina tekućina pokazuje svojstvo idealne viskoznosti. Karakteristično svojstvo koje određuje tečenje bilo koje tekućine (fluida) je njena viskoznost, koja se može definirati kao otpor fluida smicanju njegovih čestica.

Newtonski viskozitet pokazuju oni sustavi kod kojih pri mirovanju nema jačih privlačnih sila i kod kojih se odigravaju elastični sudari. Sile otpora javljaju se tek pri protjecanju. Deformacija izazvana djelovanjem sile (naprezanja) se može izraziti kao gradijent brzine između dviju ploha. Viskoznost se može i matematički definirati Newtonovim zakonom:

$$\tau = \mu \cdot \left(-\frac{du}{dy} \right) = \mu \cdot D$$

τ – smično naprezanje (Pa),

μ – koeficijent viskoznosti (Pa s),

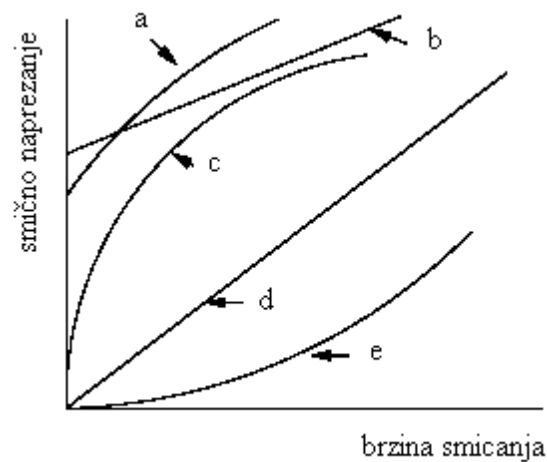
$-du / dy$ – D – brzina smicanja (s^{-1})

Viskoznost u Newtonskim tekućinama ne predstavlja samo svojstvo materijala već je i njegova konstanta koja se mijenja samo sa promjenom temperature. Primjeri takvih fluida su voda, mlijeko, tekući med, itd. (Lovrić, 2003.).

Odnos između smičnog naprezanja i brzine smicanja, prikazan grafički predstavlja pravac koji proizlazi kroz ishodište, pri čemu se konstanta proporcionalnosti naziva koeficijent viskoznosti. Izrazi kao što su "apsolutna" i "dinamička" viskoznost te koeficijent viskoznosti su sinonimi za viskoznost kod Newtonskih sustava (tekućina) (Lovrić, 2003.; Steffe, 1996.).

Reološko ponašanje Ne-Newtonskih tekućina znatno se razlikuje od ponašanja Newtonskih tekućina. Viskoznost Ne-Newtonskih tekućina nije stalna i mijenja se sa promjenom brzine smicanja. Razlika između Newtonskih i Ne-Newtonskih tekućina zapaža se samo pri malim brzinama smicanja, tj. pri laminarnom gibanju, dok se pri turbulentnom gibanju i Ne-Newtonske tekućine ponašaju kao Newtonske. Odstupanje od Newtonovog zakona kod Ne-Newtonskih tekućina objašnjava se različitim utjecajima, kao na primjer međumolekularnim djelovanjem koje se mijenja pri protjecanju tekućine, utjecajem

koncentracije, veličinom i oblikom čestica i dr. Posljedica djelovanja ovih čimbenika je ta da viskoznost opada ili raste sa porastom brzine smicanja. Zbog toga, kod Ne-Newtonskih tekućina govorimo o prividnoj viskoznosti budući da se mijenja s brzinom smicanja, a u nekim slučajevima i sa vremenom.



Slika 19 Odnos između smičnog napreznja i brzine smicanja za Newtonske i Ne-Newtonske tekućine: a-Herschel-Bulkley, b-Bingham-plastična, c-pseudoplastična, d-Newtonska, e-dilatantna tekućina

Za opisivanje reoloških svojstava Ne-Newtonskih tekućina koriste se reološki parametri koeficijent konzistencije (k) i indeks tečenja (n). Izraz koji opisuje odnos između smičnog napreznja i brzine smicanja većine Ne-Newtonskih tekućina je slijedeći:

$$\tau = k \cdot D^n$$

τ – napon smicanja (Pa),

k – koeficijent konzistencije (Pas^n),

D – brzina smicanja (s^{-1}),

n – indeks tečenja.

Ne-Newtonske tekućine se prema Uliksonu mogu podijeliti u tri skupine:

1. Tekućine kod kojih se ovisnost smičnog napreznja o brzini smicanja ne mijenja s vremenom. To su pseudoplastične, dilatantne, Binghamove i tekućine mješovitog tipa

2. Tekućine kod kojih ovisnost napona smicanja o brzini smicanja ovisi o vremenu: To su tiksotropne i reopektične tekućine
3. Tekućine čija su svojstva također vremenski ovisna zbog toga što uslijed djelovanja sile naprezanja stalno s vremenom mijenjaju strukturu. To su viskoelastične tekućine.

Odnos između smičnog naprezanja i brzine smicanja kod Ne-Newtonskih tekućina predstavlja krivulju čiji oblik ovisi o vrsti tekućine.

Tekućine čija svojstva ne ovise o vremenu

Pseudoplastične tekućine

To su tekućine kod kojih smično naprezanje znatno brže raste pri nižim brzinama smicanja nego pri višim. Kod beskonačno velike brzine smicanja pseudoplastične tekućine se ponašaju kao Newtonske tekućine.

Vrijednost indeksa tečenja za pseudoplastične tekućine kreće se u rasponu od 0 do 1.

Dilatantne tekućine

To su tekućine kod kojih pri povećanju brzine smicanja naglo raste smično naprezanje, odnosno viskoznost te je otpor sustava mnogo veći pri većim brzinama nego pri manjim. Za ove tekućine je karakteristično da je vrijednost indeksa tečenja (n) veća od 1.

Plastični sustavi

Plastičnost se može definirati kao svojstvo materijala koje omogućava da se sustav deformira kontinuirano i nepovratno, bez raskidanja mase materijala, za sve primjene sile koje prelaze kritično naprezanje pod kojim dati sustav prelazi minimalno naprezanja koje je potrebno da započne gibanje. Kod plastičnih tekućina mora se postići određeni napon smicanja tzv. prag naprezanja da bi se postiglo gibanje. Idealno plastično ponašanje dano je Binghamovskim izrazom:

$$\tau = k \cdot D + \tau_0$$

τ_0 – prag naprezanja

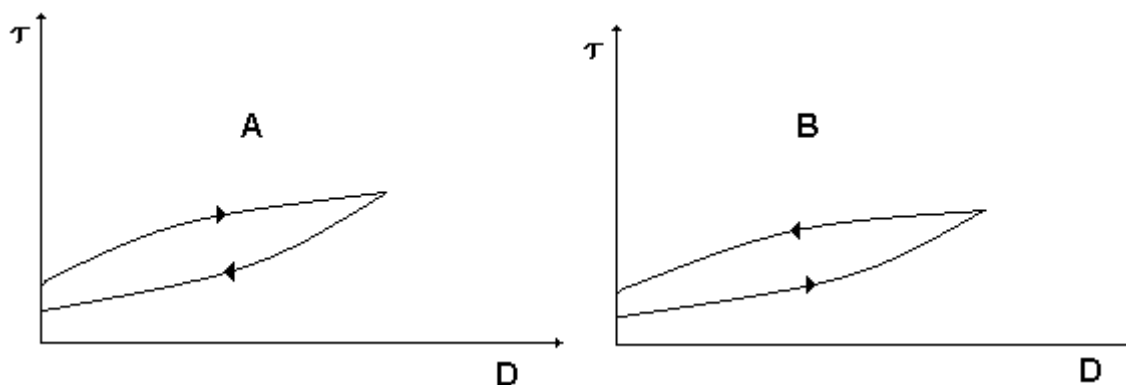
Tekućine koje podliježu takvom ponašanju nazivaju se Binghamovskim. U slučaju kad je naprezanje veće od τ_0 tekućine pokazuju linearnu ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja. Ispod vrijednosti ovog naprezanja plastični sustavi se ne dovode u gibanje, već se deformiraju, a prestankom djelovanja sile ponovno poprime prvobitni oblik.

Neidealno plastično ponašanje dano je slijedećim izrazom a vrijedi za nebinghamovske tekućine:

$$\tau = k \cdot D^n + \tau_0$$

Tekućine čija se svojstva mijenjaju s vremenom

Za ove tekućine karakteristično je da im viskoznost, osim o brzini smicanja, ovisi i o vremenu. Ovi sustavi mogu biti tiksotropni ili reopektični (**Slika 20**).



Slika 20 Odnos između smičnog naprezanja i brzine smicanja kod tiksotropnih (A) i reopektičkih (B) tekućina

Tiksotropne tekućine

Kod tiksotropnih tekućina unutarnji otpor ovisi o primijenjenom naprezanju, trajanju naprezanja i prethodnim deformacijama pri čemu dolazi do narušavanja strukture, a kao posljedica toga dolazi do pada viskoznosti. Po prestanku naprezanja dolazi do uspostavljanja strukture sustava i porasta viskoznosti.

Mjerilo tiksotropnosti sustava je površina tzv. tiksotropne petlje, kod koje uzlazna krivulja pokazuje početno stanje kada struktura nije razorena, a silazna krivulja razoreno stanje. Površina petlje predstavlja energiju potrebnu za razaranje tiksotropne strukture.

Za opisivanje pojave tiksotropije koriste se koeficijent tiksotropije K_t i koeficijent tikotropnog razaranja K_{tr} .

$$K_t = \frac{1}{n} \sum_i^n (\tau_i' - \tau_i''); \quad K_{tr} = \frac{1}{n} \sum_i^n \frac{(\tau_i' - \tau_i'')}{\tau_i'}$$

n – broj mjerenja

τ_i' – smično naprezanje pri uzlaznom mjerenju (Pa)

τ_i'' – smično naprezanje pri silaznom mjerenju (Pa)

K_{tr} – koeficijent tiksotropnog razaranja

Reopektične tekućine

Kod ovih tekućina pri mehaničkom naprezanju dolazi do povećanja konzistencije. Antitiksotropija je pojava da pri djelovanju smicanja dolazi do porasta viskoznosti, a pri mirovanju do pada.

Viskoelastične tekućine

Primjenom smičnog naprezanja ove tekućine pokazuju elastično i plastično ponašanje. Razlika u odnosu na plastične je u tome što se oba navedena svojstva javljaju istovremeno, s time da nakon prestanka naprezanja smicanje u materijalu u potpunosti ne prestaje.

2. 14. 2. Uređaji za mjerenje reoloških svojstava

Za mjerenje reoloških svojstava postoje brojni tipovi instrumenata (reometara). U praksi se za mjerenje reoloških svojstava tekućina (fluida), kao i polutekuće hrane koriste instrumenti različite "geometrije", a najčešće se koriste dva osnovna tipa: rotacijski i kapilarni reometri. Termin "viskozimetar" odnosi se u pravilu na sustave koji mjere samo viskoznost (Steffe, 1996.).

Rotacijski reometri

Za mjerenje viskoznosti najčešće se koriste rotacijski reometri (viskozimetri). Ovi reometri se sastoje od dva različita tijela od kojih jedno rotira, a međusobno su u vezi preko sloja tekućine kojoj se mjeri viskoznost. Ovisno o viskoznosti tekućine sa površine jednog mjernog tijela prenosi se na površinu drugog mjernog tijela obrtni moment. Mjerenje ovog obrtnog momenta, izazvanog unutarnjim otporom tekućine, dobivaju se podaci za izračunavanje viskoznosti.

S obzirom na izvedbu, rotacijski reometri mogu se podijeliti u tri supine:

1. reometri s koncentričnim cilindrima,
2. reometri sa stošcem i
3. reometri sa paralelnim pločama

Viskozimetar s koncentričnim cilindrima potječe iz 1890. godine kada je Couette razvio prvi viskozimetar ovog tipa od praktičnog značaja. Poznati su Stormerov viskozimetar, MacMichaelov i drugi. Ovaj tip uređaja može imati izvedbu kod koje rotira unutarnji cilindar, odnosno vanjski cilindar. Rotacijski viskozimetri sa koncentričnim cilindrima imaju veliku primjenu u mjerenju reoloških svojstava hrane, osobito "srednje" i "niske" viskoznosti.

Matematički izraz koji se primjenjuje za ovaj tip viskozimetra je slijedeći:

$$2\pi N' = \frac{n}{2} \left[\frac{T}{2hK} \right]^{1/n} \left[\frac{1}{r_u^{2/n}} - \frac{1}{r_v^{2/n}} \right]$$

h – visina cilindra (m),

r_u – polumjer unutarnjeg cilindra (m),

r_v – polumjer vanjskog cilindra (m),

N' – broj okretaja u jedinici vremena,

T – zakretni moment (Nm).

Ako se iz eksperimentalnih podataka (za N' i T) nacrtava pravac $\log N'$ prema $\log T$, mogu se dobiti reološki parametri K i n . U tom slučaju, n je jednak nagibu dobivenog pravca, a k je jednako vrijednosti odsjeka na ordinati.

Kod Newtonskih tekućina $n = 1$ te gore navedeni izraz poprima oblik:

$$\mu = \frac{T}{8\pi^2 h \cdot N'} \left[\frac{1}{r_u^2} - \frac{1}{r_v^2} \right]$$

Kod Newtonskih tekućina vrijedi odnos $K = n$.

Reometar sa stošcem i pločom sastoji se od glatke ploče i rotirajućeg tijela u obliku stošca koji se nalazi pod malim kutom u odnosu na ploču (obično 2.5 do 3°). Pogodan je za mjerenja Ne-Newtonskih tekućina (Mohsenin, 1986.).

Brzina smicanja ovisi o kutnoj brzini i kutu koji zatvara stožac s pločom, a dana je slijedećim izrazom:

$$D = \frac{\omega}{\alpha}$$

D – brzina smicanja (s^{-1}),

ω – kutna brzina rotirajućeg stošca (radijani/s),

α – kut koji zatvaraju stožac i ploča (2,5 – 3°).

Napon smicanja se može odrediti iz izraza:

$$\tau = \frac{3 T}{2 \cdot \pi \cdot r^3}$$

τ – napon smicanja (N/m^2),

T – zakretni moment (Nm),

R – radijus ploče (m).

Prednost ovog uređaja je da se može koristiti za mjerenje reoloških svojstava različitih Ne-Newtonskih tekućina uz upotrebu male količine uzorka, ali nije pogodan za mjerenja suspenzija koje sadrže čestice većih dimenzija.

Rotacijski reometar s paralelnim pločama se u praksi rijetko koristi, iako pokazuje dobre rezultate u mjerenju reoloških svojstava, osobito suspenzija sa česticama većih dimenzija (Mohsenin, 1986.). Ovaj instrument se sastoji od dvije ploče od kojih jedna rotira konstantnom kutnom brzinom ω , a brzina smicanja se mijenja od 0 u centru do maksimalne vrijednosti na vanjskom rubu ploče.

$$D_{\max} = \frac{r \cdot \omega}{h}$$

h – razmak između ploča (m),

r – radijus ploča (m).

Da bi se odredio napon smicanja i viskozitet tekućine potrebno je poznavati funkcionalnu ovisnost zakretnog momenta o D_{\max} .

Ta ovisnost je određena izrazom:

$$D_{\max} = \frac{3 \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot r^3} \left(1 + \frac{1}{3} \cdot \frac{d \cdot \ln T}{3 \cdot d \cdot \ln D_{\max}} \right)$$

Kapilarni viskozimetri

Kapilarni reometri mjere vrijeme pri kojem standardni volumen tekućine prolazi kroz kapilaru poznatih dimenzija. Princip rada kapilarnih viskozimetara temelji se na laminarnom toku fluida kroz kapilaru pri čemu se može primjeniti Poiseuilleov zakon:

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 l V}$$

Q – protok tekućine (m^3/s),

μ – viskoznost (Ns/m^2),

d – promjer kapilare (m),

p – tlak koji tjera tekućinu kroz kapilaru (N/m^2),

r – polumjer kapilare (m),

l – duljina kapilare (m).

Kapilarni viskozimetri mogu se podijeliti na tri glavna tipa: *stakleni kapilarni*, *visokotlačni kapilarni* i *viskozimetri u obliku cijevi*. Najčešće su u uporabi Ostwaldov viskozimetar, Ubbelohdeov, Lamb-Lewisov, Cannon-Fenskeov i drugi. Budući da tijekom mjerenja dolazi do različitih pogrešaka uslijed pojave turbulencije, klizanja na krajevima kapilare i drugim, često je potrebno izvršiti odgovarajuće korekcije. Zbog toga, ali i drugih ograničenja primjenu ovih viskozimetara potiskuje primjena rotacijskih viskozimetara.

2.15. Diferencijalna motridbena kalorimetrija (DMK)

Diferencijalna motridbena kalorimetrija pripada grupi termičkih analiza. Prema definiciji Internacionalnog saveza za termičke analize i kalorimetriju (International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry, ICTAC), termičke analize su skupina instrumentalnih metoda kojima se mjeri ovisnost određenog fizičkog svojstva tvari o temperaturi ili vremenu, pri čemu je uzorak tijekom mjerenja podvrgnut kontroliranom temperaturnom programu (Van der Plaats, 1992.).

Metode pomoću kojih se određuju topline fizičkih i kemijskih procesa općenito se nazivaju **kalorimetrijske metode**. Uz pomoć kalorimetrijskih mjerenja određuju se toplinski kapaciteti tvari i sustava, promjena entalpija kemijskih reakcija i procesa kao što su fazni prijelazi (kristalizacija, taljenje, sublimacija, isparavanje) i dr.

Među najznačajnije instrumente koji se koriste za termičke analize spada diferencijalni motridbeni kalorimetar (engl. DSC-Differential Scanning Calorimetry) koji se najviše koristi od svih termo-analitičkih instrumenata.

Diferencijalna motridbena kalorimetrija (DMK) je tehnika koja se zasniva na mjerenju razlike toplinskog toka između uzorka i referentne tvari, odnosno energije koja je potrebna da razlika temperature između uzorka i referentne tvari bude nula, tijekom zagrijavanja ili hlađenja uzorka, kontroliranom brzinom. Bliska tehnika ovoj je diferencijalna toplinska analiza (DTA). Dok je osnovni zadatak kalorimetrije mjerenje promjena entalpije, prouzročenih egzotermnim ili endotermnim transformacijama u ispitivanom uzorku, DTA mjerenja se provode s ciljem dobivanja ovisnosti temperaturne razlike analiziranog uzorka i referentne tvari o temperaturi ili vremenu.

DMK tehnika mjeri termičke promjene u funkciji:

- a) vremena, održavajući temperaturu konstantnom (izotermno), kako referentnog, tako i analiziranog uzorka
- b) temperature, na taj način da se i uzorak i referentna tvar griju istom brzinom zagrijavanja (dinamički)

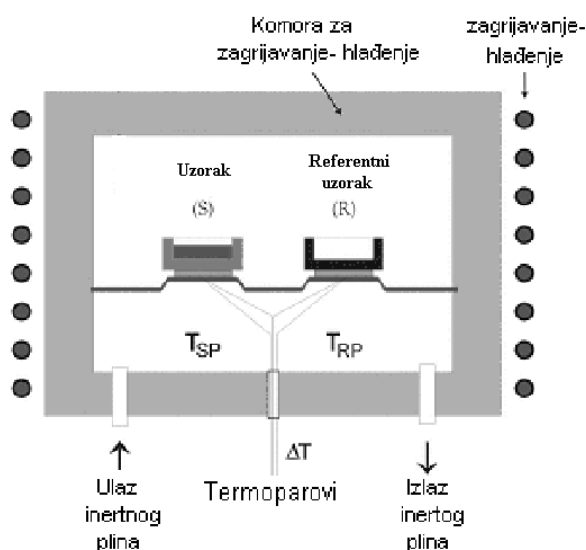
Postoje dvije tehničke izvedbe DMK instrumenta (Van der Plaats, 1992.):

1. DMK toplinskog toka ("Heat-flux DSC") i
2. DMK kompenziranog toplinskog toka ("Power compensation DSC").

DMK toplinskog toka ("Heat-flux DSC")

Izvedba DMK uređaja koji radi na principu protoka topline (engl. heat flux) vrlo je slična DTA tehnici, zbog čega se nekada zvala kvantitativni DTA (**Slika 21**). Razlika je u

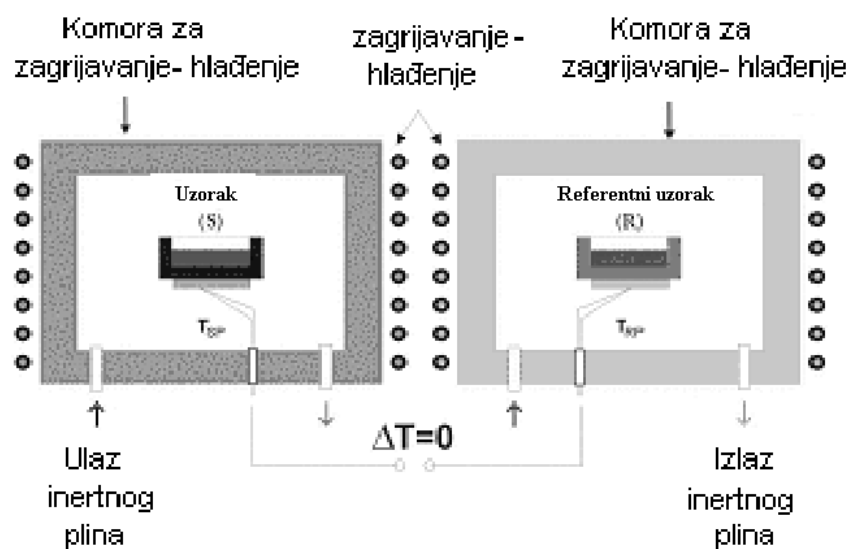
tome što se pomoću DTA ne mogu provoditi kvantitativna mjerenja dok je ovom tehnikom to moguće zahvaljujući definiranom termičkom otporu komore.



Slika 21 Shema "heat-flux" DMK komore (Babić, 2007.)

DMK kompenziranog toplinskog toka ("Power compensation DSC")

Za razliku od DMK toplinskog toka, u "power compensation DSC" su uzorak i referentni uzorak smješteni u odvojenim komorama sa temperaturnim sensorima i sustavom za kontrolirano grijanje i hlađenje.



Slika 22 Shema "power compensation" DMK komore (Babić, 2007.)

2.15.1. Primjena diferencijalne motridbene kalorimetrije (DMK)

DMK se primjenjuje kod istraživanja/određivanja (Van der Plaats, 1992.):

- termofizičkih svojstava - specifični toplinski kapacitet, koeficijent ekspanzije, točka taljenja,
- faznih prijelaza, odnosno promjena strukture-kristalizacija, taljenje, isparavanje, sublimacija, staklasti prijelaz, polimorfizam, tekući fazni prijelaz (tekući kristali),
- kemijskih reakcija,
- analize sastava (npr. voda, tekući sastojci, pepeo) i
- čistoće materijala.

Za DMK mjerenja mogu se koristiti posudice za uzorke izrađene od različitih materijala (aluminij, zlato, platina, staklo) i različitih konfiguracija, za rad pod uvjetima stalnog tlaka ili volumena.

Slijedeći razvoj instrumenata dostatne osjetljivosti posebno mjesto zauzima primjena ove tehnike pri istraživanju komponenata hrane i procesa tijekom toplinske obrade hrane. U višekomponentnom sustavu kakav je hrana, dolazi do brojnih interakcija između njenih pojedinih sastojaka i prema tome promjena u termičkom "ponašanju" hrane. Dobro razumijevanje termičkih svojstava vrlo je važno u definiranju kakvoće proizvoda, kao i osiguranju njegove kakvoće.

Kalibracija instrumenta

Kalibracija je osnovni (prvi) korak za svaku termo-analičku studiju i podrazumijeva skup postupaka koji određuju, pod specifičnim uvjetima, odnos između vrijednosti veličine dobivene u mjernom instrumentu ili mjernom sustavu i odgovarajućih vrijednosti standarda, odnosno poznatih vrijednosti mjerene veličine (Nedić Tiban, 2005.).

Kod DMK instrumenta mogu se kalibrirati:

- temperatura,
- karakteristike komore i
- DMK senzor, odnosno toplinski tok (engl. heat flow)

Kalibracija se provodi prije početka rada sa novim uređajem i onda kada provjera (tzv. *check*) nije dala rezultate u granicama tolerancije.

Kontrola pomoću indija ("In check") je uobičajena, brza i jednostavna metoda sa evaluacijom rezultata koje sustav automatski uspoređuje sa referentnim vrijednostima. U dobroj laboratorijskoj praksi "check" se izvodi jednom mjesečno. Provjera ili kontrola ("In

check") se bazira na mjerenju termičkih svojstava indija visoke čistoće (početne temperature taljenja i topline taljenja indija):

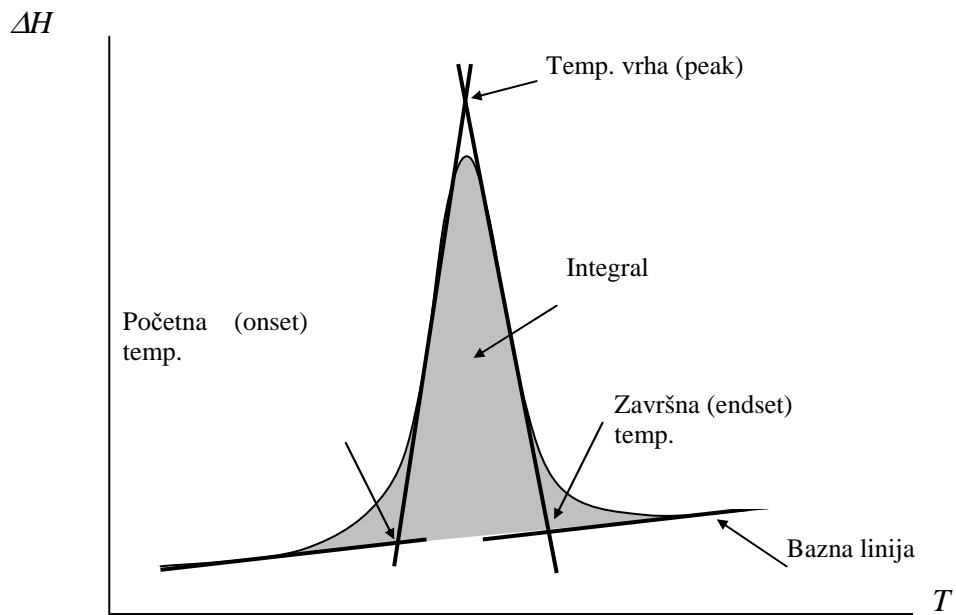
- $onset = 156,6 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$,
- $heat\ flow = 28,45 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,6 \text{ J/g}$.

Određivanje temperature prijelaza

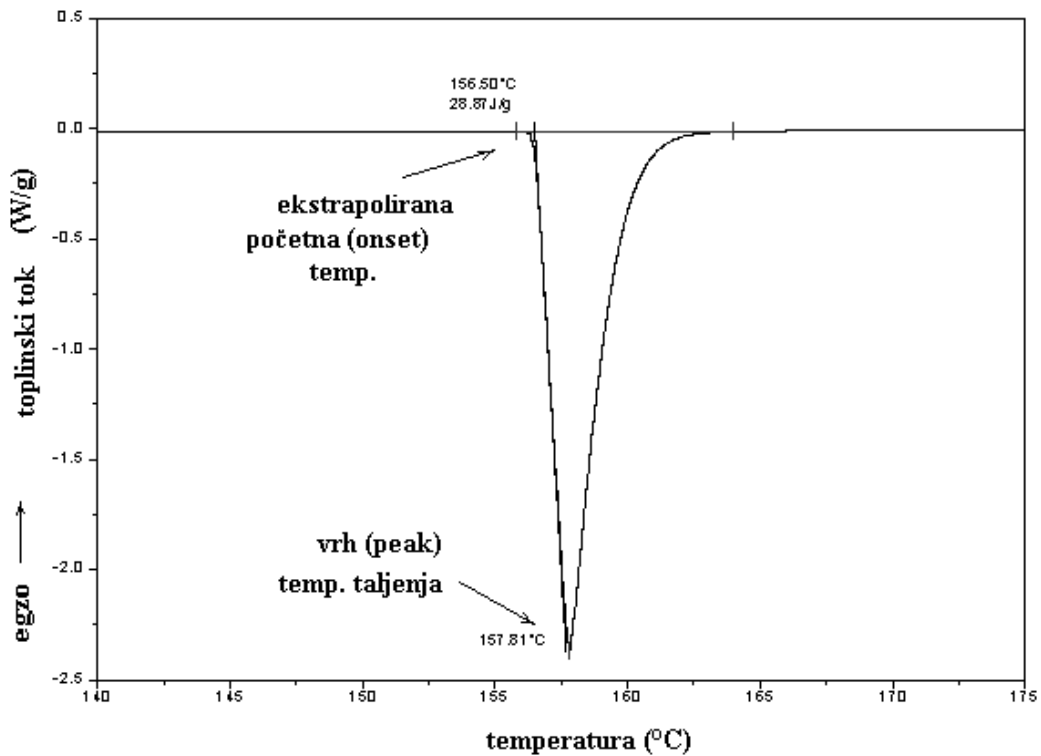
Zahvaljujući STAR^e software-u, u programu za evaluacije (engl. evaluation window) se nalaze numeričke evaluacije i grafički postupci pomoću kojih se obrađuju rezultati. Područje evaluacije može se odabrati crtanjem okvira u području u kojem se želi napraviti evaluacija ili pomoću "auto limita", koji omogućava automatsko određivanje termičkih promjena. Numeričke evaluacije obuhvaćaju početne i krajnje točke određenih promjena, integracije sa različitim baznim linijama, temperature vrha (pika) krivulje (engl. peak temperature) sa i bez ekstrapolacije, itd. Na taj način se mogu kvantificirati izuzetno točno entalpije različitih promjena i mjeriti temperature reakcija. DMK instrument podešen je tako da osigurava pouzdano otkrivanje i najmanjih odstupanja od bazne linije kao početaka termičkih procesa. Bazna linija predstavlja dio DMK krivulje u kojem se ne odvijaju termičke promjene. U programu su ponuđene različite interpolacijske metode (linearna, horizontalna, integralna i dr.), budući da vrsta bazne linije određuje dobivene rezultate i prema tome mora biti pažljivo odabrana (ovisno o termičkom efektu ili promjeni koja se ispituje, odnosno dijelu krivulje koji se želi evaluirati) (Nedić Tiban, 2005.).

Pik (vrh) krivulje određen je:

- temperaturom pika (vrha krivulje) - temperatura koja odgovara maksimalnoj defleksiji DMK krivulje,
- početna (eng. *onset*) temperatura - temperatura kod koje je prisutno prvo odvajanje (defleksija, savijanje) krivulje od bazne linije,
- ekstrapolirana početna temperatura (engl. *extrapolated onset temperature*) - temperatura sjecišta ekstrapolirane bazne linije i uzlazne krivulje pika.



Slika 23 Određivanje početne, završne i temperature vrha neke promjene u uzorku
(Nedić Tiban, 2005.)



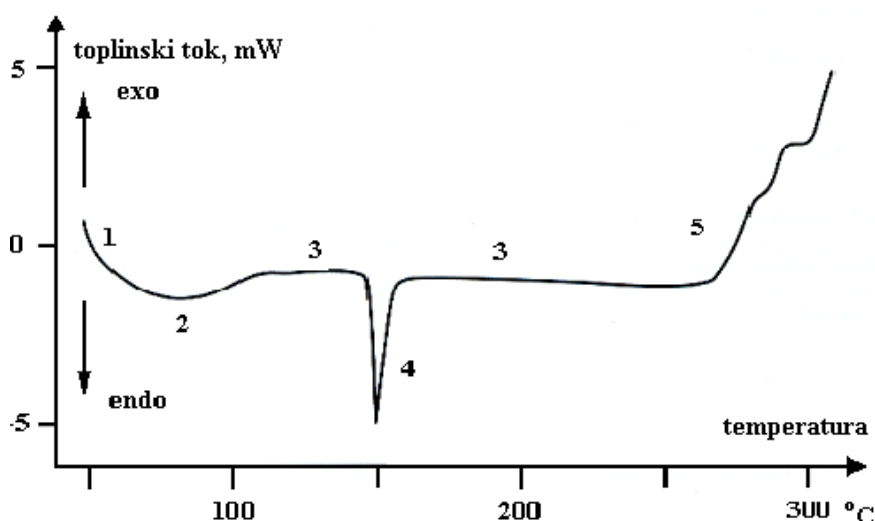
Slika 24 Ekstrapolacija početne i temperature vrha (peak) krivulje taljenja indija
(Van der Plaats, 1992.)

U evaluacijama je vrlo bitno naznačiti koja točka DMK krivulje je upotrijebljena za dobivanje ekstrapolirane početne temperature. Početna temperatura se inače definira kao sjecište ekstrapolirane bazne linije i tangente povučene kroz točku infleksije DMK vrha. Drugi način je da se odredi početna vrijednost (eng. *threshold*) iznad bazne linije gdje se povuče tangenta DMK krivulje (umjesto tangente infleksije).

Određivanje energije (topline) faznih promjena

Princip mjerenja diferencijalne motridbene kalorimetrije je usporedba toplinskog toka između uzorka koji se mjeri i referentnog uzorka, tijekom zagrijavanja ili hlađenja uzorka istom brzinom. DMK uređaj direktno mjeri stupanj toplinskog raspona ili entalpijsku apsorpciju uzorka u odnosu na referentni uzorak. Entalpija različitih promjena u analiziranom uzorku dobiva se integriranjem površine vrha (pika) krivulje. Krivulje mogu pokazati endotermnu ili egzotermnu promjenu, ovisno o procesu (**Slika 25**). Kako je prosječna masa uzorka koja se koristi u DMK analizi mala, vrlo je važno izabrati reprezentativni uzorak zbog čega se preporučuju višestruki eksperimenti sa više uzoraka.

Prema standardima ICTA-e (International Confederation for Thermal Analysis) dogovorom je utvrđeno da endotermna reakcija ima vrh (pik) okrenut prema dolje, a egzotermna prema gore. Suprotno tome, prema DIN standardima (Deutsche Industrie Norm) endotermni pikovi se prikazuju prema gore te je stoga potrebno na svakoj krivulji naznačiti način prezentacije (Nedić Tiban, 2005.).



Slika 25 Karakteristična DMK krivulja zagrijavanja tvari u kristalnom obliku
(Van der Plaats, 1992.)

1. Početna infleksija krivulje, proporcionalna toplinskom kapacitetu uzorka.
2. Isparavanje vode.
3. Dio krivulje gdje nema termičkih promjena.
4. Vrh (peak) taljenja.
5. Početak oksidacije.

2.15.2. Termofizička svojstva hrane

Poznavanje termofizičkih svojstava hrane čini osnovu za utvrđivanje procesnih parametara, kao i učinkovitu provedbu toplinskih procesa. Hoće li se termofizičko svojstvo odrediti pomoću matematičkih modela ili uporabom eksperimentalnih metoda mjerenja, ovisit će o zahtjevu za točnošću i brzinu određivanja.

Toplinskim procesiranjem hrane dolazi do promjena u fizičkim i kemijskim svojstvima sastojaka hrane koja utječu na okus, izgled, teksturu i stabilnost. Većina prehrambenih proizvoda izložena je različitim temperaturnim promjenama tijekom procesiranja, transporta i skladištenja. Stoga je važno poznavanje utjecaja različitih toplinskih tretmana na svojstva hrane kako bi se optimirali procesni parametri, uvjeti skladištenja i time dobio proizvod odgovarajuće kakvoće. Kako bi se to ostvarilo, danas su razvijene pouzdane analitičke metode i tehnike koje omogućuju praćenje promjena u hrani uzrokovanih promjenom temperature.

Najraširenija termoanalitička tehnika danas je diferencijalna motridbena kalorimetrija (DMK). Kvantitativni podaci obuhvaćaju: entalpije pretvorbi, faznih prijelaza ili reakcija, mjerenja toplinskog kapaciteta, određivanja čistoće tvari i kvantitativne analize višekomponentnih smjesa (Lund, 1983.).

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3. 1. Definiranje zadatka

Ciljevi ovog istraživanja bili su:

1. U svrhu određivanja utjecaja dodataka i skladištenja na kvalitetu, reološka i termofizikalna svojstva paste od maline prirediti različite paste maline pasiranjem i termičkom obradom.
2. Istražiti utjecaj različitih dodataka (modificiranih škrobova, hidrokoloida i šećera) na reološka i termofizikalna svojstva različitih pasta od maline, na spojeve arome, odnosno na zadržavanje tih spojeva te određivanje boje, odnosno promjene boje odmah nakon pripreme pasta od maline.
3. Istražiti utjecaj skladištenja kroz šesnaest mjeseci na reološka i termofizikalna svojstva pripremljenih pasta od maline, na zadržavanje spojeva arome, te zadržavanje boje nakon skladištenja (8 i 16 mjeseci).

Istraživanje je obuhvatilo:

- Pripravu 15 različitih pasta od maline dodatkom kombinacija šećera saharoze, fruktoze ili trehaloze, modificiranih škrobova kukuruza i tapioke, hidrokoloida (guar i karaja) prema unaprijed određenoj recepturi sa termičkom obradom do suhe tvari od 35 %.
- Određivanje termofizikalnih svojstava pasta od maline primjenom diferencijalne motridbene kalorimetrije (DMK, Mettler Toledo DSC 822^e) i utjecaja dodataka (šećera saharoze u kombinaciji sa fruktozom ili trehalozom, guara, karaye te modificiranih škrobova voštanog kukuruza i tapioke) na ta svojstva.
- Primjenom rotacijskog viskozimetra (Brookfield Engineering Laboratories, DV-III+ Digital Rheometer) istraživanje utjecaja dodataka (šećera saharoze u kombinaciji sa fruktozom ili trehalozom, guara, karaye te modificiranih škrobova voštanog kukuruza i tapioke) na reološka svojstva pasta pri temperaturama od 0, 10, 20, 30 i 40 °C.
- Određivanje spojeva arome tehnikom SPME (Solid phase Microextraction) na plinskom kromatografu s masenim spektrometrom.
- Primjenom tristimulusnog kromametra Minolta CR-300 određivanje boje te izračunavanje parametra C.
- Određivanje sadržaj polifenola i antocijana primjenom pH diferencijalne metode.
- Određivanje antioksidacijska aktivnost DPPH metodom.

- Skladištenje uzoraka kroz šesnaest mjeseci na sobnoj temperaturi te analizu izabranih svojstava i čimbenika kvalitete nakon osam, odnosno nakon šesnaest mjeseci skladištenja.

Na osnovi dobivenih rezultata provela se odgovarajuća statistička obrada rezultata.

3.2. Materijali

Za pripremu pasta od maline upotrijebljene su maline sorte Wilamet, uzgojene na području općine Orahovica i čuvane u zamrznutom stanju na temperaturi $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ prije upotrebe. U istraživačkom laboratoriju sirovine (kaša maline, šećeri, modificirani škrobovi, hidrokoloidi) za pripremu pasta od maline su bile pomiješane prema sljedećoj recepturi:

- kaša maline i 27 % saharoze,
- kaša maline, 17 % saharoze i 10 % fruktoze,
- kaša maline, 25,4 % saharoze i 1,6 % trehaloze,
- kaša maline, 27 % saharoze i 1 % hidroksipropiliranog škroba tapioke,
- kaša maline, 27 % saharoze i 1 % hidroksipropil di-škrob fosfata voštanog kukuruza ,
- kaša maline, 27 % saharoze i 0,05 % karaye,
- kaša maline, 27 % saharoze i 0,05 % guara,
- kaša maline, 17 % saharoze, 10 % fruktoze i 1% hidroksipropiliranog škroba tapioke,
- kaša maline, 17 % saharoze, 10 % fruktoze i 1 % hidroksipropil di-škrob fosfata voštanog kukuruza ,
- kaša maline, 17 % saharoze, 10 % fruktoze i 0,05 % karaye,
- kaša maline, 17 % saharoze, 10 % fruktoze i 0,05 % guara,
- kaša maline, 25,4 % saharoze, 1,6 % fruktoze i 1% hidroksipropiliranog škroba tapioke,
- kaša maline, 25,4 % saharoze, 1,6 % fruktoze i 1 % hidroksipropil di-škrob fosfata voštanog kukuruza ,
- kaša maline, 25,4 % saharoze, 1,6 % trehaloze i 0,05 % karaye i
- kaša maline, 25,4 % saharoze, 1,6 % trehaloze i 0,05 % guara;

Tako dobivene smjese sirovina korištene su za pripremu pasta od maline termičkom obradom. Smjesa je zagrijavana 15 minuta na $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ u z konstantno miješanje. Nakon toga je još vruća pasta punjena u sterilne bočice od 0,2 l, zatvarana i pasterizirana u vodenoj kupelji na $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 minuta.

Dodaci:

- Saharoza
- Fruktaza, $M = 180,16 \text{ g/mol}$ – Merck (Njemačka).
- Trehaloza, $M = 342,3 \text{ g/mol}$ – Merck (Njemačka).
- Hidroksipropilirani škrob tapioke, udio vode 15 % - National Starch & Chemical (Velika Britanija).
- Hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, udio vode 15 % - National Starch & Chemical (Velika Britanija).
- Guar , Sigma-Aldrich Chemie (Njemačka).
- Karaja, Sigma-Aldrich Chemie (Njemačka).
- Kalij-klorid, natrij-acetat, metanol, klorovodična kiselina – Kemika (Zagreb, Hrvatska).
- 2, 2-diphenyl-1-picryl-hydrazil (DPPH) – Fluka (Njemačka).

Skladištenje

Pripremljene paste skladištile su se na suhom i tamnom mjestu, pri sobnoj temperaturi (25 °C), tijekom 8 i 16 mjeseci.

3.3. Metode

3.3.1. Analiza spojeva arome

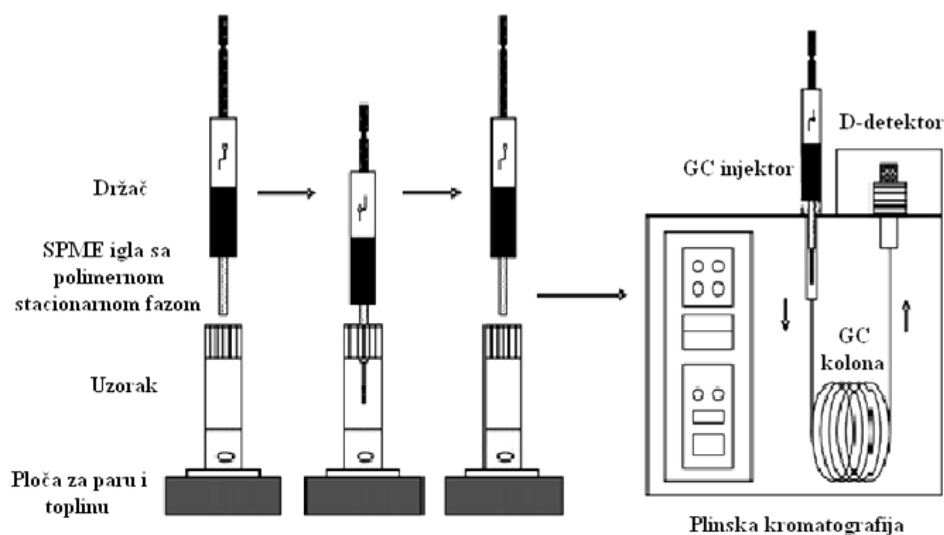
Priprema uzorka za analizu

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 uzorka korišteno punilo od polidimetilsiloksana-divinilbenzena (polimerna stacionarna faza) debljine 65 μm .

Postupak:

U bočicu od 10 mL odvaži se 5 g uzorka paste maline. Doda se 1 g 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 $^{\circ}\text{C}$) radi zasićenja nadprostora sa svrhom što bolje adsorpcije aromatičnih sastojaka. Adsorpcija se provodi na temperaturi od 25 $^{\circ}\text{C}$ (vodena kupelj) u trajanju od 25 minuta. Po završetku adsorpcije igla s adsorbiranim sastojcima odmah se stavlja u injektor plinskog kromatografa te slijedi njihova toplinska desorpcija (**Slika 26**).

Određivanje kvantitativnog udjela aromatičnih sastojaka pasta maline provedeno je primjenom instrumentalne plinske kromatografije. U radu je korišten plinski kromatograf tvrtke Hewlett Packard 5890 Series II s maseno-selektivnim detektorom Hewlett Packard 5971A.



Slika 26 Korištenje SPME holdera za uzorkovanje i analizu

Uvjeti rada plinskog kromatografa:

Parametri ekstrakcije:

temperatura ekstrakcije: 25 °C,

vrijeme ekstrakcije: 25 min,

tip mikroekstrakcijske igle: 65 µm PDMS/ DVB (Supelco).

GC – MS analitički uvjeti:

kolona: CP-WAX; 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Varian),

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.

Određivani su odabrani sastojci arome:

terpenoidi (α – felandren, Limonen, Sabinen, Linalool, β-kariofilen, α-terpineol, Geraniol, α-jonon, α-jonol, β-jonon);

karbonilni spojevi (2-heksanal, 4 (4-hidroksifenil)-butan-2-on, 2-nonanon, Nonanal, 1-nonen-3-on, Dekanal, 2-undekanon, β-damascenon);

kiseline (octena, heksanska, oktanska, nonanska, dekanska);

alkoholi (cis-3-heksen-1-ol) i

laktoni (δ-dekalakton).

Obrada podataka vršena je u programu Statistika 7.

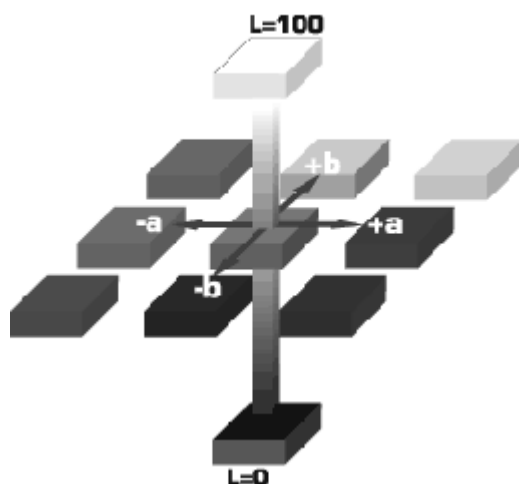
3.3.2. Određivanje i praćenje promjene boje

Mjerenje boje kao i promjena boje praćeni su pomoću kromametra (Minolta CR-300). Ovaj tip kromametra mjeri reflektiranu svjetlost s površine predmeta. Svjetlost se reflektira, te takvu svjetlost mjeri šest jako osjetljivih silkonskih fotočelija. Podatke zapisuje računalo i izražava ih u pet različitih sustava (X, Y, Z; Yxy; LCH; Lab; Hunter Lab). U radu je korišten Lab sustav koji daje približne vrijednosti kao i ljudsko oko.

Pomoću L^* vrijednosti određuje se je li neki predmet taman ili svijetao. Ako je $L^* = 0$ tada je predmet crne boje, a ako je $L^* = 100$ predmet je bijel.

a^* vrijednost određuje je li neki predmet crvene ili zelene boje. Ako je a^* pozitivan predmet je crvene boje, a ako je a^* negativan predmet je zelen.

b^* vrijednost određuje je li neki predmet žute ili plave boje. Ako je b^* pozitivan predmet je žute boje, a ako je b^* negativan predmet je plav.



Slika 27 Prikaz načina očitavanja boje u Lab sustavu

Udaljenost između dvije točke u koordinatnom sustavu boje se izražava kao ΔE . Veza između izračunate promjene boje, ΔE , i ljudske percepcije boje dana je u **Tablici 6**.

Tablica 6 Veza 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 boje provedeno je na uzorcima nakon pripreme, te nakon 8 i 16 mjeseci skladištenja.

Na temelju dobivenih vrijednosti izračunata je:

- promjena boje ΔE ,

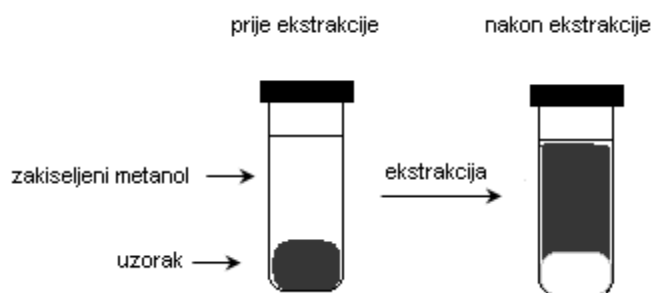
$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2}$$

- intenzitet boje C ili «chroma»

$$C = \sqrt{a^2 + b^2}$$

3.3.3. Ekstrakcija uzoraka

Uzorci su ekstrahirani sa zakiseljenim metanolom (metanol : koncentrirana HCl = 49 : 1). Izvavano je 0,2 g uzorka u kivetu, te je dodano 1,2 mL zakiseljenog metanola te se vršila ekstrakcija na sobnoj temperaturi 60 minuta. Nakon toga su uzorci centrifugirani 5 minuta pri 12000 okretaja. Ekstrakt je korišten za određivanje antocijana, polifenola, degradacije antocijana i antioksidativne aktivnosti.



Slika 28 Prikaz ekstrakcije uzorka paste od maline

3.3.4. Određivanje sadržaja antocijana

Za određivanje antocijana primijenjena je pH-diferencijalna metoda. pH-diferencijalna metoda se zasniva na strukturnoj transformaciji kromofora antocijana u ovisnosti o promjeni pH. Antocijani podliježu reverzibilnoj strukturnoj transformaciji s promjenom pH koja se manifestira promjenom spektra absorpcije. pH-diferencijalna metoda za određivanje antocijana omogućava brzo i točno mjerenje ukupnih antocijana, bez obzira na prisutnost polimeriziranih, degradiranih pigmenta i drugih tvari koje bi mogle smetati.

Antocijani su određivani metodom prema Giusti i Wrolstadu (2001.) s malom modifikacijom (Giusti i Wrolstad, 2001.). Otpipetirano je 0,2 mL ekstrakta uzorka u dvije kivete, u jednu je dodano 1 mL pufera pH 1, a u drugu 1 mL pufera pH 4,5. Nakon stajanja

od 15 min uzorcima je pomoću spektrofotometra mjerena absorbanca pri valnim duljinama od 508 nm i 700 nm. Sadržaj antocijana je izračunat prema slijedećoj formuli:

$$C_{\text{(antocijana)}} \text{ (mg/kg)} = (A \times M \times FR \times 1000) / \epsilon \times l$$

gdje je:

A - absorbancija uzorka, a izračunava se prema izrazu:

$$A = (A_{508} - A_{700})_{pH 1} - (A_{508} - A_{700})_{pH 4,5}$$

M - 449,2

FR - faktor razrjeđenja

ϵ - molarna absorptivnost; 26 900

l - duljina kivete; 1 cm

(M i ϵ su uzeti za dominantnu vrstu antocijanina odnosno za cijanidin-3-glukozida).

3.3.5. Određivanje degradacije antocijana

Degradacija antocijana odnosno smanjenje intenziteta crvene boje (A_{508}) i povećanje posmeđivanja (A_{420}) se izračunava prema formuli:

Gustoća boje kontrolnog uzorka (tretiranog vodom):

$$\text{Gustoća boje} = [(A_{420} - A_{700}) + (A_{508} - A_{700})] \times FR$$

Boja nastala polimerizacijom (uzorak tretiran bisulfitom):

$$\text{Boja nastala polimerizacijom} = [(A_{420} - A_{700}) + (A_{508} - A_{700})] \times FR$$

FR – faktor razrjeđenja

% boje nastale polimerizacijom = boja nastala polimerizacijom/gustoća boje x 100

3.3.6. Određivanje sadržaja polifenolnih spojeva

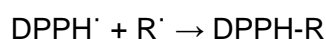
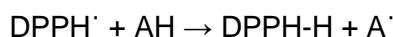
Nakon izolacije polifenolnih spojeva prethodno opisanim postupkom ekstrakcije, koncentracija ukupnih fenola se određuje Folin-Ciocalteu metodom, mjerenjem absorbance pri valnoj duljini od 765 nm (Ough, & Amerine, 1988). Sadržaj polifenolnih spojeva je interpoliran pomoću kalibracijske krivulje galne kiseline i izražen u g galne kiseline/kg uzorka.

3.3.7. Određivanje antioksidativne aktivnosti

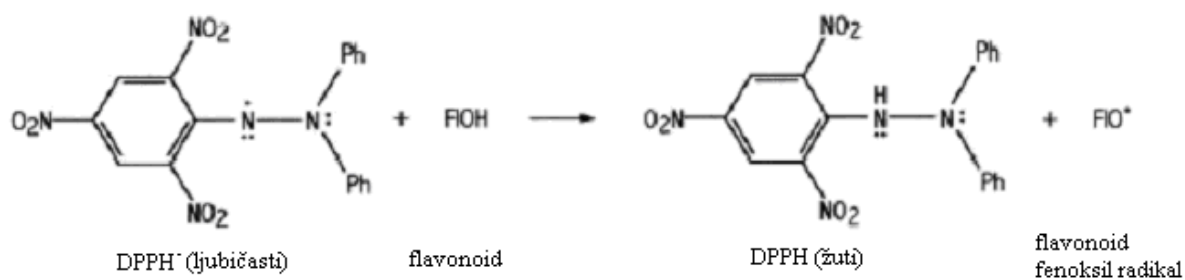
Antioksidativna aktivnost je određivana primjenom 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) reagensa.

Uklanjanje radikala je glavni mehanizam djelovanja antioksidansa u hrani. Nekoliko metoda je razvijeno za određivanje antioksidativne aktivnosti na osnovi uklanjanja sintetskih radikala u polarnom organskom otapalu (npr. metanolu) pri sobnoj temperaturi. One koje su najčešće, koriste 2, 2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) i 2, 2'-azinobis(3-etilbenziazolin-sulfonska kiselina) (ABTS) radikale.

Kod DPPH testa, uklanjanje DPPH radikala je praćeno smanjenjem absorbancije na 515 nm, do koje dolazi zbog smanjenja količine antioksidansa (AH) ili reakcije s radikalima (R[•]).



Prva reakcija s DPPH radikalima odvija se s nekom od fenolnih tvari, ali spora sekundarna reakcija može izazvati progresivno smanjenje absorbance, te se ravnotežno stanje ne može postići nekoliko sati.



Slika 29 Prikaz reakcije DPPH radikala s flavonoidima (Haenen i sur., 1997.)

Za određivanje antioksidativne aktivnosti primjenjena je metoda po Shimadu i sur. (1992.) s malim modifikacijama (Shimada i sur., 1992.). U kivetu je odpipetirano 0,1 mL ekstrakta, 0,6 mL metanola i 1 mL otopine DPPH. Reakcijska smjesa je ostavljena stajati 30 minuta te je absorbancija mjerena na spektrofotometru pri valnoj duljini od 517 nm. Za slijepu probu umjesto uzorka dodan je metanol.

Antioksidativna aktivnost je izračunata prema slijedećem izrazu:

$$aa (\%) = (1 - A_1/A_0) \times 100$$

gdje je:

A_0 - absorbancija slijepe probe

A_1 - absorbancija uzorka.

3.3.8. Mjerenje reoloških svojstava

Mjerenje reoloških svojstava uzoraka provedeno je na rotacijskom viskozimetru, model DV III+ Digital Rheometer, Brookfield Engineering Laboratories (SAD) primjenom koncentričnog cilindra SC4-27. Viskozimetar je povezan sa računalom, koje preko software-a Rheocalc 2.4 upravlja mjerenjem i vrši obradu podataka.



Slika 30 Rotacijski viskozimetar DV III+ Brookfield

Mjerenje reoloških svojstava pasta od maline provedeno je na temperaturama 0, 10, 20, 30 i 40 °C pri brzinama smicanja od 3,4 s⁻¹ do 68 s⁻¹ i okretaju mjernog tijela viskozimetra od 0-200 okr/min. Nakon provedenog uzlaznog mjerenja provedeno je i povratno mjerenje. Za svaki uzorak provedena su tri mjerenja.

Obrada rezultata

Reološki parametri (koeficijent konzistencije i indeks tečenja) izračunati su na osnovi ovisnosti smičnog naprezanja o brzini smicanja. *Power-law model* korišten je za izračun reoloških parametara pasta od maline pri 25 °C:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$$

gdje je: τ – napon smicanja (Pa); k – koeficijent konzistencije (Pas^n); $\dot{\gamma}$ – brzina smicanja (s^{-1}); n – indeks tečenja.

Koeficijent konzistencije (k) jednak je antilogaritmu konstante linearne regresije logaritamskih vrijednosti smičnog naprezanja (τ) i brzine smicanja ($\dot{\gamma}$), a indeks tečenja (n) je jednaka koeficijentu linearne regresije.

Prividna viskoznost, μ (Pas) pri 100 s^{-1} izračunata je primjenom izraza:

$$\mu = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$$

3.3.9. Određivanje termofizikalnih svojstava

Aparatura

Za određivanje termofizikalnih svojstava uzoraka korišten je kalorimetar Mettler-Toledo DSC model 822^e, a mjerenja su se provodila u atmosferi dušika čistoće 5.0 (Linde). Uređaj je opremljen keramičkim senzorom FRS 5 sa 56 termoparova (Au/Au/Pd) te omogućuje izvođenje dinamičkih mjerenja u temperaturnom području od -150 do 500 °C i bazira se na DMK metodi toplinskog toka. Opremljen je STAR^e software-om sa pet različitih programa koji su međusobno povezani preko baze podataka:

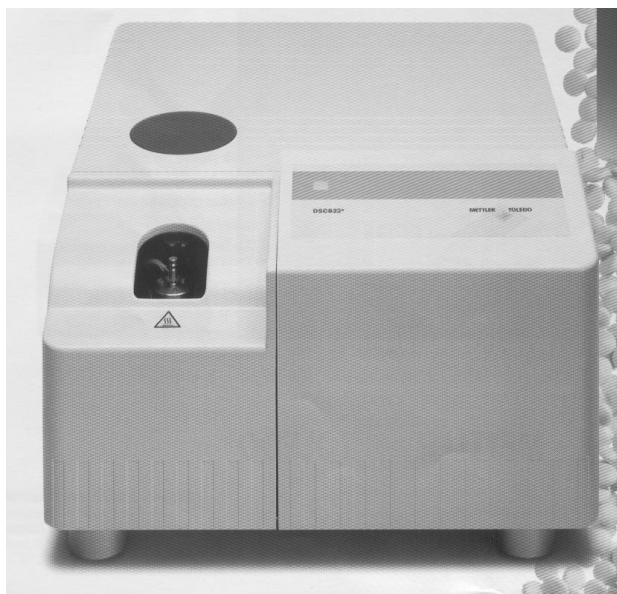
- Instalacijski program (engl. install window) sadrži sistemsku konfiguraciju i module pomoću kojih se definira mjerno područje, kalibracijski materijali, plinovi i posudice koje su u primjeni.
- Kontrolni modul program (engl. module control window) prikazuje modul povezan sa software-om, koji radi direktno preko kompjutera te pokazuje eksperiment koji je u tijeku te omogućava kreiranje jednostavnih metoda i eksperimenata za rutinske analize.
- Program za različite metode (engl. method window) omogućuje kreiranje temperaturnih programa mjerenja.
- Program za izvođenje eksperimenta (engl. experiment window) služi za odabir metode mjerenja sa unosom podataka specifičnim za eksperiment (ime uzorka, njegova masa, priprema uzorka).
- Evaluacijski program (engl. evaluation window) služi za analizu krivulja, tj. obradu rezultata.

U bazi podataka STAR^e sustava su dostupne slijedeće kalibracijske metode: totalna kalibracija In/Zn; totalna kalibracija n-oktan/In; višestruka kalibracija temperature In/Zn (engl. multiple In/Zn); jednostruka kalibracija temperature sa In ili Zn (engl. single In; engl. single Zn); jednostruka kalibracija toplinskog toka sa In ili Zn (engl. heat flow single In; heat flow single Zn). U radu je korištena totalna kalibracija n-oktan/In, dok je kalibracija toplinskog toka napravljena sa indijem (In).

Kontrola ili provjera (tzv. check) pouzdanosti instrumenta (modula), koja određuje razliku izmjerene i određene referentne vrijednosti temperature ili toplinskog toka ispitivanog referentnog materijala rađena je sa indijem jednom mjesečno i nakon punjenja kontejnera sa komprimiranim i tekućim dušikom.

U radu je korištena opcija hlađenja sa tekućim dušikom (kontejner od 100 L, Messer, Frankfurt).

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



Slika 31 Diferencijalni motridbeni kalorimetar tip DSC 822^e

Priprema uzoraka i mjerenje termofizikalnih svojstava

Za mjerenje termofizikalnih svojstava upotrijebljene su odvage uzoraka između 10 do 20 mg. Uzorci pasta od maline izvagani su u standardnu aluminijsku posudu (40 μ L).

Posudica sa uzorkom se nakon vaganja hermetički zatvorila te su se provela mjerenja DMK instrumentom.

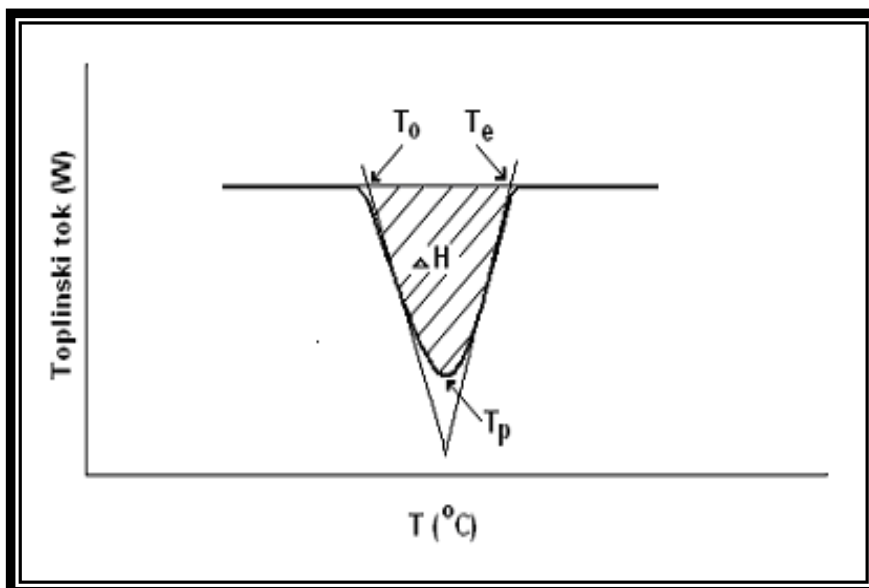
Uzorci su bili podvrgnuti temperaturnom programu hlađenja od 25 do $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, brzinom hlađenja od $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i nakon toga zagrijavanja od -30 do $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri brzini zagrijavanja od $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Za svaki uzorak provedena su tri mjerenja.

Kao rezultat mjerenja dobivene su krivulje zamrzavanja, odnosno odmrzavanja.

Određivanje parametara zamrzavanja i odmrzavanja

DMK parametri zamrzavanja i odmrzavanja: promjene entalpije (ΔH), temperatura početka procesa (T_0), temperatura vrha krivulje (T_p) i temperatura završetka (T_e) su dobiveni iz DMK zamrzavanja, odnosno odmrzavanja pasta od maline pomoću «STARe» softvera.



Slika 32 Egzotermna DMK krivulja i parametri koji su određivani pomoću STAR^e softwera

3.3.10. Statistička obrada podataka

Pri obradi rezultata izračunate su srednje vrijednosti i standardna devijacija izmjerenih, odnosno izračunatih parametara u uzorcima. Rezultati su statistički obrađeni

pomoću Fisher LSD testa ($P < 0,05$). Za obradu podataka korišteni su programi Microsoft Excel 2007 i Statistica 8.0.

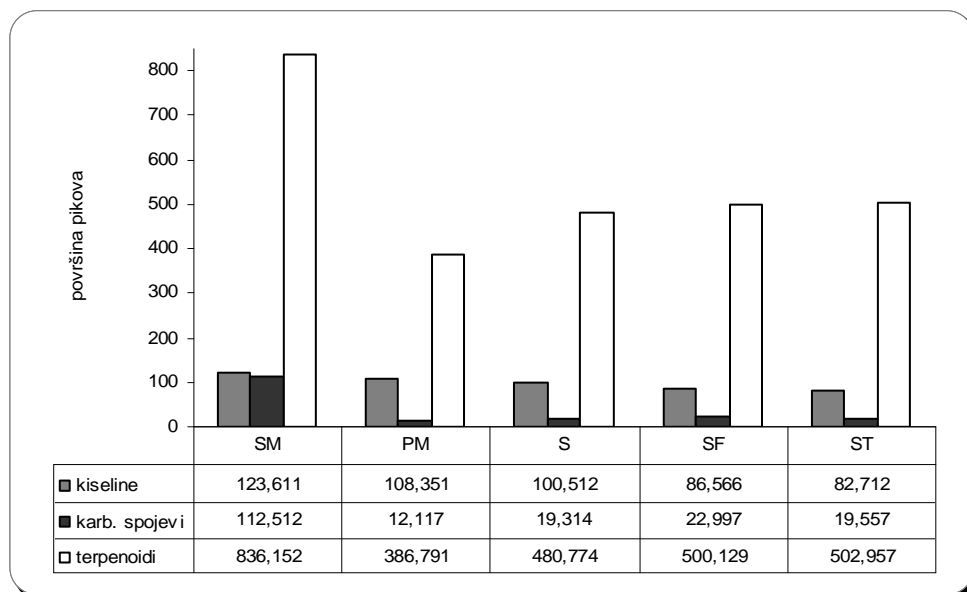
4. REZULTATI

4.1. Rezultati nakon pripreme uzoraka:

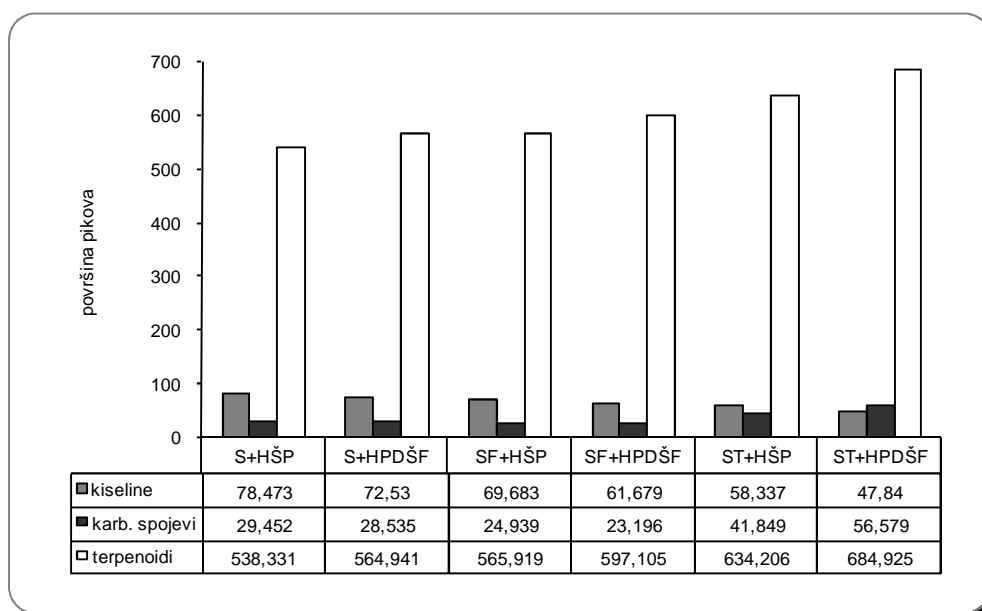
Tablica 7 Aromatični sastojci identificirani u pastama maline

SASTOJAK	RT*
Terpenoidi	
α -felandren	15,77
Limonen	17,22
Sabinen	17,61
Linalool	30,19
β -kariofilen	32,25
α -terpineol	35,19
Geraniol	38,20
α -jonon	40,12
α -jonol	41,09
β -jonon	42,63
Karbonilni spojevi	
2-heksanal	21,02
4(4-hidroksifenil)-butan-2-on	24,63
2-nonanon	24,81
Nonanal	24,99
1-nonen-3-on	26,25
Dekanal	28,75
2-undekanon	32,08
β -damascenon	39,08
Kiseline	
Octena kiselina	27,12
Heksanska kiselina	39,53
Oktanska kiselina	45,34
Nonanska kiselina	48,03
Dekanska kiselina	50,57
Alkoholi	
cis-3-heksen-1-ol	24,52
Laktioni	
δ -dekalakton	49,29

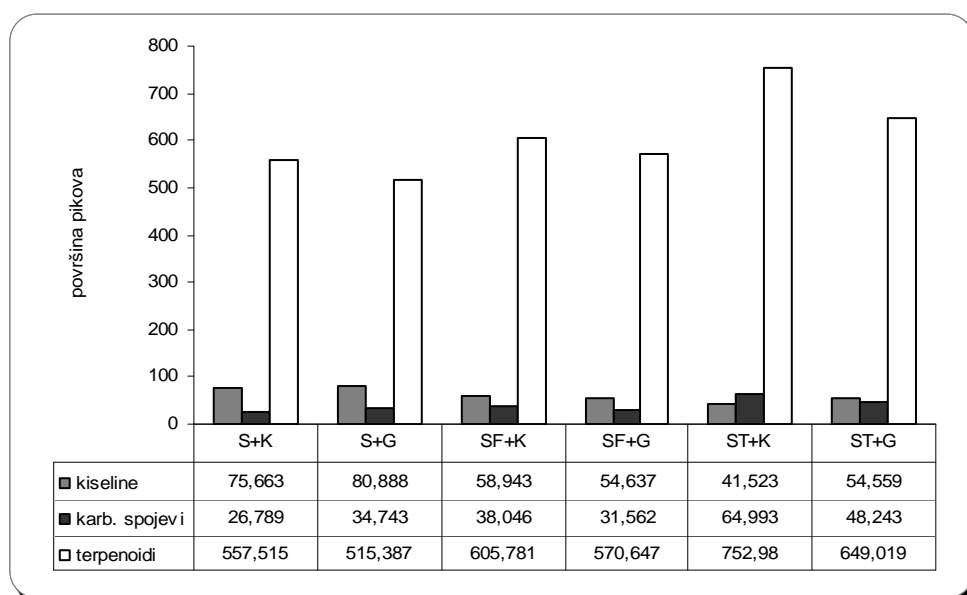
* vrijeme zadržavanja aromatičnih sastojaka (retencijsko vrijeme) (min)



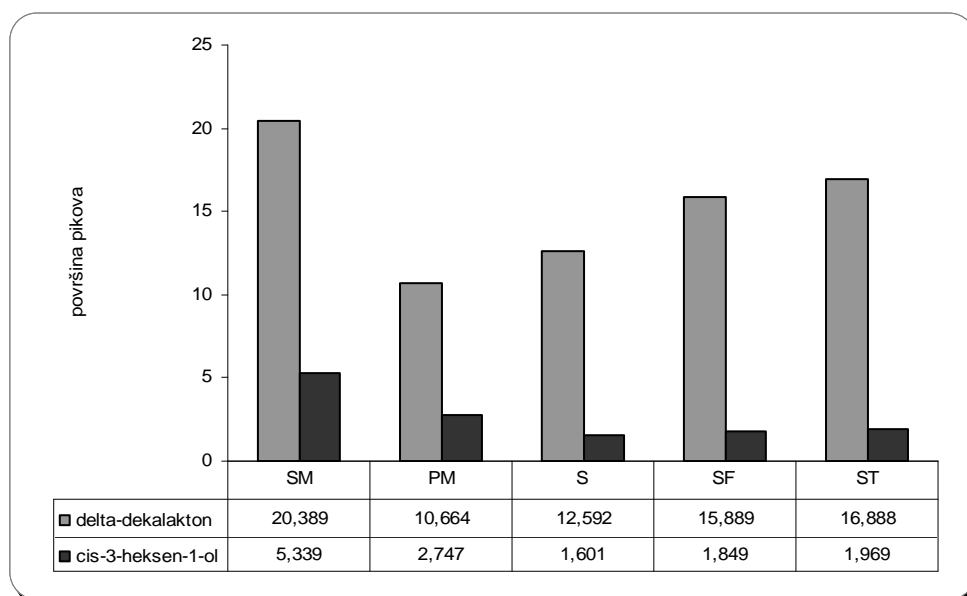
Slika 33 Zadržavanje kiselina, karbonilnih spojeva i terpenoida u svježoj i pastiriziranoj kaši maline te pastama maline sa dodatkom šećera S, SF i ST (pojedinačno i u smjesama)



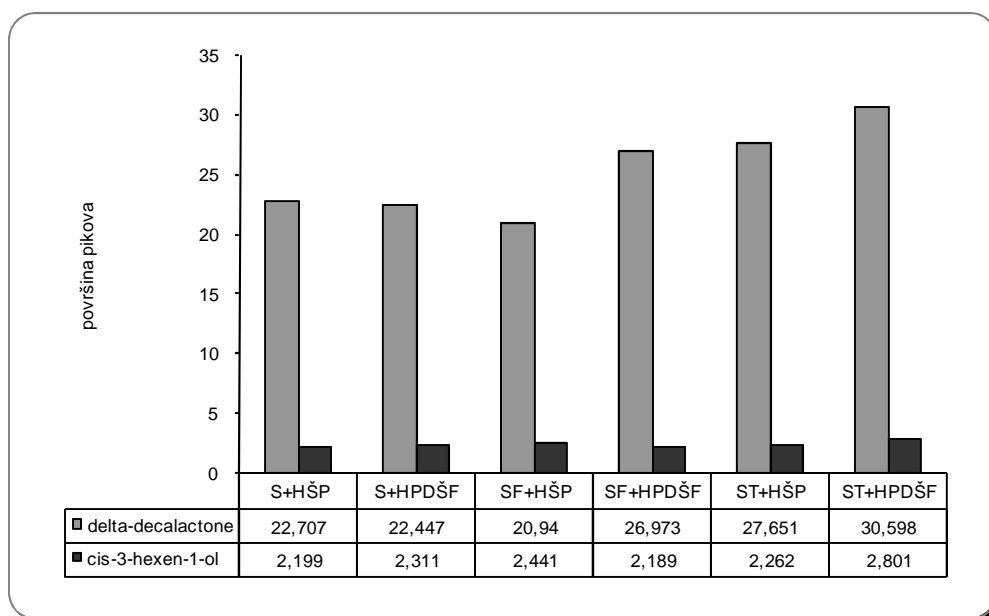
Slika 34 Zadržavanje kiselina, karbonilnih spojeva i terpenoida u pastama maline sa dodatkom šećera S, SF, ST i modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF



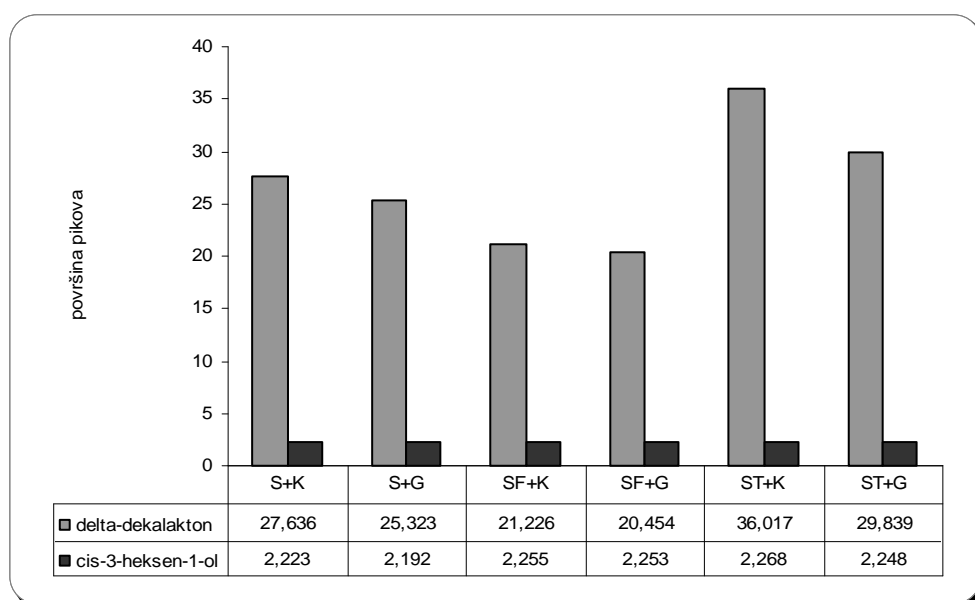
Slika 35 Zadržavanje kiselina, karbonilnih spojeva i terpenoida u pastama maline sa dodatkom šećera S, SF, ST i hidrokoloida K i G



Slika 36 Zadržavanje delta-dekalaktona i cis-3-heksen-1-ola u svežoj i pasteriziranoj kaši maline te pastama maline sa dodatkom šećera S, SF i ST (pojedinačno i u smjesama)



Slika 37 Zadržavanje delta-dekalaktona i cis-3-heksen-1-ola u pastama maline sa dodatkom šećera S, SF, ST i modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF



Slika 38 Zadržavanje delta-dekalaktona i cis-3-heksen-1-ola u pastama maline sa dodatkom šećera S, SF, ST i hidrokoloida K i G

Tablica 8 Utjecaj dodatka različitih šećera i pasterizacije na zadržavanje α -jonona, α -jonola, β -jonona i heksanske kiseline u kaši i pastama od maline (izraženo u površinama pikova)

Uzorak	α -jonon	α -jonol	β -jonon	Heksanska kiselina
svježa kaša maline	239,350 ^d ±7,81	171,981 ^d ±3,59	360,633 ^d ±1,55	17,356 ^a ±1,67
pasterizirana kaša maline	118,21 ^a ±2,41	99,64 ^a ±1,93	155,77 ^a ±0,84	36,293 ^b ±1,13
S	131,342 ^b ±5,21	115,748 ^c ±1,89	177,808 ^b ±4,08	30,346 ^b ±3,11
SF	144,182 ^c ±3,71	107,536 ^b ±4,18	182,119 ^{b,c} ±3,58	32,905 ^b ±2,51
ST	150,112 ^c ±3,31	102,990 ^{a,b} ±2,39	184,071 ^c ±2,79	31,956 ^b ±2,74

(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza)

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-d) su statistički značajno različite ($P < 0,05$)

Tablica 9 Utjecaj dodatka različitih šećera i modificiranih škrobova na zadržavanje α -jonona, α -jonola, β -jonona i heksanske kiseline u pastama od maline (izraženo u površinama pikova)

Uzorak	α -jonon	α -jonol	β -jonon	Heksanska kiselina
S +HŠP	174,539 ^b ±4,65	92,057 ^c ±1,48	211,155 ^b ±8,42	29,268 ^c ±0,18
S+HPDŠF	173,586 ^b ±3,04	89,313 ^{b,c} ±2,86	209,837 ^b ±1,54	28,614 ^{b,c} ±1,22
SF+ HŠP	166,816 ^a ±0,76	87,283 ^b ±2,88	199,273 ^a ±1,51	26,514 ^b ±1,43
SF+HPDŠF	182,573 ^c ±1,32	86,477 ^b ±3,87	226,329 ^c ±1,62	22,857 ^{a,b} ±3,69
ST+HŠP	196,525 ^d ±2,51	78,311 ^a ±5,94	243,318 ^d ±5,94	21,359 ^a ±1,77
ST+HPDŠF	215,909 ^e ±1,03	73,442 ^a ±2,23	259,632 ^e ±2,23	18,780 ^a ±2,03

(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; HŠP – hidroksipropilirani škrob tapioke; HPDŠF – hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza)

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-e) su statistički značajno različite ($P < 0,05$).

Tablica 10 Utjecaj dodataka različitih šećera i hidrokoloida na zadržavanje α -jonona, α -jonola, β -jonona i heksanske kiseline u pastama od maline (izraženo u površinama pikova)

Uzorak	α -jonon	α -jonol	β -jonon	Heksanska kiselina
S+K	171,387 ^b ±3,18	89,919 ^c ±3,31	209,501 ^b ±2,18	28,763 ^c ±2,23
S+G	175,858 ^b ±4,39	94,959 ^d ±3,97	212,291 ^b ±1,42	31,476 ^c ±3,81
SF+K	185,488 ^c ±4,66	80,884 ^b ±1,93	234,050 ^c ±2,94	21,804 ^b ±1,24
SF+G	158,408 ^a ±1,57	86,557 ^c ±1,41	185,936 ^a ±7,23	24,653 ^{b,c} ±4,63
ST+K	220,225 ^e ±3,93	63,037 ^a ±1,04	311,683 ^e ±0,89	14,282 ^a ±1,39
ST+G	201,627 ^d ±0,81	76,731 ^b ±5,71	248,871 ^d ±2,78	21,167 ^{a,b} ±5,07

(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; K – karaja; G – guar)

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-e) su statistički značajno različite ($P < 0,05$).

Tablica 11 Utjecaj dodatka različitih šećera na boju pasta od maline

Uzorak	L	a*	b*	ΔE	chroma
polazna kaša maline	31,23 ^c ±0,04	19,39 ^c ±0,04	6,69 ^b ±0,07		20,51 ^d ±0,05
pasta bez dodataka	27,86 ^a ±0,12	10,64 ^{a,b} ±0,45	2,98 ^a ±0,18		11,05 ^b ±0,07
S	27,93 ^{a,b} ±0,18	10,35 ^a ±0,35	2,93 ^a ±0,16	0,31 ^a ±0,11	10,76 ^a ±0,07
SF	27,97 ^{a,b} ±0,15	10,65 ^{a,b} ±0,40	3,03 ^a ±0,16	0,12 ^a ±0,08	11,07 ^b ±0,15
ST	28,22 ^b ±0,16	11,34 ^b ±0,76	3,16 ^a ±0,28	0,81 ^b ±0,19	11,77 ^c ±0,12

(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza)

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-e) su statistički značajno različite (P < 0,05).

Tablica 12 Utjecaj dodatka različitih šećera i modificiranih škrobova na boju pasta od maline

Uzorak	L	a*	b*	ΔE	chroma
S +HŠP	27,98 ^a ±0,18	10,60 ^a ±0,80	3,06 ^{a,b} ±0,32	0,15 ^a ±0,11	11,03 ^a ±0,03
S+ HPDŠF	28,07 ^a ±0,11	10,86 ^a ±0,31	3,04 ^a ±0,14	0,31 ^a ±0,06	11,28 ^b ±0,14
SF+ HŠP	28,29 ^b ±0,07	11,21 ^{a,b} ±0,29	3,27 ^{a,b} ±0,16	0,77 ^b ±0,11	11,68 ^c ±0,05
SF+HPDŠF	28,32 ^b ±0,13	11,71 ^{b,c} ±0,32	3,37 ^{b,c} ±0,13	1,23 ^c ±0,07	12,19 ^d ±0,11
ST+HŠP	28,67 ^c ±0,12	12,97 ^d ±0,43	3,90 ^d ±0,17	2,63 ^e ±0,05	13,54 ^f ±0,03
ST+ HPDŠF	28,71 ^c ±0,24	12,44 ^{c,d} ±0,73	3,76 ^{c,d} ±0,39	2,14 ^d ±0,14	12,99 ^e ±0,05

(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; HŠP – hidroksipropilirani škrob tapioke; HPDŠF – hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza)

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite (P < 0,05).

Tablica 13 Utjecaj dodatka različitih šećera i hidrokoloida na boju pasta od maline

Uzorak	L	a*	b*	ΔE	chroma
S+K	28,10 ^a ±0,09	10,82 ^a ±0,35	3,04 ^a ±0,19	0,31 ^a ±0,04	11,24 ^a ±0,15
S+G	28,12 ^{a,b} ±0,21	11,73 ^b ±0,61	3,34 ^{a,b} ±0,28	1,18 ^c ±0,07	12,19 ^b ±0,07
SF+K	28,44 ^b ±0,18	10,39 ^a ±0,29	3,43 ^b ±0,12	0,78 ^b ±0,04	10,94 ^a ±0,11
SF+G	28,44 ^b ±0,13	11,76 ^b ±0,38	3,50 ^b ±0,16	1,36 ^d ±0,08	12,44 ^c ±0,08
ST+K	29,42 ^c ±0,22	11,93 ^b ±0,57	3,53 ^b ±0,30	2,09 ^e ±0,06	12,69 ^c ±0,11
ST+G	29,52 ^c ±0,09	15,09 ^c ±0,20	4,94 ^c ±0,13	5,14 ^f ±0,14	15,88 ^d ±0,08

(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; K – karaja; G – guar)

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite ($P < 0,05$).

Tablica 14 Utjecaj dodataka različitih šećera (pojedinačno i u smjesama) na promjenu koncentracije antocijana, degradacije antocijana, koncentracije polifenola, i antioksidativne aktivnosti

Uzorak	c(antocijana) (mg/100g)	degradacija antocijana (%)	c(polifenola) (mg/g)	antioksidativna aktivnost (%)
polazna kaša maline	98,09 ^e ±1,64	8,10 ^a ±0,09		
pasta bez dodataka	38,21 ^a ±1,35	21,64 ^d ±0,59	1,54 ^a ±1,08	87,76 ^a ±0,91
S	45,65 ^b ±1,47	19,57 ^c ±0,35	2,71 ^b ±0,17	87,87 ^a ±0,73
SF	51,25 ^c ±1,29	18,69 ^c ±0,74	2,71 ^b ±0,44	88,64 ^b ±0,03
ST	66,49 ^d ±1,61	13,63 ^b ±1,54	3,18 ^c ±0,29	89,58 ^c ±0,29

(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza)

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-e) su statistički značajno različite (P < 0,05).

Tablica 15 Utjecaj dodataka različitih šećera i modificiranih škrobova na promjenu koncentracije antocijana, degradacije antocijana, koncentracije polifenola, i antioksidativne aktivnosti

Uzorak	c(antocijana) (mg/100g)	degradacija antocijana (%)	c(polifenola) (mg/g)	antioksidativna aktivnost (%)
S +HŠP	52,75 ^a ±0,86	15,73 ^c ±0,27	2,81 ^a ±0,21	88,11 ^a ±1,02
S+ HPDŠF	60,89 ^b ±1,71	15,69 ^c ±0,71	3,01 ^b ±0,02	88,85 ^b ±0,24
SF+ HŠP	73,19 ^c ±1,21	13,32 ^b ±0,31	3,24 ^c ±0,19	89,42 ^c ±0,95
SF+HPDŠF	74,30 ^c ±1,75	12,43 ^{a,b} ±1,72	3,31 ^d ±0,07	90,39 ^d ±1,27
ST+HŠP	81,01 ^d ±1,29	12,00 ^{a,b} ±1,48	3,49 ^e ±0,21	91,04 ^e ±0,52
ST+ HPDŠF	85,41 ^e ±1,69	11,25 ^a ±0,97	4,05 ^f ±0,48	92,12 ^f ±0,72

(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; HŠP – hidroksipropilirani škrob tapioke; HPDŠF – hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza)

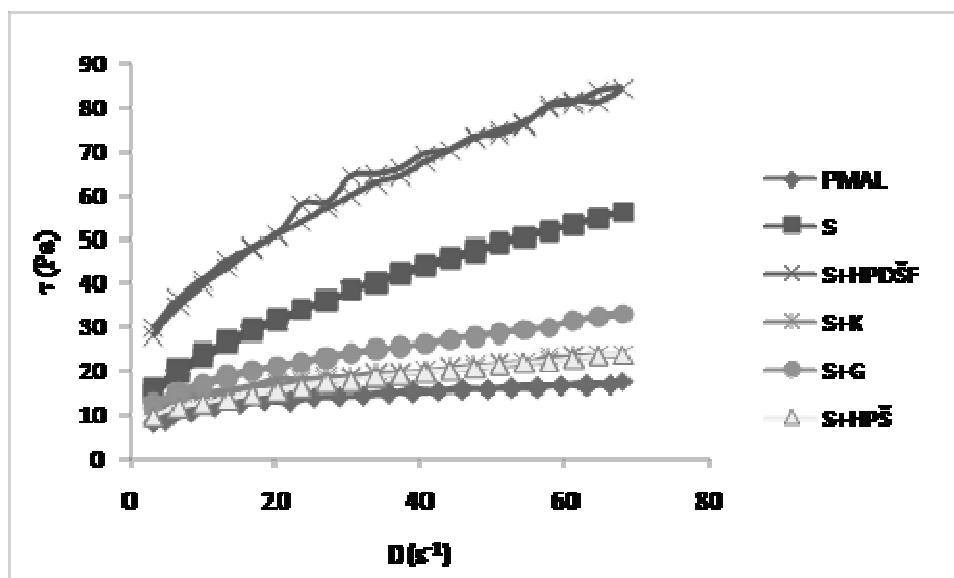
Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite (P < 0,05).

Tablica 16 Utjecaj dodataka različitih šećera i hidrokoloida na promjenu koncentracije antocijana, degradacije antocijana, koncentracije polifenola, i antioksidativne aktivnosti

Uzorak	c(antocijana) (mg/100g)	degradacija antocijana (%)	c(polifenola) (mg/g)	antioksidativna aktivnost (%)
S+K	61,63 ^a ±0,93	15,02 ^d ±0,66	3,13 ^a ±0,06	89,26 ^a ±0,87
S+G	65,76 ^b ±1,41	14,28 ^c ±0,04	3,15 ^b ±0,82	89,17 ^a ±0,67
SF+K	76,87 ^c ±1,21	12,39 ^b ±0,97	3,39 ^c ±0,24	90,94 ^b ±0,72
SF+G	77,55 ^c ±1,71	12,16 ^b ±0,21	3,49 ^d ±0,03	90,96 ^c ±0,29
ST+K	95,61 ^d ±1,78	11,89 ^b ±0,49	3,73 ^e ±0,47	91,51 ^d ±0,72
ST+G	98,73 ^e ±0,99	10,26 ^a ±0,17	4,11 ^f ±0,24	92,20 ^e ±1,12

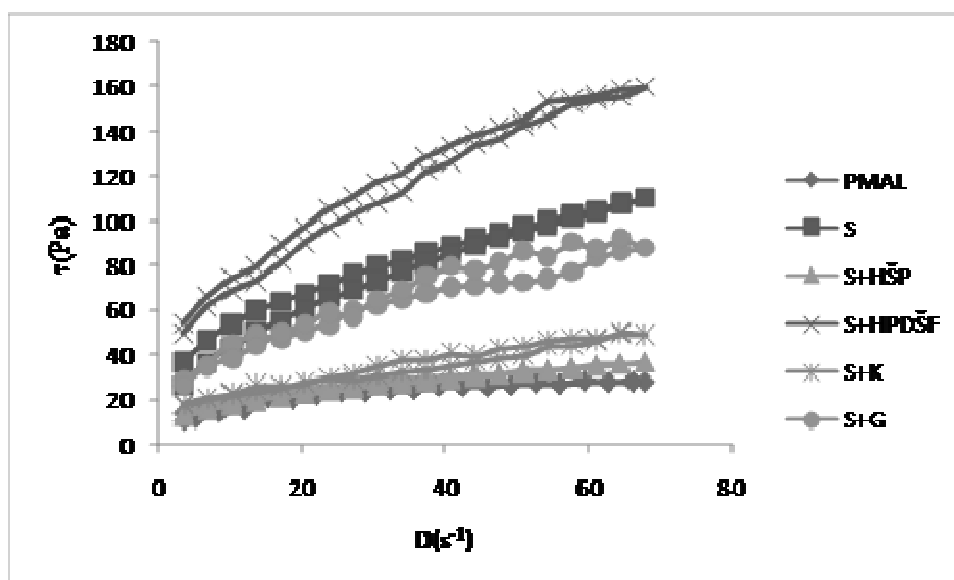
(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; K – karaja; G – guar)

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite (P < 0,05).



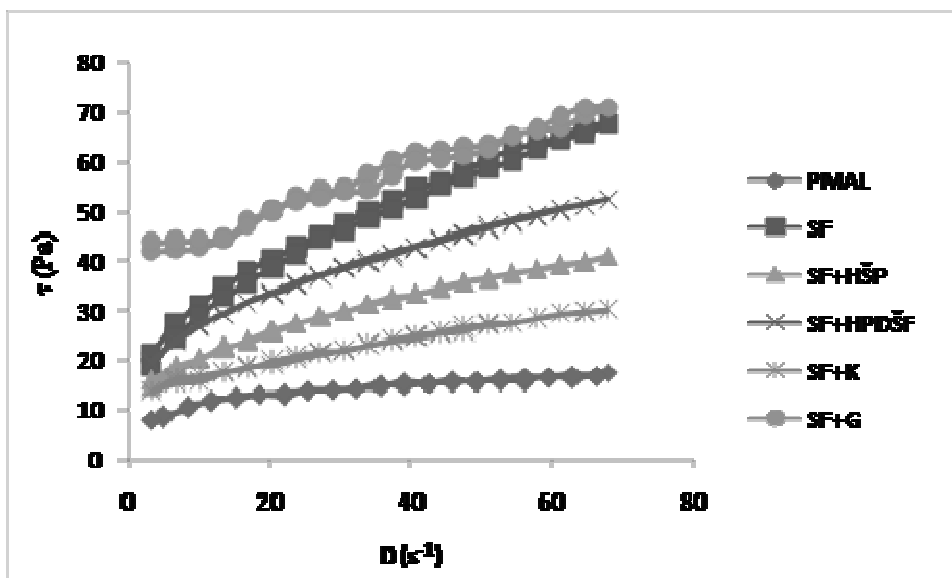
Slika 39 Utjecaj dodatka šećera S, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G na reološka svojstva pasta maline pri 20 °C

PM-pasterizirana kaša maline, S-saharoza, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar



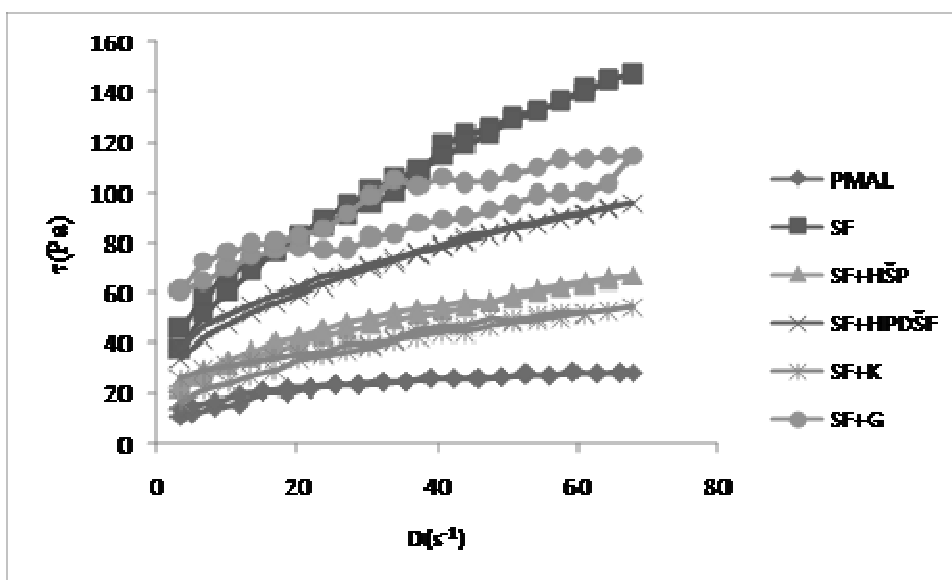
Slika 40 Utjecaj dodatka šećera S, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G na reološka svojstva pasta maline pri 0 °C

PM-pasterizirana kaša maline, S-saharoza, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar



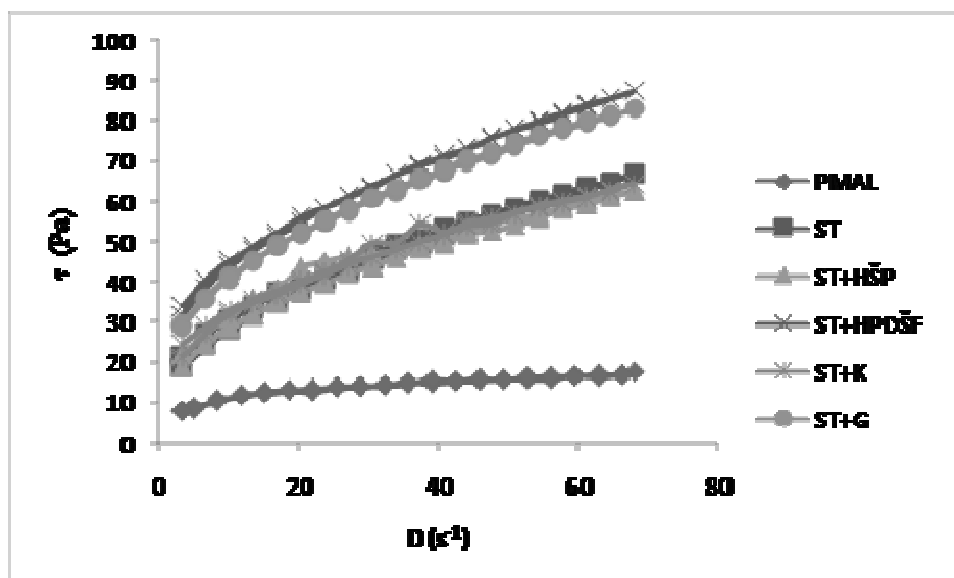
Slika 41 Utjecaj dodatka šećera SF, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G na reološka svojstva pasta maline pri 20 °C

PM-pasterizirana kaša maline, SF-saharoza i fruktoza, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar



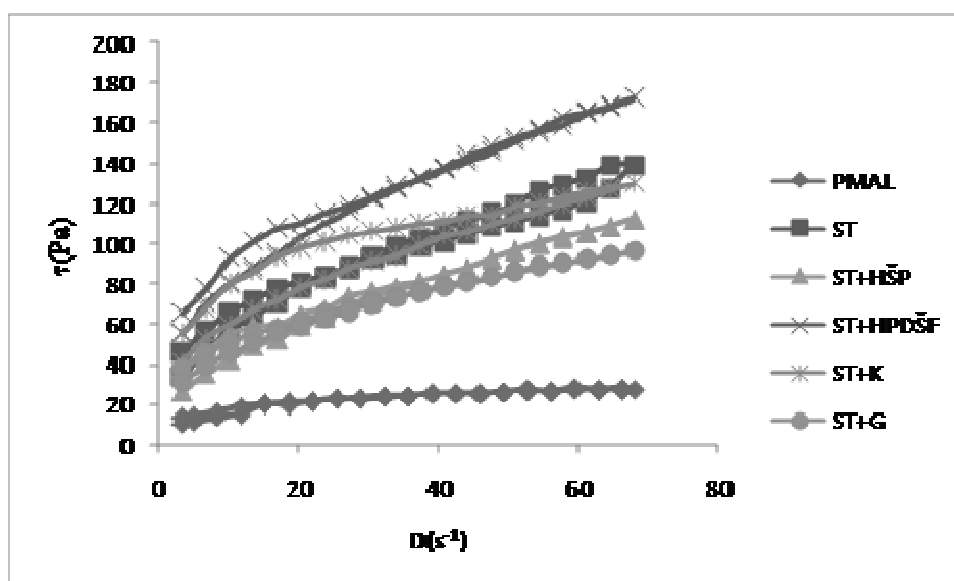
Slika 42 Utjecaj dodatka šećera SF, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G na reološka svojstva pasta maline pri 0 °C

PM-pasterizirana kaša maline, SF-saharoza i fruktoza, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar



Slika 43 Utjecaj dodatka šećera ST, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G na reološka svojstva pasta maline pri 20 °C

PM-pasterizirana kaša maline, ST-saharozna i trehaloza, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar



Slika 44 Utjecaj dodatka šećera ST, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G na reološka svojstva pasta maline pri 0 °C

PM-pasterizirana kaša maline, ST-saharozna i trehaloza, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar

Tablica 17 Reološki parametri pasta od maline sa dodatkom šećera S, SF, ST, modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF te hidrokoloida K i G pri 0 °C

Uzorak	n	k [Pas ⁿ]	μ (pri 100 s ⁻¹)[Pas]	R ²
PMAL	0,307 ^a ±0,02	7,898 ^a ±0,45	0,325 ^a ±0,01	0,908
S	0,441 ^c ±0,07	16,802 ^b ±5,29	1,246 ^b ±0,02	0,998
SF	0,424 ^c ±0,03	23,921 ^b ±2,27	1,677 ^c ±0,04	0,992
ST	0,366 ^b ±0,03	25,503 ^b ±4,09	1,363 ^d ±0,04	0,994
PMAL	0,307 ^a ±0,02	7,898 ^a ±0,45	0,325 ^a ±0,01	0,908
S+HŠP	0,339 ^{a,b} ±0,04	8,642 ^a ±0,85	0,412 ^b ±0,03	0,994
S+HPDŠF	0,407 ^c ±0,03	28,702 ^{d,e} ±4,04	1,857 ^e ±0,03	0,988
SF+HŠP	0,387 ^{b,c} ±0,04	12,914 ^b ±1,76	0,767 ^c ±0,11	0,995
SF+HPDŠF	0,329 ^a ±0,02	22,538 ^{c,d} ±2,55	1,021 ^d ±0,02	0,993
ST+HŠP	0,380 ^{b,c} ±0,03	19,267 ^c ±3,76	1,098 ^d ±0,09	0,991
ST+HPDŠF	0,332 ^a ±0,02	37,254 ^e ±5,88	1,711 ^e ±0,15	0,989
PMAL	0,307 ^c ±0,02	7,898 ^a ±0,45	0,325 ^a ±0,01	0,908
S+K	0,317 ^{b,c,d} ±0,05	13,151 ^b ±3,72	0,554 ^b ±0,05	0,934
S+G	0,374 ^{c,d} ±0,03	17,294 ^{b,c} ±2,09	0,962 ^{c,e} ±0,02	0,982
SF+K	0,259 ^b ±0,02	17,595 ^{b,c} ±1,37	0,581 ^b ±0,01	0,972
SF+G	0,175 ^a ±0,01	46,793 ^e ±1,34	1,301 ^{e,f} ±0,41	0,897
ST+K	0,323 ^{b,c,d} ±0,05	32,661 ^d ±8,38	1,415 ^f ±0,03	0,993
ST+G	0,351 ^d ±0,03	21,176 ^{c,d} ±3,19	1,057 ^d ±0,01	0,995

„Power-law“ parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije, μ, prividna viskoznost; R², koeficijent determinacije.

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite (P < 0,05).

Tablica 18 Reološki parametri pasta od maline sa dodatkom šećera S, SF, ST, modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF te hidrokoloida K i G pri 10 °C

Uzorak	n	k [Pas ⁿ]	μ (pri 100 s ⁻¹)[Pas]	R ²
PMAL	0,266 ^a ±0,03	6,178 ^a ±0,34	0,211 ^a ±0,03	0,952
S	0,444 ^c ±0,01	11,202 ^b ±0,25	0,868 ^b ±0,02	0,998
SF	0,391 ^b ±0,02	17,125 ^c ±1,27	1,034 ^d ±0,03	0,997
ST	0,406 ^b ±0,01	15,329 ^c ±0,82	0,995 ^c ±0,01	0,997
PMAL	0,266 ^a ±0,03	6,178 ^a ±0,34	0,211 ^a ±0,03	0,952
S+HŠP	0,343 ^b ±0,02	6,573 ^a ±0,30	0,319 ^b ±0,02	0,991
S+HPDŠF	0,401 ^c ±0,01	21,491 ^c ±1,93	1,358 ^f ±0,04	0,986
SF+HŠP	0,349 ^b ±0,02	11,637 ^b ±0,28	0,583 ^d ±0,05	0,987
SF+HPDŠF	0,321 ^b ±0,02	18,038 ^c ±1,93	0,788 ^e ±0,02	0,991
ST+HŠP	0,339 ^b ±0,01	19,564 ^c ±2,24	0,438 ^c ±0,08	0,994
ST+HPDŠF	0,336 ^b ±0,03	29,28 ^d ±0,63	0,814 ^e ±0,16	0,991
PMAL	0,266 ^b ±0,01	6,178 ^a ±0,34	0,211 ^a ±0,03	0,952
S+K	0,299 ^c ±0,01	9,132 ^b ±0,49	0,362 ^b ±0,03	0,972
S+G	0,251 ^d ±0,02	10,248 ^d ±1,01	0,417 ^d ±0,01	0,988
SF+K	0,248 ^b ±0,02	11,683 ^c ±1,07	0,438 ^c ±0,01	0,964
SF+G	0,144 ^a ±0,01	41,881 ^f ±1,13	0,814 ^d ±0,01	0,927
ST+K	0,334 ^d ±0,02	20,42 ^e ±2,38	0,945 ^e ±0,03	0,992
ST+G	0,339 ^d ±0,08	19,841 ^e ±0,97	0,942 ^e ±0,01	0,993

„Power-law“ parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije, μ, prividna viskoznost; R², koeficijent determinacije.

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite (P < 0,05).

Tablica 19 Reološki parametri pasta od maline sa dodatkom šećera S, SF, ST, modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF te hidrokoloida K i G pri 20 °C

Uzorak	n	k [Pas ⁿ]	μ (pri 100 s ⁻¹)[Pas]	R ²
PMAL	0,266 ^a ±0,03	6,178 ^a ±0,34	0,211 ^a ±0,03	0,952
S	0,432 ^c ±0,01	8,829 ^b ±0,16	0,646 ^b ±0,01	0,997
SF	0,394 ^b ±0,01	12,402 ^c ±0,48	0,761 ^d ±0,01	0,995
ST	0,396 ^b ±0,02	12,140 ^c ±0,84	0,749 ^c ±0,01	0,995
PMAL	0,266 ^a ±0,03	6,178 ^b ±0,34	0,211 ^a ±0,03	0,952
S+HŠP	0,326 ^b ±0,02	5,740 ^a ±0,19	0,458 ^{a,b} ±0,33	0,987
S+HPDŠF	0,372 ^c ±0,01	17,183 ^e ±0,21	0,954 ^e ±0,01	0,989
SF+HŠP	0,327 ^b ±0,01	10,212 ^c ±0,68	0,460 ^b ±0,03	0,984
SF+HPDŠF	0,318 ^b ±0,01	13,474 ^d ±0,71	0,581 ^c ±0,01	0,993
ST+HŠP	0,363 ^c ±0,02	13,131 ^d ±1,05	0,698 ^d ±0,01	0,994
ST+HPDŠF	0,329 ^b ±0,01	20,613 ^f ±1,12	0,940 ^e ±0,01	0,990
PMAL	0,266 ^{b,c} ±0,03	6,178 ^a ±0,34	0,211 ^a ±0,03	0,952
S+K	0,277 ^{b,c} ±0,02	7,722 ^b ±0,44	0,276 ^b ±0,02	0,982
S+G	0,301 ^c ±0,01	8,767 ^c ±0,48	0,351 ^d ±0,01	0,992
SF+K	0,248 ^b ±0,02	10,357 ^d ±1,14	0,323 ^c ±0,01	0,979
SF+G	0,192 ^a ±0,01	29,638 ^f ±0,66	0,716 ^e ±0,01	0,909
ST+K	0,341 ^d ±0,01	14,712 ^e ±0,56	0,707 ^e ±0,01	0,991
ST+G	0,340 ^d ±0,01	16,439 ^e ±2,23	0,787 ^f ±0,12	0,994

„Power-law“ parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije, μ, prividna viskoznost; R², koeficijent determinacije.

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite (P < 0,05).

Tablica 20 Reološki parametri pasta od maline sa dodatkom šećera S, SF, ST, modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF te hidrokoloida K i G pri 30 °C

Uzorak	n	k [Pas ⁿ]	μ (pri 100 s ⁻¹)[Pas]	R ²
PMAL	0,266 ^a ±0,03	6,178 ^a ±0,34	0,211 ^a ±0,03	0,952
S	0,411 ^c ±0,01	7,416 ^b ±0,12	0,493 ^b ±0,01	0,995
SF	0,380 ^b ±0,02	10,006 ^c ±0,27	0,576 ^c ±0,01	0,995
ST	0,379 ^b ±0,01	10,272 ^c ±0,72	0,588 ^c ±0,01	0,992
PMAL	0,266 ^a ±0,03	6,178 ^a ±0,34	0,211 ^a ±0,03	0,952
S+HŠP	0,294 ^{a,b} ±0,03	5,444 ^a ±0,52	0,21 ^a ±0,01	0,991
S+HPDŠF	0,355 ^d ±0,02	14,435 ^c ±0,17	0,742 ^e ±0,02	0,995
SF+HŠP	0,293 ^a ±0,01	9,678 ^b ±0,90	0,372 ^b ±0,02	0,985
SF+HPDŠF	0,318 ^{b,c} ±0,01	10,445 ^b ±0,58	0,451 ^c ±0,01	0,993
ST+HŠP	0,364 ^d ±0,02	10,268 ^b ±0,89	0,548 ^d ±0,01	0,993
ST+HPDŠF	0,326 ^c ±0,01	16,244 ^c ±0,72	0,727 ^e ±0,01	0,991
PMAL	0,266 ^{b,c} ±0,03	6,178 ^b ±0,34	0,211 ^a ±0,03	0,952
S+K	0,302 ^c ±0,01	5,381 ^a ±0,11	0,216 ^a ±0,09	0,982
S+G	0,29 ^{b,c,d} ±0,07	7,477 ^c ±0,35	0,292 ^b ±0,02	0,993
SF+K	0,264 ^b ±0,04	9,109 ^d ±0,24	0,308 ^c ±0,01	0,972
SF+G	0,198 ^a ±0,09	20,985 ^f ±0,59	0,523 ^d ±0,01	0,913
ST+K	0,316 ^d ±0,08	12,803 ^e ±0,49	0,549 ^e ±0,09	40,986
ST+G	0,309 ^d ±0,03	13,169 ^e ±2,28	0,542 ^{d,e} ±0,02	0,997

„Power-law“ parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije, μ, prividna viskoznost; R², koeficijent determinacije.

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite (P < 0,05).

Tablica 21 Reološki parametri pasta od maline sa dodatkom šećera S, SF, ST, modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF te hidrokoloida K i G pri 40 °C

Uzorak	n	k [Pas ⁿ]	μ (pri 100 s ⁻¹)[Pas]	R ²
PMAL	0,401 ^c ±0,01	1,971 ^a ±0,12	0,125 ^a ±0,01	0,919
S	0,378 ^b ±0,01	6,619 ^b ±0,18	0,378 ^b ±0,01	0,993
SF	0,351 ^a ±0,02	8,666 ^c ±0,24	0,436 ^c ±0,01	0,989
ST	0,341 ^a ±0,01	9,278 ^c ±0,40	0,445 ^c ±0,03	0,987
PMAL	0,401 ^e ±0,01	1,971 ^a ±0,16	0,125 ^a ±0,01	0,919
S+HŠP	0,292 ^b ±0,02	4,672 ^b ±0,29	0,179 ^b ±0,01	0,996
S+HPDŠF	0,351 ^d ±0,01	11,354 ^e ±0,37	0,571 ^f ±0,01	0,995
SF+HŠP	0,257 ^a ±0,01	9,904 ^d ±0,68	0,324 ^c ±0,02	0,984
SF+HPDŠF	0,326 ^c ±0,02	8,032 ^c ±0,35	0,361 ^d ±0,01	0,996
ST+HŠP	0,356 ^d ±0,01	8,515 ^c ±0,46	0,437 ^e ±0,02	0,988
ST+HPDŠF	0,324 ^c ±0,04	13,058 ^f ±0,37	0,579 ^f ±0,01	0,993
PMAL	0,401 ^d ±0,01	1,971 ^a ±0,16	0,125 ^a ±0,01	0,919
S+K	0,327 ^c ±0,02	3,878 ^b ±0,33	0,175 ^b ±0,01	0,992
S+G	0,275 ^b ±0,01	6,679 ^c ±0,31	0,237 ^c ±0,03	0,983
SF+K	0,243 ^a ±0,02	8,483 ^d ±0,56	0,259 ^c ±0,01	0,951
SF+G	0,231 ^a ±0,01	16,405 ^f ±0,49	0,475 ^e ±0,01	0,943
ST+K	0,288 ^b ±0,01	11,505 ^e ±0,49	0,433 ^d ±0,02	0,978
ST+G	0,329 ^c ±0,02	9,214 ^d ±0,48	0,419 ^d ±0,01	0,994

„Power-law“ parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije, μ, prividna viskoznost; R², koeficijent determinacije.

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite (P < 0,05).

Tablica 22 Utjecaj dodatka različitih šećera na temperature zamrzavanja (T_0 i T_p) i promjenu entalpije zamrzavanja pasta maline

<i>Uzorak</i>	T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (J/s)
PMAL	$-7.34^c \pm 0.15$	$-7.59^c \pm 1.31$	$231.37^b \pm 0.66$
S	$-18.20^b \pm 0.43$	$-17.43^b \pm 0.88$	$196.36^c \pm 1.27$
SF	$-19.28^{a,b} \pm 1.79$	$-19.11^{a,b} \pm 1.30$	$118.06^a \pm 0.84$
ST	$-20.19^a \pm 0.65$	$-19.17^a \pm 0.38$	$120.95^a \pm 0.93$

PMAL, pasterizirana kaša maline; S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; T_0 – početna temperatura zamrzavanja; T_p – temperatura vrha krivulje; ΔH – promjena entalpije zamrzavanja. Vrijednosti u istom stupcu sa različitim eksponentom (a-c) su značajno različite ($P < 0.05$).

Tablica 23 Utjecaj dodatka različitih šećera na temperature odmrzavanja (T_0 i T_p) i promjenu entalpije odmrzavanja pasta maline

<i>Uzorak</i>	T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (J/s)
PMAL	$-2.79^c \pm 0.21$	$3.79^b \pm 0.80$	$247.72^c \pm 0.36$
S	$-10.44^b \pm 0.09$	$-2.79^a \pm 0.48$	$120.24^b \pm 1.14$
SF	$-10.82^a \pm 0.16$	$-3.02^a \pm 0.19$	$117.25^a \pm 0.70$
ST	$-10.69^{a,b} \pm 0.64$	$-2.97^a \pm 0.15$	$117.70^a \pm 0.98$

PMAL, pasterizirana kaša maline; S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; T_0 – početna temperatura odmrzavanja; T_p – temperatura vrha krivulje; ΔH – promjena entalpije odmrzavanja. Vrijednosti u istom stupcu sa različitim eksponentom (a-c) su značajno različite ($P < 0.05$).

Tablica 24 Utjecaj dodatka različitih šećera i modificiranih škrobova na temperature zamrzavanja (T_0 i T_p) i promjenu entalpije zamrzavanja pasta maline

<i>Uzorak</i>	T_0 (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/s)
S +HŠP	-19.04 ^{a,b} ±0.99	-18.01 ^{b,c} ±0.34	124.32 ^c ±0.59
S+HPDŠF	-19.61 ^a ±0.48	-18.15 ^b ±1.08	114.85 ^b ±0.91
SF+ HŠP	-19.83 ^a ±0.61	-19.89 ^a ±0.25	117.99 ^b ±0.94
SF+ HPDŠF	-20.19 ^a ±0.73	-19.93 ^a ±0.49	108.17 ^a ±1.15
ST+ HŠP	-18.03 ^b ±0.51	-17.06 ^{c,d} ±0.34	125.99 ^c ±1.85
ST+ HPDŠF	-19.04 ^{a,b} ±0.78	-17.58 ^{b,d} ±0.19	125.43 ^c ±1.18

S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; HŠP, hidroksipropilirani škrob tapioke; HPDŠF, hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza; T_0 – početna temperatura zamrzavanja; T_p – temperatura vrha krivulje.; ΔH –promjena entalpije zamrzavanja. Vrijednosti u istom stupcu sa različitim eksponentom (a-d) su značajno različite ($P < 0.05$).

Tablica 25 Utjecaj dodatka različitih šećera i modificiranih škrobova na temperature odmrzavanja (T_0 i T_p) i promjenu entalpije odmrzavanja pasta maline

<i>Uzorak</i>	T_0 (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/s)
S+HŠP	-10.69 ^a ±0.14	-3.14 ^{a,b} ±0.43	123.36 ^c ±1.04
S+HPDŠF	-9.63 ^b ±0.48	-2.43 ^{b,c} ±0.52	106.39 ^a ±0.36
SF+ HŠP	-10.97 ^a ±0.09	-2.74 ^b ±0.11	116.46 ^b ±1.13
SF+ HPDŠF	-11.09 ^a ±0.52	-3.44 ^a ±0.45	102.65 ^a ±1.75
ST+ HŠP	-8.76 ^c ±0.11	-1.67 ^d ±0.06	127.69 ^d ±1.12
ST+ HPDŠF	-10.28 ^{a,b} ±0.58	-2.22 ^c ±0.19	121.71 ^c ±1.52

S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; HŠP, hidroksipropilirani škrob tapioke; HPDŠF, hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza; T_0 – početna temperatura odmrzavanja; T_p – temperatura vrha krivulje.; ΔH –promjena entalpije odmrzavanja. Vrijednosti u istom stupcu sa različitim eksponentom (a-e) su značajno različite ($P < 0.05$).

Tablica 26 Utjecaj dodatka različitih šećera i hidrokoloida na temperature zamrzavanja (T_0 i T_p) i promjenu entalpije zamrzavanja pasta maline

Uzorak	T_0 (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/s)
S+K	-18.12 ^a ±0.75	-16.26 ^c ±0.70	122.49 ^c ±0.36
S+G	-18.32 ^{a,b} ±1.55	-16.89 ^{b,c} ±1.36	129.20 ^d ±0.46
SF+K	-20.31 ^a ±1.74	-21.25 ^a ±1.09	101.76 ^a ±1.59
SF+G	-19.18 ^a ±1.28	-18.29 ^b ±0.28	120.83 ^b ±1.05
ST+K	-17.08 ^{b,c} ±0.18	-15.72 ^c ±1.31	129.20 ^{d,e} ±1.09
ST+G	-16.92 ^c ±0.93	-15.61 ^c ±0.25	130.85 ^e ±0.91

S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; K, karaja; G, guar; T_0 – početna temperatura zamrzavanja; T_p – temperatura vrha krivulje.;

ΔH –promjena entalpije zamrzavanja. Vrijednosti u istom stupcu sa različitim eksponentom (a-e) su značajno različite ($P < 0.05$).

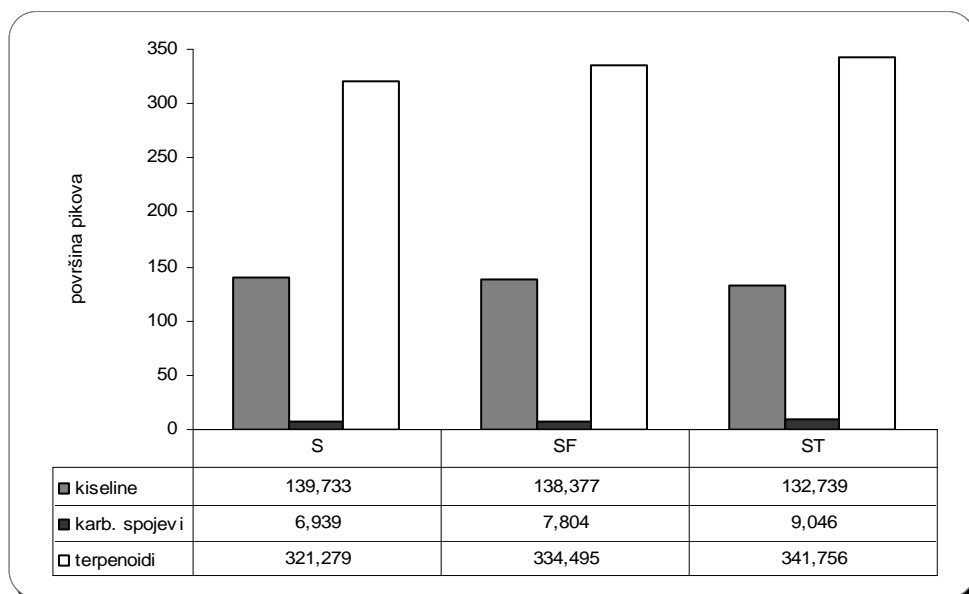
Tablica 27 Utjecaj dodatka različitih šećera i hidrokoloida na temperature odmrzavanja (T_0 i T_p) i promjenu entalpije odmrzavanja pasta maline

Uzorak	T_0 (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/s)
S+K	-10.14 ^a ±0.69	-1.99 ^b ±0.04	126.07 ^d ±1.25
S+G	-9.33 ^b ±0.09	-2.09 ^b ±0.24	120.79 ^c ±0.64
SF+K	-10.40 ^a ±0.20	-3.02 ^a ±0.23	100.36 ^a ±1.15
SF+G	-10.39 ^a ±0.46	-2.17 ^b ±0.36	113.52 ^b ±0.99
ST+K	-8.91 ^c ±0.24	-1.93 ^b ±0.04	126.95 ^d ±0.67
ST+G	-9.34 ^{b,c} ±0.52	-1.85 ^b ±0.13	128.84 ^e ±0.66

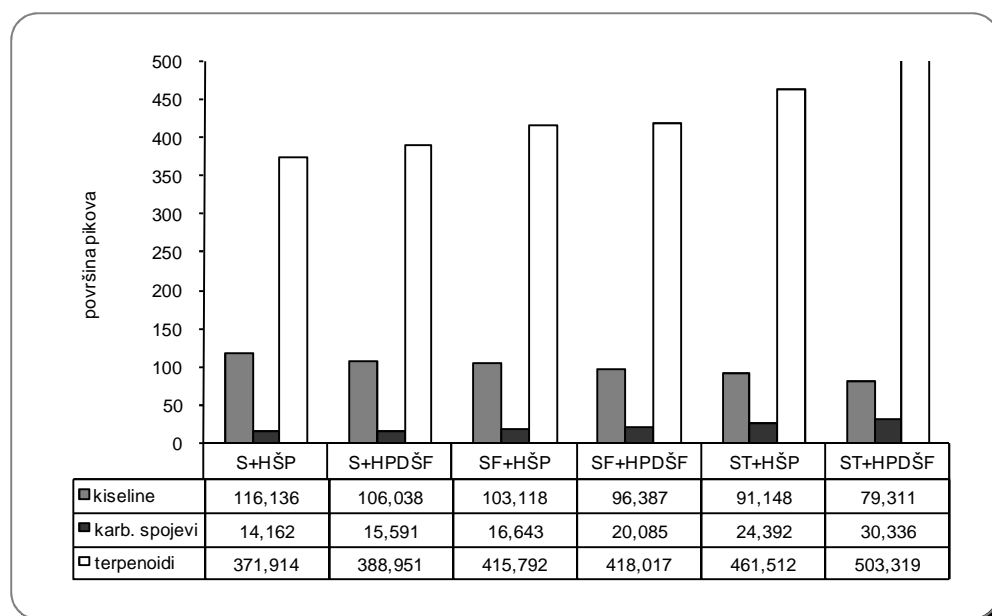
S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; K, karaja; G, guar; T_0 – početna temperatura odmrzavanja; T_p – temperatura vrha krivulje.;

ΔH –promjena entalpije odmrzavanja. Vrijednosti u istom stupcu sa različitim eksponentom (a-d) su značajno različite ($P < 0.05$).

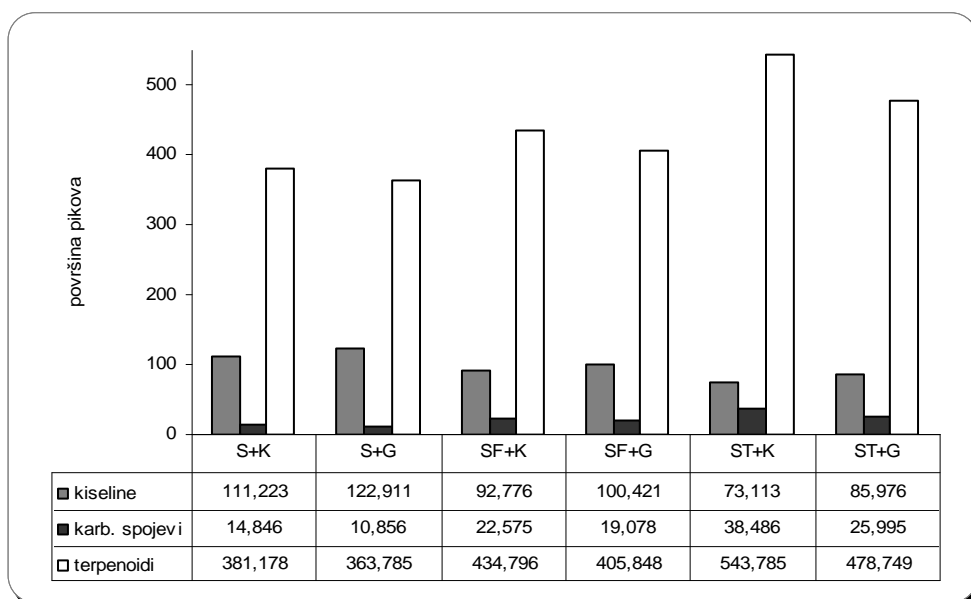
4.2. Rezultati nakon skladištenja



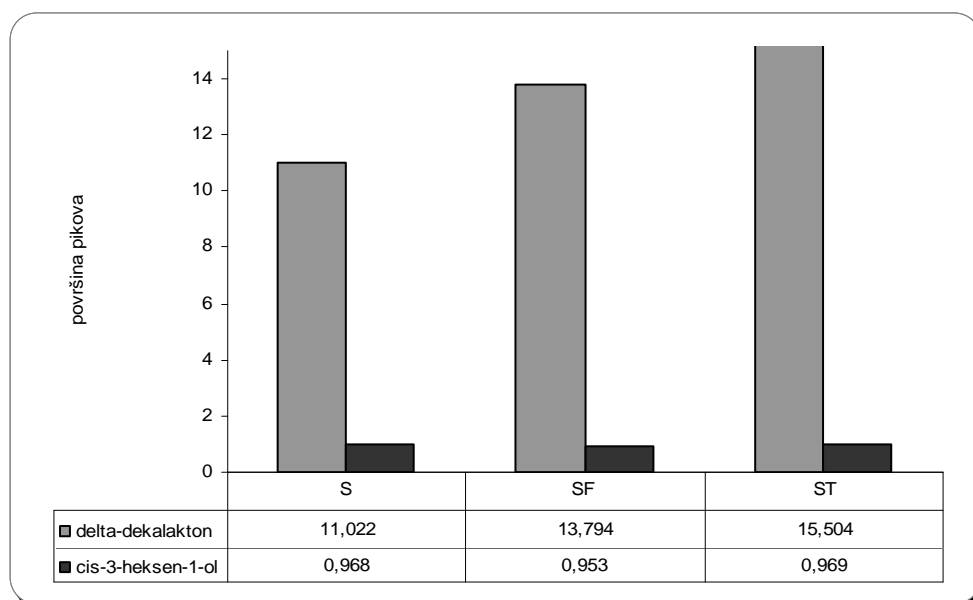
Slika 45 Utjecaj skladištenja (8 mjeseci) na zadržavanje kiselina, karbonilnih spojeva i terpenoida u pastama maline sa dodatkom šećera S, SF i ST



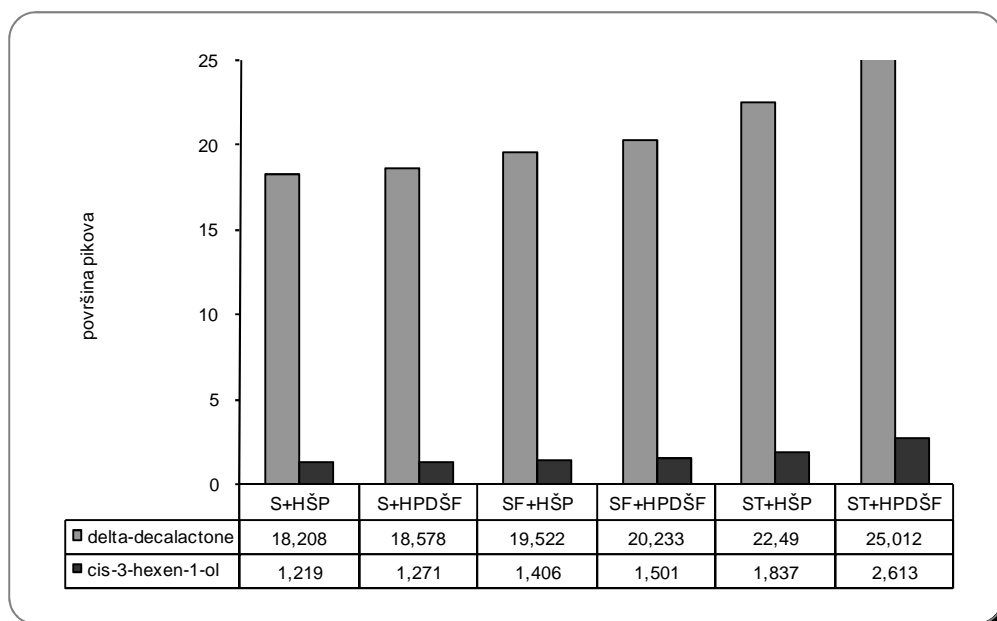
Slika 46 Utjecaj skladištenja (8 mjeseci) na zadržavanje kiselina, karbonilnih spojeva i terpenoida u pastama maline sa dodatkom šećera S, SF, ST i modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF



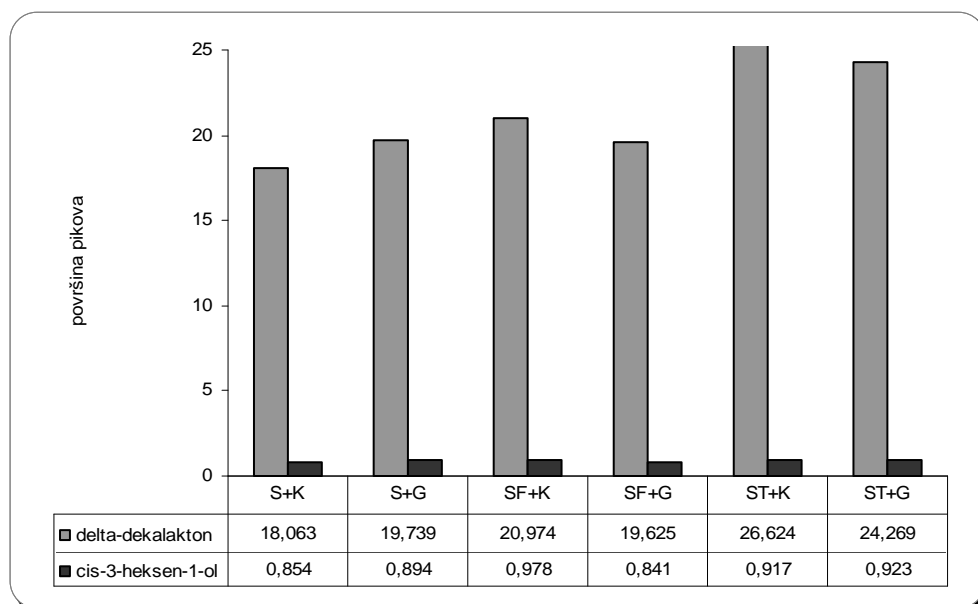
Slika 47 Utjecaj skladištenja (8 mjeseci) na zadržavanje kiselina, karbonilnih spojeva i terpenoida u pastama maline sa dodatkom šećera S, SF, ST i hidrokoloida K i G



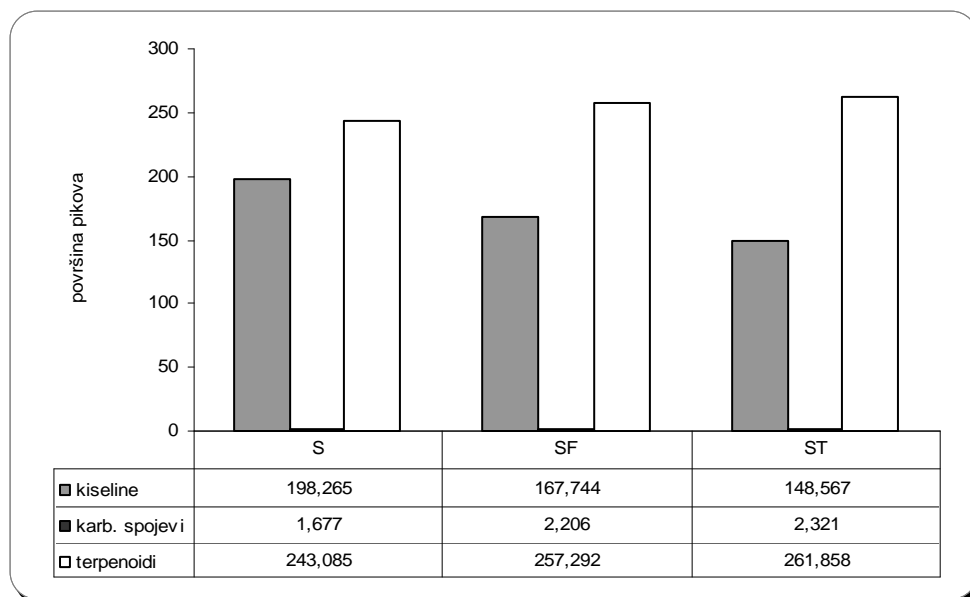
Slika 48 Utjecaj skladištenja (8 mjeseci) na zadržavanje delta-dekalaktona i cis-3-heksen-1-ola u pastama maline sa dodatkom šećera S, SF i ST



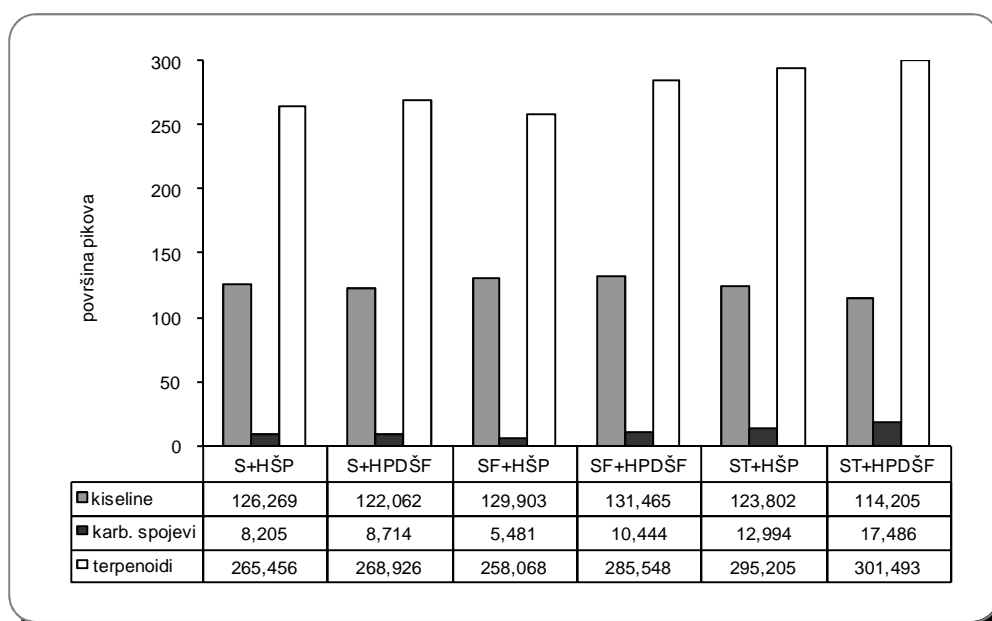
Slika 49 Utjecaj skladištenja (8 mjeseci) na zadržavanje delta-dekalaktona i cis-3-heksen-1-ola u pastama maline sa dodatkom šećera S, SF, ST i modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF



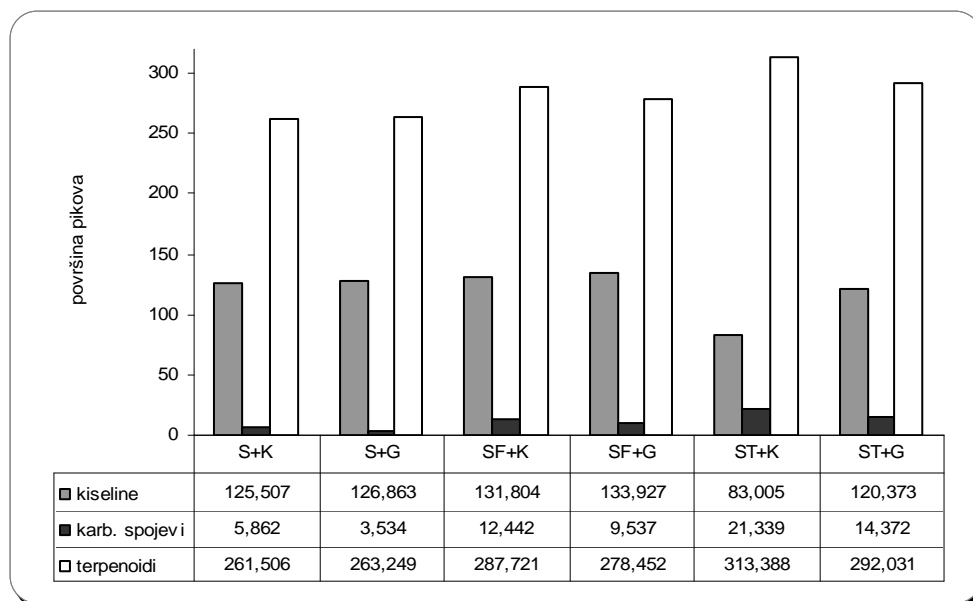
Slika 50 Utjecaj skladištenja (8 mjeseci) na zadržavanje delta-dekalaktona i cis-3-heksen-1-ola u pastama maline sa dodatkom šećera S, SF, ST i hidrokoloida K i G



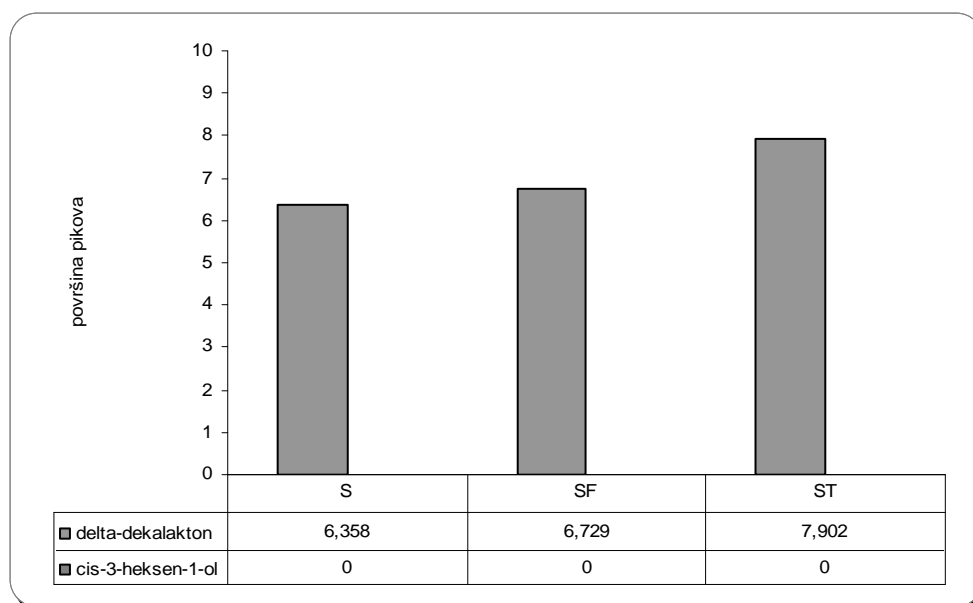
Slika 51 Utjecaj skladištenja (16 mjeseci) na zadržavanje kiselina, karbonilnih spojeva i terpenoida u pastama maline sa dodatkom šećera S, SF i ST



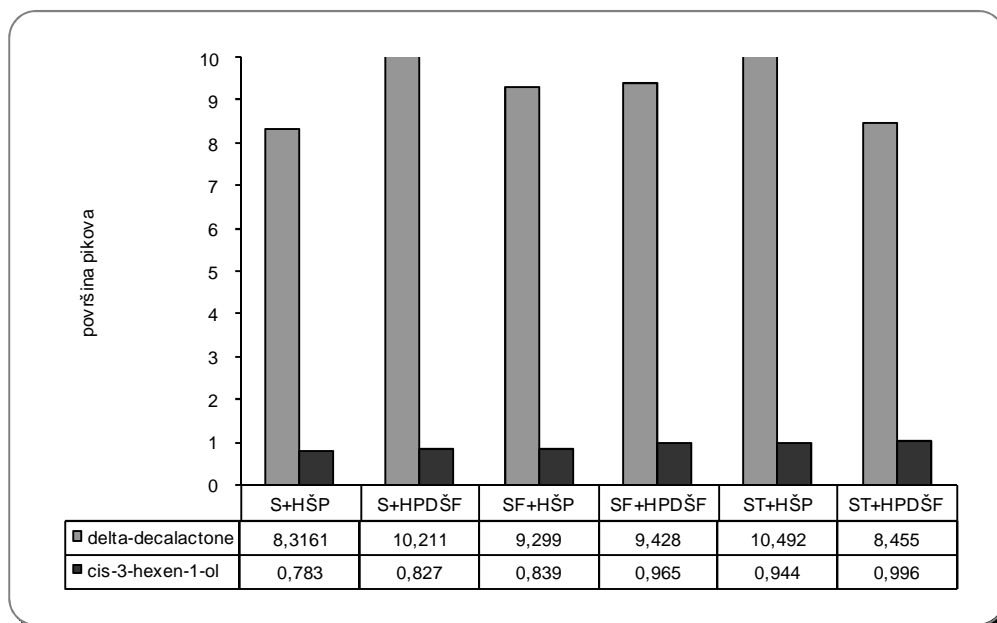
Slika 52 Utjecaj skladištenja (16 mjeseci) na zadržavanje kiselina, karbonilnih spojeva i terpenoida u pastama maline sa dodatkom šećera S, SF, ST i modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF



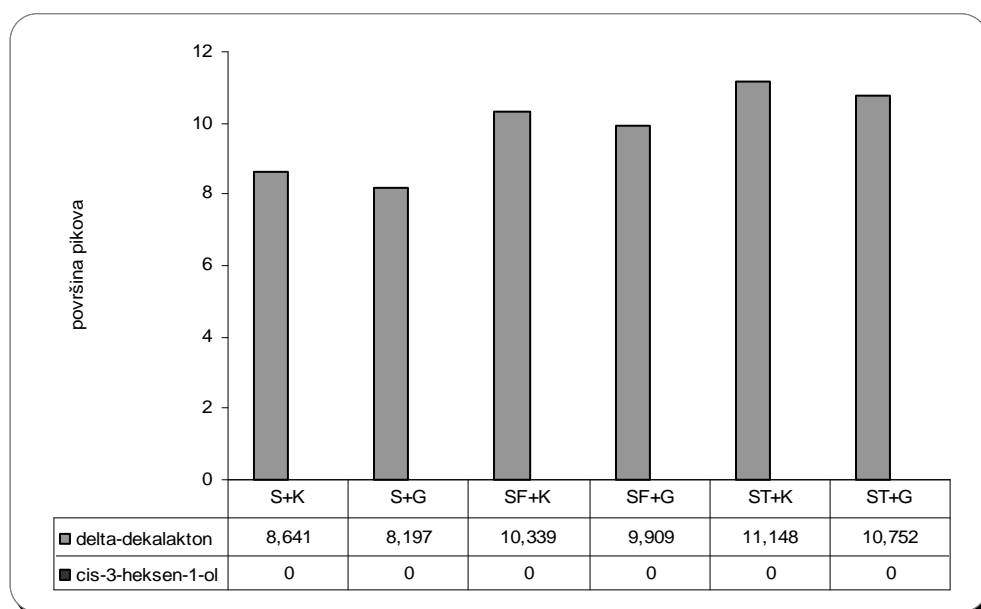
Slika 53 Utjecaj skladištenja (16 mjeseci) na zadržavanje kiselina, karbonilnih spojeva i terpenoida u pastama maline sa dodatkom šećera S, SF, ST i hidrokoloida K i G



Slika 54 Utjecaj skladištenja (16 mjeseci) na zadržavanje delta-dekalaktona i cis-3-heksen-1-ola u pastama maline sa dodatkom šećera S, SF i ST



Slika 55 Utjecaj skladištenja (16 mjeseci) na zadržavanje delta-dekalaktona i cis-3-heksen-1-ola u pastama maline sa dodatkom šećera S, SF, ST i modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF



Slika 56 Utjecaj skladištenja (16 mjeseci) na zadržavanje delta-dekalaktona i cis-3-heksen-1-ola u pastama maline sa dodatkom šećera S, SF, ST i hidrokoloida K i G

Tablica 28 Utjecaj skladištenja (8 i 16 mjeseci) na zadržavanja α -jonona, α -jonola, β -jonona i heksanske kiseline u pastama od maline sa dodatkom različitih šećera (izraženo u površinama pikova)

Uzorak	α -jonon	α -jonol	β -jonon	Heksanska kiselina
<i>Nakon 8 mjeseci</i>				
S	66,668 ^a ±1,58	62,504 ^b ±2,95	129,056 ^a ±1,93	64,778 ^c ±2,59
SF	67,545 ^b ±1,09	67,272 ^b ±2,82	131,389 ^a ±4,81	64,793 ^b ±6,85
ST	91,753 ^c ±1,35	46,114 ^a ±2,03	140,076 ^b ±2,42	48,682 ^a ±1,22
<i>Nakon 16 mjeseci</i>				
S	60,757 ^a ±4,09	28,333 ^a ±1,87	75,963 ^a ±4,39	74,370 ^a ±2,18
SF	64,816 ^a ±2,09	31,347 ^a ±3,67	82,384 ^b ±2,66	73,071 ^a ±3,13
ST	67,374 ^a ±5,81	28,229 ^a ±1,55	86,919 ^b ±4,37	71,585 ^a ±4,83

(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza)

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-c) su statistički značajno različite ($P < 0,05$).

Tablica 29 Utjecaj skladištenja (8 i 16 mjeseci) na zadržavanja α -jonona, α -jonola, β -jonona i heksanske kiseline u pastama od maline sa dodatkom različitih šećera i modificiranih škrobova (izraženo u površinama pikova)

Uzorak	α -jonon	α -jonol	β -jonon	Heksanska kiselina
<i>Nakon 8 mjeseci</i>				
S +HŠP	101,665 ^a ±6,56	39,422 ^b ±2,28	172,373 ^b ±1,79	45,686 ^c ±3,44
S+HPDŠF	102,473 ^b ±1,92	39,519 ^b ±1,51	172,280 ^b ±2,48	40,671 ^{b,c} ±3,24
SF+ HŠP	119,755 ^{b,c} ±5,49	38,795 ^{a,b} ±5,03	164,439 ^a ±4,85	39,164 ^b ±1,73
SF+HPDŠF	126,981 ^c ±2,26	42,570 ^b ±1,31	186,553 ^c ±3,98	36,439 ^a ±3,04
ST+HŠP	147,344 ^d ±1,48	38,220 ^{a,b} ±4,81	207,545 ^d ±5,01	34,736 ^a ±4,85
ST+HPDŠF	161,272 ^e ±6,98	33,309 ^a ±1,42	229,356 ^e ±2,69	31,641 ^a ±2,12
<i>Nakon 16 mjeseci</i>				
S+HŠP	69,342 ^a ±5,55	21,368 ^{a,b} ±3,47	92,743 ^a ±4,31	62,955 ^d ±2,21
S+ HPDŠF	73,874 ^a ±2,75	21,435 ^{a,b} ±3,95	98,142 ^{a,b} ±3,17	55,377 ^c ±2,77
SF+HŠP	75,535 ^{a,b} ±6,66	19,979 ^a ±1,62	98,942 ^b ±1,35	54,581 ^c ±5,84
SF+HPDŠF	79,536 ^b ±2,35	19,908 ^{a,b} ±3,82	112,274 ^c ±4,19	52,218 ^c ±3,41
ST+HŠP	87,549 ^c ±2,96	23,383 ^b ±0,91	113,857 ^c ±3,61	46,286 ^b ±2,14
ST+HPDŠF	93,162 ^d ±1,27	18,281 ^a ±2,85	116,992 ^c ±2,03	42,743 ^a ±1,61

(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; HŠP – hidroksipropilirani škrob tapioke; HPDŠF – hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza)

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-e) su statistički značajno različite ($P < 0,05$).

Tablica 30 Utjecaj skladištenja (8 i 16 mjeseci) na zadržavanja α -jonona, α -jonola, β -jonona i heksanske kiseline u pastama od maline sa dodatkom različitih šećera i hidrokoloida (izraženo u površinama pikova)

Uzorak	α -jonon	α -jonol	β -jonon	Heksanska kiselina
<i>Nakon 8 mjeseci</i>				
S +K	104,965 ^a ±1,69	40,255 ^c ±1,91	172,042 ^a ±4,66	44,994 ^b ±4,89
S+G	99,669 ^a ±1,66	46,054 ^c ±2,13	175,958 ^b ±3,15	47,035 ^a ±3,91
SF+K	138,439 ^a ±4,68	38,594 ^c ±0,43	190,999 ^c ±6,82	34,886 ^{b,c} ±1,56
SF+G	124,635 ^b ±2,59	38,872 ^b ±1,17	187,039 ^d ±1,21	38,542 ^{b,c} ±1,25
ST+K	179,984 ^c ±1,76	32,934 ^a ±1,15	245,876 ^e ±1,87	28,698 ^c ±4,44
ST+G	156,018 ^d ±3,18	35,198 ^a ±2,87	216,884 ^f ±8,89	33,654 ^c ±2,55
<i>Nakon 16 mjeseci</i>				
S +K	73,466 ^{a,b} ±2,35	23,271 ^{b,c} ±2,32	93,326 ^a ±2,33	62,589 ^c ±3,26
S+G	69,332 ^a ±3,47	27,934 ^c ±2,37	91,554 ^a ±1,91	63,072 ^c ±1,98
SF+K	81,809 ^c ±1,76	19,966 ^{a,b} ±1,83	113,106 ^b ±1,34	51,939 ^b ±3,06
SF+G	76,558 ^{b,c} ±3,91	20,086 ^{a,b} ±2,05	109,009 ^b ±6,49	52,394 ^b ±1,81
ST+K	118,641 ^e ±5,41	17,866 ^a ±3,67	120,815 ^c ±2,51	41,697 ^a ±1,63
ST+G	103,852 ^d ±4,79	19,089 ^{a,b} ±2,97	114,269 ^b ±1,96	44,364 ^a ±3,74

(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; K – karaja; G – guar)

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-e) su statistički značajno različite ($P < 0,05$).

Tablica 31 Utjecaj skladištenja (8 i 16 mjeseci) na boju pasta od maline sa dodatkom različitih šećera

Uzorak	L	a*	b*	ΔE_1	chroma	ΔE_2
<i>Nakon 8 mjeseci</i>						
S	27,72 ^a ±0,17	6,13 ^a ±0,41	2,86 ^a ±0,13	4,51 ^b ±0,03	6,76 ^a ±0,04	4,23 ^b ±0,09
SF	27,88 ^{a,b} ±1,0 1	6,70 ^a ±1,77	2,48 ^b ±0,84	3,97 ^a ±0,07	7,14 ^b ±0,09	3,99 ^a ±0,11
ST	28,49 ^b ±0,24	6,79 ^a ±0,25	2,35 ^a ±0,16	3,95 ^a ±0,13	7,19 ^b ±0,16	4,63 ^c ±0,27
<i>Nakon 16 mjeseci</i>						
S	27,35 ^a ±0,20	4,77 ^a ±0,27	1,43 ^a ±0,13	6,07 ^b ±0,22	4,98 ^a ±0,12	5,78 ^a ±0,19
SF	27,84 ^b ±0,15	4,84 ^a ±0,17	1,68 ^b ±0,06	5,92 ^b ±0,16	5,12 ^a ±0,08	5,67 ^a ±0,21
ST	28,32 ^c ±0,16	5,92 ^b ±0,16	1,50 ^a ±0,05	4,97 ^a ±0,27	6,11 ^b ±0,07	5,97 ^a ±0,19

(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza)

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-c) su statistički značajno različite ($P < 0,05$).

Tablica 32 Utjecaj skladištenja (8 i 16 mjeseci) na boju pasta od maline sa dodatkom različitih šećera i modificiranih škrobova

Uzorak	L	a*	b*	ΔE_1	chroma	ΔE_2
<i>Nakon 8 mjeseci</i>						
S +HŠP	27,93 ^a ±0,38	6,27 ^a ±0,37	2,09 ^a ±0,17	4,46 ^c ±0,06	6,61 ^a ±0,06	4,44 ^b ±0,04
S+HPDŠF	28,15 ^a ±0,14	6,48 ^a ±0,48	2,37 ^{a,b} ±0,22	4,21 ^a ±0,07	6,89 ^b ±0,08	4,31 ^a ±0,06
SF+HŠP	28,59 ^b ±0,14	6,41 ^a ±0,28	2,35 ^{a,b} ±0,15	4,34 ^b ±0,04	6,83 ^b ±0,09	4,89 ^c ±0,07
SF+HPDŠF	28,97 ^c ±0,08	6,75 ^a ±0,12	2,30 ^{a,b} ±0,05	4,16 ^a ±0,03	7,13 ^c ±0,08	5,12 ^d ±0,04
ST+HŠP	28,98 ^{c,d} ±0,23	6,72 ^a ±0,27	2,44 ^b ±0,03	4,11 ^a ±0,04	7,15 ^c ±0,08	5,85 ^e ±0,07
ST+HPDŠF	29,29 ^d ±0,11	6,79 ^a ±0,24	2,35 ^{a,b} ±0,09	4,11 ^a ±0,04	7,19 ^c ±0,05	6,43 ^f ±0,02
<i>Nakon 16 mjeseci</i>						
S+HŠP	27,91 ^a ±0,19	5,17 ^a ±0,28	1,38 ^a ±0,06	5,68 ^a ±0,18	5,35 ^a ±0,09	5,69 ^a ±0,05
S+ HPDŠF	28,06 ^{a,b} ±0,37	5,42 ^{a,b} ±0,24	1,63 ^b ±0,17	5,39 ^a ±0,26	5,66 ^b ±0,10	5,62 ^a ±0,05
SF+ HŠP	28,29 ^b ±0,13	5,42 ^{a,b} ±0,18	1,88 ^{c,d} ±0,07	5,35 ^a ±0,24	5,74 ^{b,c} ±0,06	5,95 ^b ±0,08
SF+HPDŠF	28,42 ^b ±0,13	5,34 ^{a,b} ±0,14	1,90 ^d ±0,05	5,44 ^a ±0,16	5,69 ^b ±0,07	6,54 ^c ±0,03
ST+ HŠP	28,47 ^b ±0,05	5,51 ^b ±0,09	1,77 ^{b,c} ±0,05	5,31 ^a ±0,38	5,79 ^{b,c} ±0,07	7,14 ^d ±0,04
ST+HPDŠF	28,69 ^b ±0,28	5,58 ^b ±0,40	1,79 ^{b,c} ±0,20	5,26 ^a ±0,52	5,86 ^c ±0,05	7,76 ^e ±0,01

(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; HŠP – hidroksipropilirani škrob tapioke; HPDŠF – hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza)

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite (P < 0,05).

Tablica 33 Utjecaj skladištenja (8 i 16 mjeseci) na boju pasta od maline sa dodatkom različitih šećera i hidrokoloida

Uzorak	L	a*	b*	ΔE_1	chroma	ΔE_2
<i>Nakon 8 mjeseci</i>						
S +K	28,24 ^a ±0,21	6,60 ^{a,b} ±0,52	2,28 ^a ±0,21	4,11 ^c ±0,08	6,99 ^a ±0,05	4,28 ^a ±0,19
S+G	28,21 ^b ±0,51	6,63 ^{a,b} ±1,32	2,31 ^{a,b} ±0,61	3,12 ^b ±0,03	7,99 ^b ±0,05	4,24 ^a ±0,12
SF+K	28,72 ^b ±0,12	6,50 ^a ±0,14	2,26 ^a ±0,18	4,29 ^c ±0,11	6,88 ^a ±0,12	5,59 ^b ±0,03
SF+G	28,87 ^b ±0,12	7,52 ^{b,c} ±0,45	2,76 ^b ±0,25	3,29 ^b ±0,24	8,01 ^b ±0,21	4,33 ^a ±0,31
ST+K	28,98 ^b ±0,43	8,03 ^{c,d} ±0,58	2,77 ^b ±0,22	2,85 ^a ±0,08	8,49 ^c ±0,07	3,99 ^a ±0,17
ST+G	29,53 ^c ±0,24	8,33 ^d ±0,25	2,57 ^b ±0,16	2,88 ^a ±0,05	8,72 ^d ±0,13	7,16 ^c ±0,05
<i>Nakon 16 mjeseci</i>						
S +K	28,19 ^a ±0,14	5,12 ^a ±0,24	1,53 ^a ±0,12	5,72 ^b ±0,19	5,34 ^a ±0,13	5,89 ^b ±0,09
S+G	28,11 ^a ±0,17	5,24 ^{a,b} ±0,30	1,74 ^{a,b} ±0,11	5,55 ^b ±0,22	5,52 ^a ±0,08	5,73 ^b ±0,15
SF+K	28,44 ^a ±0,12	5,09 ^a ±0,20	1,93 ^b ±0,11	5,26 ^a ±0,23	5,95 ^b ±0,04	4,99 ^a ±0,15
SF+G	28,44 ^a ±0,35	5,62 ^{a,b} ±0,76	1,95 ^b ±0,35	5,68 ^b ±0,32	5,44 ^a ±0,07	6,85 ^c ±0,16
ST+K	28,62 ^b ±0,17	5,56 ^b ±0,13	1,84 ^b ±0,11	5,16 ^a ±0,39	5,86 ^b ±0,06	6,64 ^c ±0,15
ST+G	28,86 ^b ±0,18	6,25 ^c ±0,14	1,86 ^b ±0,06	4,64 ^a ±0,48	6,52 ^c ±0,13	9,38 ^d ±0,21

(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; K – karaja; G – guar)

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite (P < 0,05).

Tablica 34 Utjecaj duljine vremena skladištenja (8 i 16 mjeseci) na boju pasta od maline sa dodatkom različitih šećera

Uzorak	ΔL	Δa^*	Δb^*
<i>Nakon 8 mjeseci</i>			
S	0,21 ↓	4,22 ↓	0,07 ↓
SF	0,09 ↓	3,95 ↓	0,55 ↓
ST	0,27 ↑	4,55 ↓	0,81 ↓
<i>Nakon 16 mjeseci</i>			
S	0,59 ↓	5,58 ↓	1,50 ↓
SF	0,13 ↓	5,81 ↓	1,35 ↓
ST	0,10 ↑	5,42 ↓	1,66 ↓

Tablica 35 Utjecaj duljine vremena skladištenja (8 i 16 mjeseci) na boju pasta od maline sa dodatkom različitih šećera i modificiranih škrobova

Uzorak	ΔL	Δa^*	Δb^*
<i>Nakon 8 mjeseci</i>			
S +HŠP	0,05 ↓	4,33 ↓	0,97 ↓
S+HPDŠF	0,08 ↑	4,38 ↓	0,67 ↓
SF+HŠP	0,30 ↑	4,80 ↓	0,92 ↓
SF+HPDŠF	0,65 ↑	4,96 ↓	1,07 ↓
ST+HŠP	0,31 ↑	6,25 ↓	1,46 ↓
ST+HPDŠF	0,58 ↑	5,65 ↓	1,41 ↓
<i>Nakon 16 mjeseci</i>			
S+HŠP	0,07 ↓	5,43 ↓	1,68 ↓
S+ HPDŠF	0,01 ↓	5,44 ↓	1,41 ↓
SF+ HŠP	0,00 -	5,79 ↓	1,39 ↓
SF+HPDŠF	0,10 ↑	6,37 ↓	1,47 ↓
ST+ HŠP	0,20 ↓	7,46 ↓	2,13 ↓
ST+HPDŠF	0,02 ↓	6,86 ↓	1,97 ↓

Tablica 36 Utjecaj duljine vremena skladištenja (8 i 16 mjeseci) na boju pasta od maline sa dodatkom različitih šećera i hidrokoloida

Uzorak	ΔL	Δa^*	Δb^*
<i>Nakon 8 mjeseci</i>			
S +K	0,14 ↑	4,22 ↓	0,76 ↓
S+G	0,09 ↓	4,10 ↓	1,03 ↓
SF+K	0,28 ↑	3,88 ↓	1,17 ↓
SF+G	0,43 ↑	4,24 ↓	0,74 ↓
ST+K	0,44 ↓	3,90 ↓	0,76 ↓
ST+G	0,01 ↑	6,76 ↓	2,37 ↓
<i>Nakon 16 mjeseci</i>			
S +K	0,09 ↑	5,70 ↓	1,51 ↓
S+G	0,01 ↓	6,49 ↓	1,60 ↓
SF+K	0,00 -	5,30 ↓	1,50 ↓
SF+G	0,00 -	6,14 ↓	1,55 ↓
ST+K	0,80 ↓	6,37 ↓	1,69 ↓
ST+G	0,66 ↓	8,84 ↓	3,08 ↓

Tablica 37 Utjecaj skladištenja (8 i 16 mjeseci) na sadržaj antocijana, polifenola, degradaciju antocijana i antioksidativnu aktivnost u pastama od maline sa dodatkom šećera

Uzorak	c(antocijana) (mg/100g)	degradacija antocijana (%)	c(polifenola) (mg/g)	antioksidativna aktivnost (%)
<i>Nakon 8 mjeseci</i>				
S	4,77 ^a ±1,05	63,11 ^c ±0,63	2,03 ^a ±0,08	19,49 ^b ±0,15
SF	6,25 ^{a,b} ±1,73	59,95 ^b ±1,28	2,07 ^b ±0,52	14,53 ^a ±0,33
ST	8,56 ^b ±1,47	41,39 ^a ±0,69	2,89 ^c ±0,12	19,97 ^b ±0,22
<i>Nakon 16 mjeseci</i>				
S	2,24 ^a ±0,92	85,81 ^b ±0,98	1,48 ^a ±0,61	11,38 ^{a,b} ±1,19
SF	2,75 ^a ±0,87	85,35 ^b ±1,41	1,78 ^b ±0,21	11,47 ^a ±0,43
ST	4,25 ^a ±1,15	72,22 ^a ±0,71	2,04 ^c ±0,14	12,88 ^b ±0,79

(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza)

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-c) su statistički značajno različite ($P < 0,05$).

Tablica 38 Utjecaj skladištenja (8 i 16 mjeseci) na sadržaj antocijana, polifenola, degradaciju antocijana i antioksidativnu aktivnost u pastama od maline sa dodatkom različitih šećera i modificiranih škrobova

Uzorak	c(antocijana) (mg/100g)	degradacija antocijana (%)	c(polifenola) (mg/g)	antioksidativna aktivnost (%)
<i>Nakon 8 mjeseci</i>				
S +HŠP	6,44 ^a ±1,41	55,71 ^e ±0,88	2,17 ^a ±0,58	19,49 ^a ±0,25
S+HPDŠF	6,82 ^a ±0,83	47,76 ^d ±1,39	2,31 ^b ±0,29	19,54 ^a ±0,36
SF+HŠP	9,14 ^b ±1,07	40,28 ^c ±0,95	3,04 ^c ±0,03	20,74 ^b ±0,41
SF+HPDŠF	14,87 ^c ±1,86	34,74 ^b ±0,91	3,12 ^d ±0,01	20,69 ^b ±0,57
ST+HŠP	15,09 ^c ±0,63	33,38 ^b ±1,34	3,29 ^f ±0,26	20,74 ^b ±0,38
ST+HPDŠF	15,13 ^c ±0,95	29,23 ^a ±0,34	3,26 ^e ±0,19	20,83 ^b ±0,23
<i>Nakon 16 mjeseci</i>				
S+HŠP	2,45 ^a ±1,26	83,17 ^d ±0,97	1,92 ^b ±0,47	11,99 ^a ±0,83
S+ HPDŠF	3,31 ^a ±0,51	81,99 ^d ±1,22	1,83 ^a ±0,17	12,52 ^{a,b} ±0,58
SF+ HŠP	4,59 ^b ±0,32	68,49 ^c ±0,69	2,10 ^c ±0,23	14,01 ^{b,c} ±0,97
SF+HPDŠF	5,17 ^b ±1,83	65,75 ^b ±0,94	2,57 ^d ±0,29	15,69 ^c ±1,03
ST+ HŠP	5,48 ^b ±0,87	65,13 ^b ±0,32	2,64 ^e ±0,11	15,91 ^c ±1,51
ST+HPDŠF	8,02 ^c ±1,01	63,11 ^a ±0,71	2,86 ^f ±0,09	16,39 ^c ±1,71

(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; HŠP – hidroksipropilirani škrob tapioke; HPDŠF – hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza)

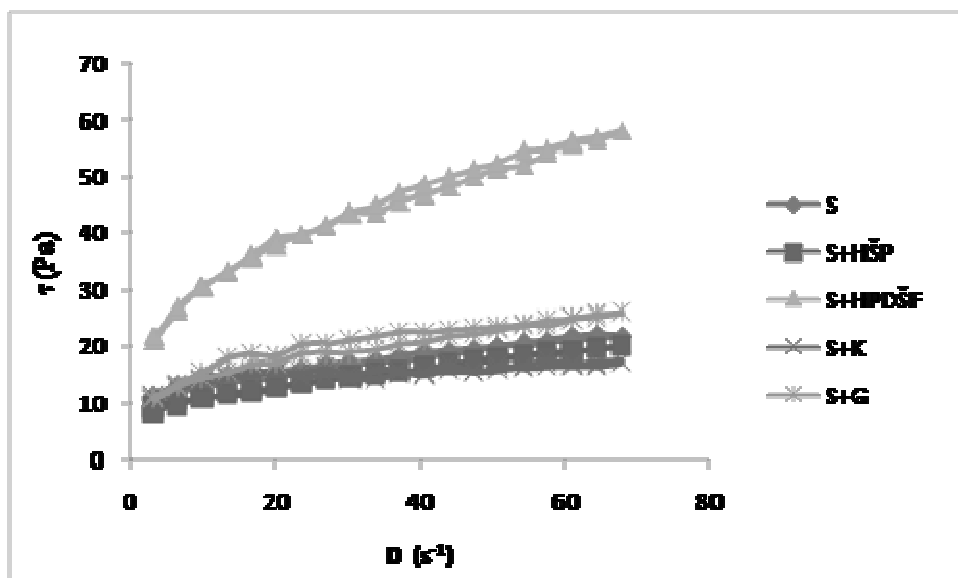
Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite (P < 0,05).

Tablica 39 Utjecaj skladištenja (8 i 16 mjeseci) na sadržaj antocijana, polifenola, degradaciju antocijana i antioksidativnu aktivnost u pastama od maline sa dodatkom različitih šećera i hidrokoloida

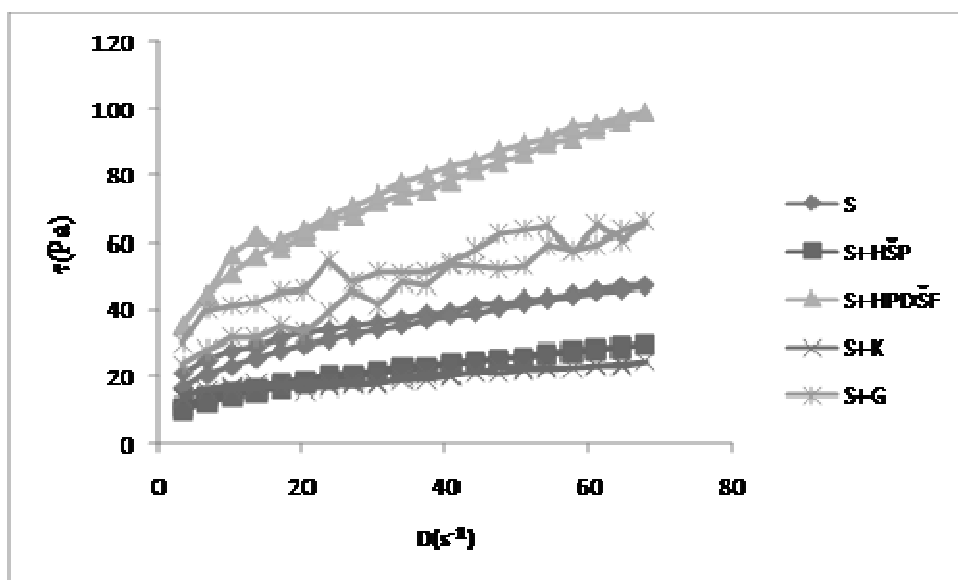
Uzorak	c(antocijana) (mg/100g)	degradacija antocijana (%)	c(polifenola) (mg/g)	antioksidativna aktivnost (%)
<i>Nakon 8 mjeseci</i>				
S +K	7,02 ^a ±1,63	43,72 ^c ±1,20	2,61 ^a ±0,44	19,69 ^b ±0,51
S+G	7,53 ^a ±1,95	41,77 ^c ±1,03	2,68 ^b ±0,17	18,49 ^a ±0,39
SF+K	8,91 ^a ±0,86	40,44 ^c ±1,14	2,93 ^c ±0,17	20,49 ^{b,c} ±0,52
SF+G	12,58 ^b ±1,21	38,26 ^b ±0,51	3,06 ^d ±0,06	20,49 ^{b,c} ±0,46
ST+K	15,61 ^c ±0,53	28,77 ^a ±1,33	3,49 ^e ±0,05	20,97 ^c ±0,44
ST+G	25,55 ^d ±1,12	27,76 ^a ±0,61	3,73 ^f ±0,18	21,45 ^c ±0,64
<i>Nakon 16 mjeseci</i>				
S +K	3,43 ^a ±1,18	76,12 ^d ±1,40	2,02 ^b ±0,17	12,86 ^a ±0,22
S+G	3,92 ^a ±1,36	75,05 ^d ±0,64	2,01 ^a ±0,11	12,48 ^a ±1,03
SF+K	4,28 ^a ±1,18	68,61 ^c ±1,11	2,09 ^c ±0,75	13,09 ^a ±0,54
SF+G	5,11 ^a ±0,89	66,28 ^c ±1,42	2,29 ^d ±0,14	15,05 ^b ±0,88
ST+K	8,76 ^b ±1,27	53,98 ^b ±1,19	3,14 ^e ±0,37	16,22 ^b ±1,27
ST+G	14,93 ^c ±0,53	30,18 ^a ±0,97	3,56 ^f ±0,11	19,31 ^c ±0,66

(S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; K – karaja; G – guar)

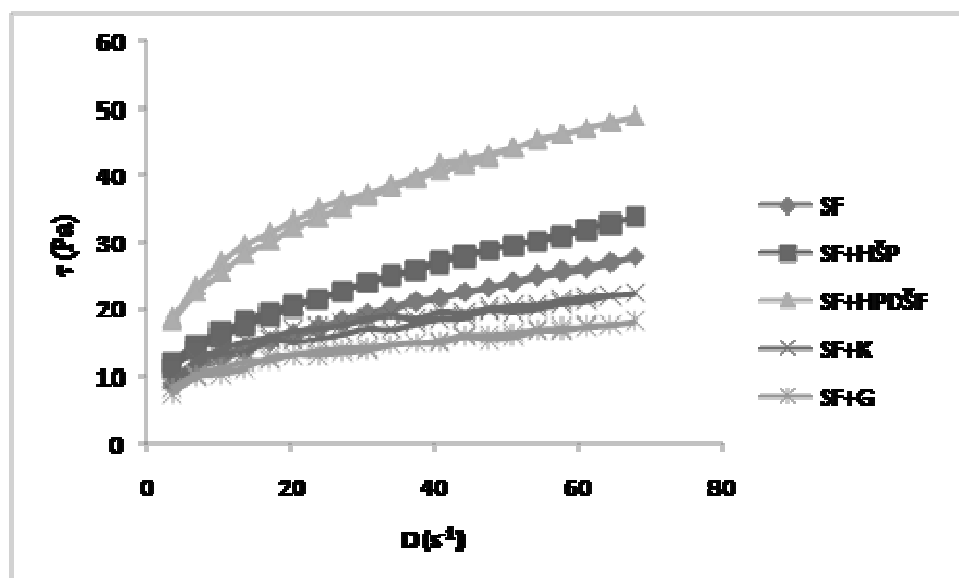
Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite (P < 0,05).



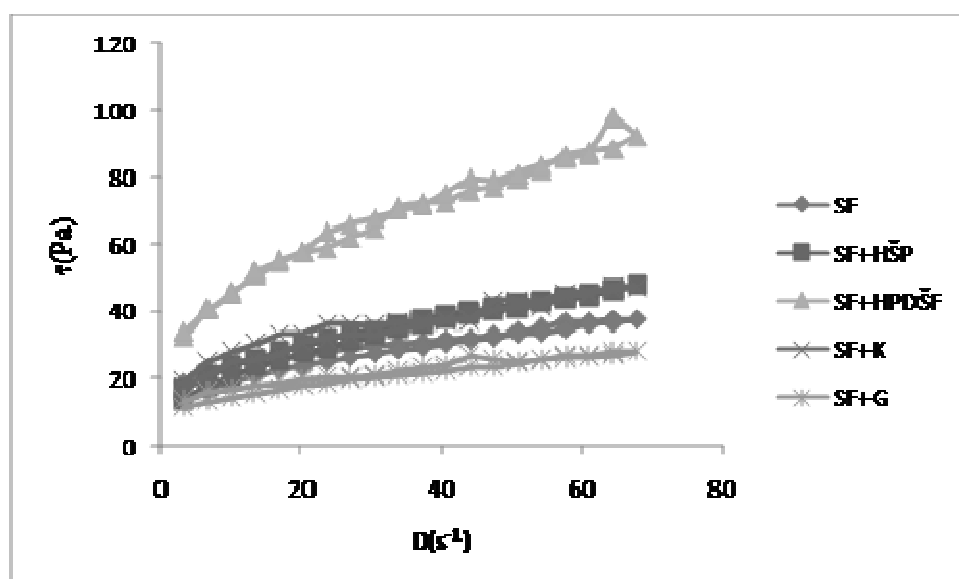
Slika 57 Utjecaj skladištenja (8 mjeseci) na reološka svojstva pasta maline sa dodatkom šećera S, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G pri 20 °C
S-saharoza, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar



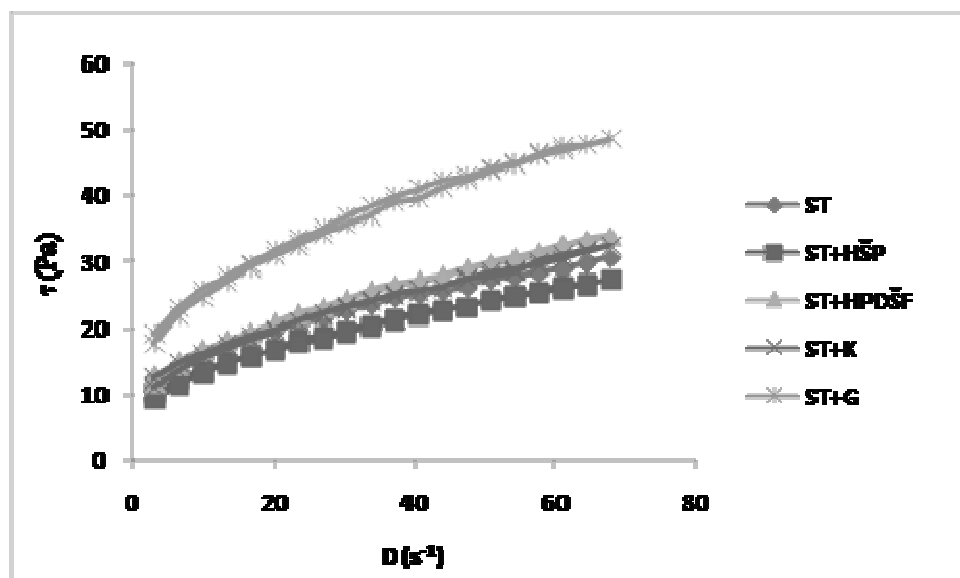
Slika 58 Utjecaj skladištenja (8 mjeseci) na reološka svojstva pasta maline sa dodatkom šećera S, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G pri 0 °C
S-saharoza, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar



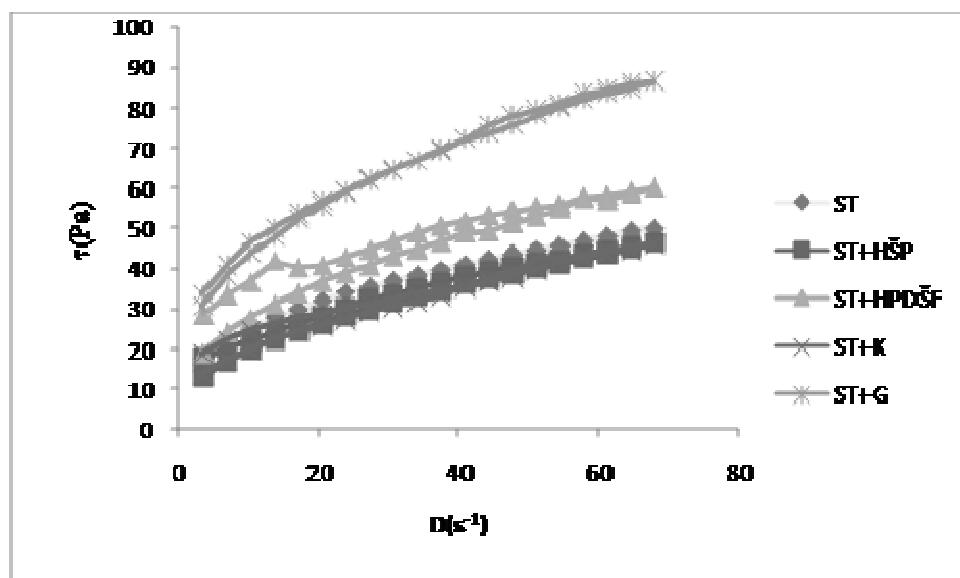
Slika 59 Utjecaj skladištenja (8 mjeseci) na reološka svojstva pasta maline sa dodatkom šećera SF, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G pri 20 °C SF-saharoza i fruktoza, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar



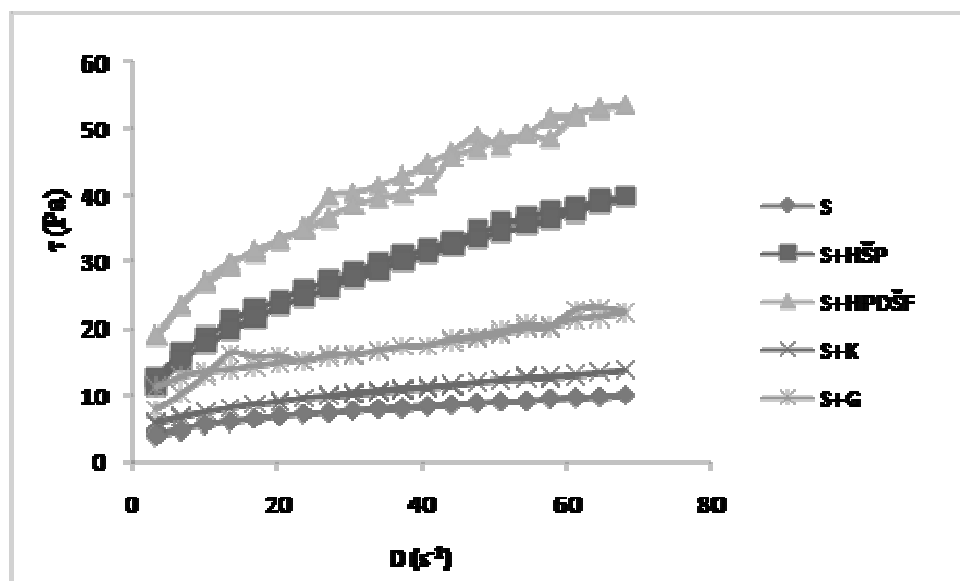
Slika 60 Utjecaj skladištenja (8 mjeseci) na reološka svojstva pasta maline sa dodatkom šećera SF, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G pri 0 °C SF-saharoza i fruktoza, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar



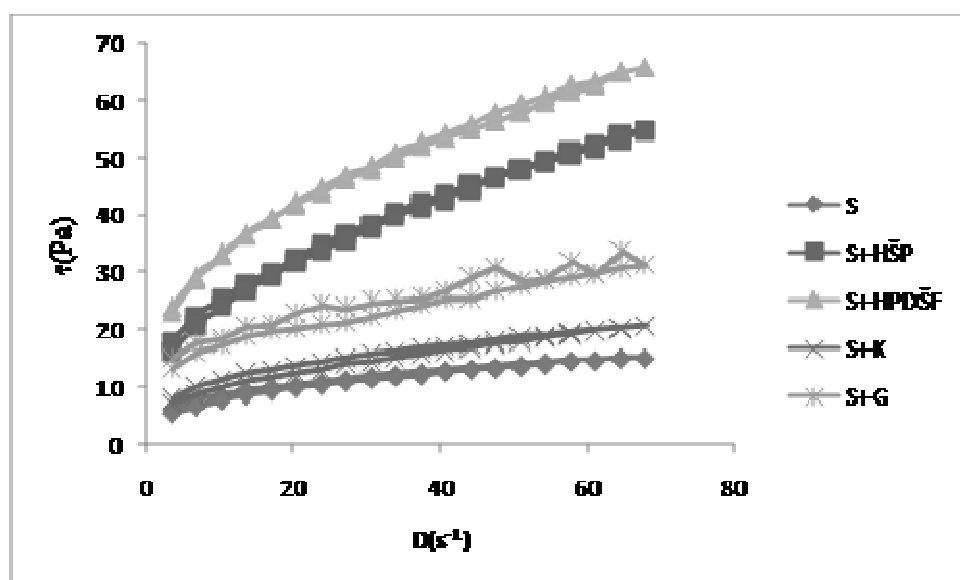
Slika 61 Utjecaj skladištenja (8 mjeseci) na reološka svojstva pasta maline sa dodatkom šećera ST, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G pri 20 °C
ST-saharozu i trehalozu, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar



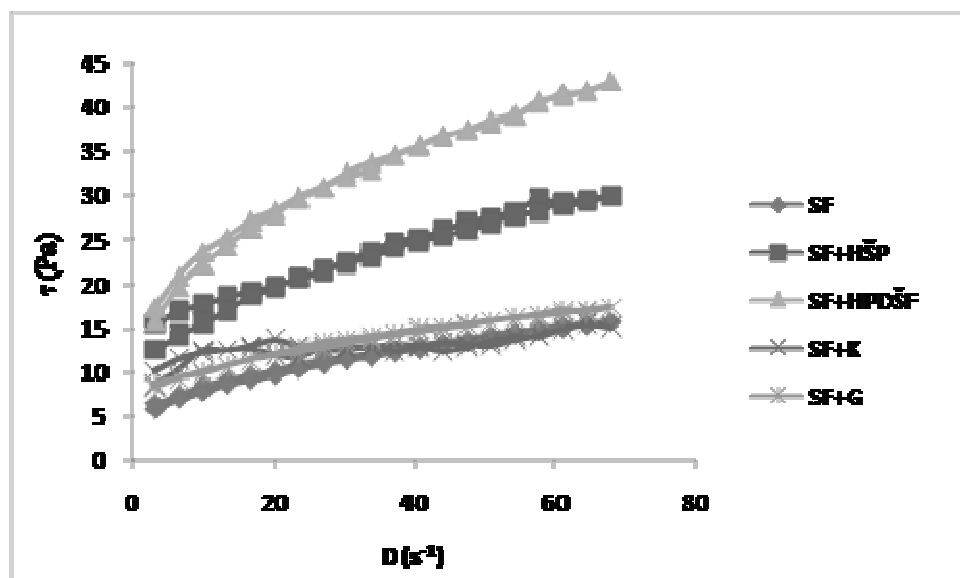
Slika 62 Utjecaj skladištenja (8 mjeseci) na reološka svojstva pasta maline sa dodatkom šećera ST, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G pri 0 °C
ST-saharozu i trehalozu, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar



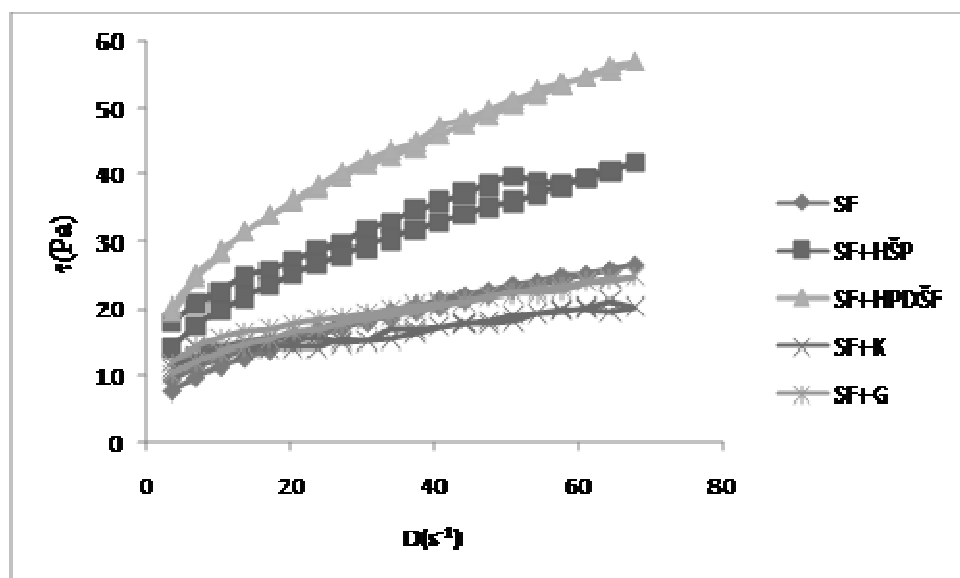
Slika 63 Utjecaj skladištenja (16 mjeseci) na reološka svojstva pasta maline sa dodatkom šećera S, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G pri 20 °C
S-saharoza, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar



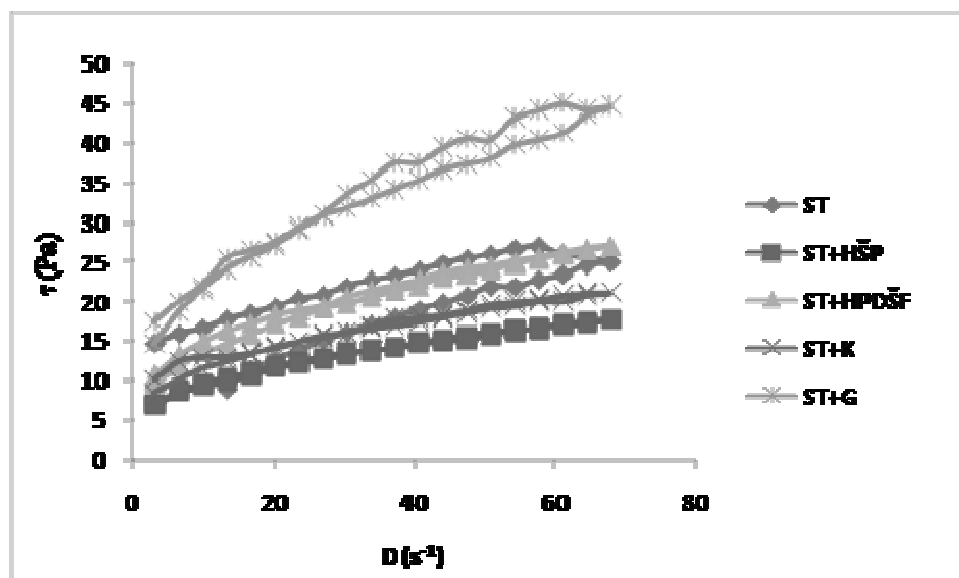
Slika 64 Utjecaj skladištenja (16 mjeseci) na reološka svojstva pasta maline sa dodatkom šećera S, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G pri 0 °C
S-saharoza, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar



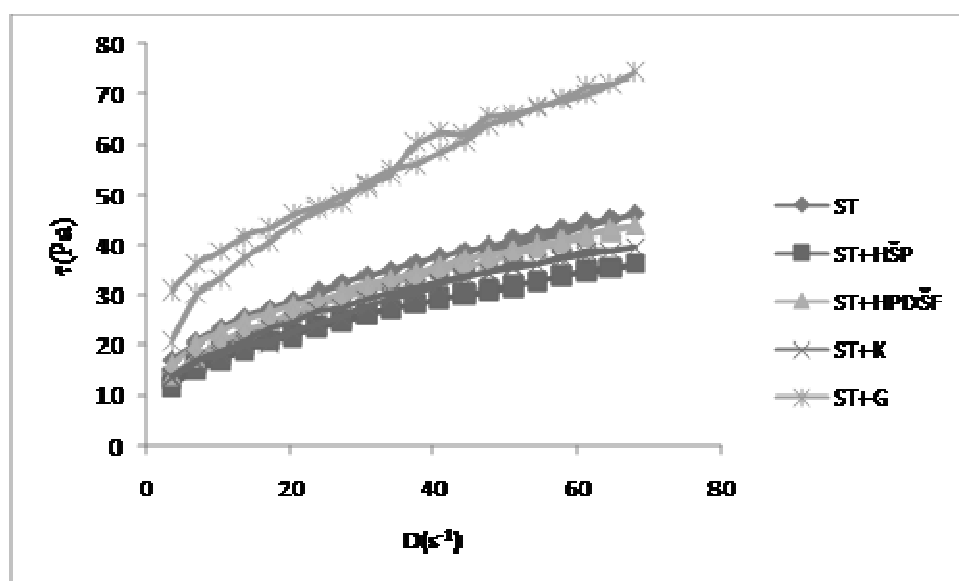
Slika 65 Utjecaj skladištenja (16 mjeseci) na reološka svojstva pasta maline sa dodatkom šećera SF, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G pri 20 °C SF-saharozu i fruktozu, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar



Slika 66 Utjecaj skladištenja (16 mjeseci) na reološka svojstva pasta maline sa dodatkom šećera SF, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G pri 0 °C SF-saharozu i fruktozu, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar



Slika 67 Utjecaj skladištenja (16 mjeseci) na reološka svojstva pasta maline sa dodatkom šećera ST, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G pri 20 °C
ST-saharozu i trehalozu, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar



Slika 68 Utjecaj skladištenja (16 mjeseci) na reološka svojstva pasta maline sa dodatkom šećera ST, modificiranih škrobova HŠP, HPDŠF i hidrokoloida K i G pri 0 °C
ST-saharozu i trehalozu, HŠP-hidroksipropilirani škrob tapioke, HPDŠF-hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, K-karaja, G-guar

Tablica 40 Utjecaj skladištenja (8 mjeseci) na reološke parametre pasta od maline sa dodatkom šećera S, SF, ST, modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF te hidrokoloida K i G pri 0 °C

Uzorak	n	k [Pas ⁿ]	μ (pri 100 s ⁻¹)[Pas]	R ²
S	0,298 ^a ±0,02	11,753 ^b ±0,17	0,467 ^{a,b} ±0,05	0,988
SF	0,287 ^a ±0,04	8,938 ^a ±0,50	0,341 ^a ±0,07	0,983
ST	0,373 ^b ±0,02	9,209 ^a ±0,13	0,513 ^b ±0,04	0,995
S+HŠP	0,323 ^a ±0,01	7,358 ^a ±0,41	0,325 ^a ±0,01	0,995
S+HPDŠF	0,339 ^a ±0,01	21,703 ^f ±0,50	1,039 ^c ±0,04	0,989
SF+HŠP	0,365 ^b ±0,01	9,881 ^c ±0,47	0,531 ^b ±0,01	0,996
SF+HPDŠF	0,361 ^b ±0,02	17,951 ^e ±0,45	0,947 ^c ±0,08	0,988
ST+HŠP	0,380 ^b ±0,03	8,621 ^b ±0,07	0,500 ^b ±0,07	0,991
ST+HPDŠF	0,314 ^{a,b} ±0,01	13,054 ^d ±0,57	0,561 ^b ±0,12	0,987
S+K	0,186 ^a ±0,09	10,079 ^{b,c} ±0,28	0,237 ^a ±0,07	0,865
S+G	0,272 ^{b,c} ±0,03	14,677 ^d ±0,54	0,518 ^d ±0,09	0,930
SF+K	0,312 ^{c,d} ±0,02	10,514 ^c ±0,41	0,444 ^c ±0,03	0,951
SF+G	0,261 ^b ±0,02	9,285 ^{a,b} ±0,68	0,308 ^b ±0,03	0,955
ST+K	0,334 ^d ±0,03	9,362 ^a ±0,21	0,436 ^c ±0,04	0,987
ST+G	0,339 ^d ±0,01	19,537 ^e ±0,64	0,934 ^e ±0,04	0,997

„Power-law“ parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije, μ, prividna viskoznost; R², koeficijent determinacije

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-e) su statistički značajno različite (P < 0,05)

Tablica 41 Utjecaj skladištenja (8 mjeseci) na reološke parametre pasta od maline sa dodatkom šećera S, SF, ST, modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF te hidrokoloida K i G pri 10 °C

Uzorak	n	k [Pas ⁿ]	μ (pri 100 s ⁻¹)[Pas]	R ²
S	0,401 ^b ±0,01	7,421 ^b ±0,51	0,468 ^c ±0,02	0,995
SF	0,383 ^{a,b} ±0,03	7,242 ^{a,b} ±0,95	0,420 ^b ±0,07	0,995
ST	0,374 ^a ±0,02	7,243 ^a ±0,06	0,381 ^a ±0,05	0,994
S+HŠP	0,289 ^a ±0,03	7,166 ^a ±0,07	0,272 ^a ±0,03	0,977
S+HPDŠF	0,332 ^b ±0,09	17,886 ^c ±0,21	0,825 ^d ±0,03	0,988
SF+HŠP	0,347 ^{b,c} ±0,04	8,452 ^b ±0,36	0,427 ^b ±0,09	0,992
SF+HPDŠF	0,326 ^b ±0,01	14,522 ^c ±0,46	0,652 ^c ±0,01	0,996
ST+HŠP	0,359 ^c ±0,5	7,279 ^a ±0,21	0,381 ^b ±0,02	0,992
ST+HPDŠF	0,330 ^{b,c} ±0,04	9,080 ^b ±0,32	0,422 ^b ±0,08	0,992
S+K	0,167 ^a ±0,01	9,303 ^a ±0,52	0,201 ^a ±0,03	0,871
S+G	0,223 ^b ±0,08	12,869 ^b ±0,41	0,360 ^d ±0,01	0,944
SF+K	0,289 ^c ±0,06	8,254 ^a ±0,59	0,312 ^c ±0,01	0,971
SF+G	0,233 ^b ±0,02	8,691 ^a ±0,94	0,253 ^b ±0,06	0,933
ST+K	0,332 ^d ±0,03	9,093 ^a ±0,32	0,421 ^e ±0,04	0,983
ST+G	0,333 ^d ±0,06	15,707 ^c ±0,51	0,728 ^f ±0,01	0,996

„Power-law“ parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije, μ, prividna viskoznost; R², koeficijent determinacije

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite (P < 0,05)

Tablica 42 Utjecaj skladištenja (8 mjeseci) na reološke parametre pasta od maline sa dodatkom šećera S, SF, ST, modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF te hidrokoloida K i G pri 20 °C

Uzorak	n	k [Pas ⁿ]	μ (pri 100 s ⁻¹)[Pas]	R ²
S	0,274 ^a ±0,04	5,958 ^b ±0,38	0,212 ^a ±0,03	0,979
SF	0,372 ^b ±0,08	5,497 ^a ±0,08	0,304 ^b ±0,07	0,991
ST	0,318 ^a ±0,08	7,597 ^c ±0,19	0,328 ^c ±0,04	0,989
S+HŠP	0,269 ^a ±0,01	6,161 ^a ±0,42	0,213 ^a ±0,04	0,959
S+HPDŠF	0,327 ^{b,c,d} ±0,01	13,909 ^d ±0,02	0,629 ^e ±0,01	0,994
SF+HŠP	0,333 ^{c,d} ±0,01	7,811 ^b ±0,33	0,361 ^c ±0,06	0,987
SF+HPDŠF	0,317 ^b ±0,01	12,404 ^c ±0,32	0,533 ^d ±0,01	0,998
ST+HŠP	0,341 ^d ±0,05	6,149 ^a ±0,16	0,295 ^b ±0,02	0,989
ST+HPDŠF	0,334 ^c ±0,06	7,755 ^b ±0,26	0,361 ^c ±0,06	0,984
S+K	0,155 ^a ±0,01	8,226 ^c ±0,23	0,167 ^a ±0,01	0,864
S+G	0,283 ^b ±0,09	7,533 ^b ±0,37	0,277 ^d ±0,01	0,975
SF+K	0,267 ^b ±0,01	7,009 ^b ±0,43	0,239 ^c ±0,07	0,981
SF+G	0,255 ^b ±0,03	6,017 ^a ±0,58	0,195 ^b ±0,04	0,980
ST+K	0,331 ^c ±0,01	7,433 ^b ±0,19	0,341 ^e ±0,05	0,986
ST+G	0,326 ^c ±0,01	11,751 ^d ±0,58	0,527 ^f ±0,02	0,998

„Power-law“ parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije, μ, prividna viskoznost; R², koeficijent determinacije

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite (P < 0,05)

Tablica 43 Utjecaj skladištenja (8 mjeseci) na reološke parametre pasta od maline sa dodatkom šećera S, SF, ST, modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF te hidrokoloida K i G pri 30 °C

Uzorak	n	k [Pas ⁿ]	μ (pri 100 s ⁻¹)[Pas]	R ²
S	0,283 ^a ±0,02	4,986 ^a ±0,66	0,182 ^a ±0,02	0,959
SF	0,297 ^a ±0,02	7,210 ^b ±0,95	0,282 ^b ±0,06	0,982
ST	0,265 ^a ±0,02	7,806 ^b ±0,65	0,263 ^b ±0,02	0,993
S+HŠP	0,303 ^a ±0,07	4,916 ^a ±0,16	0,198 ^a ±0,01	0,997
S+HPDŠF	0,324 ^b ±0,05	11,725 ^e ±0,15	0,523 ^e ±0,01	0,997
SF+HŠP	0,324 ^b ±0,09	6,521 ^c ±0,27	0,289 ^c ±0,02	0,987
SF+HPDŠF	0,312 ^{a,b} ±0,06	10,481 ^d ±0,57	0,440 ^d ±0,01	0,998
ST+HŠP	0,315 ^{a,b} ±0,09	5,513 ^b ±0,24	0,235 ^b ±0,03	0,987
ST+HPDŠF	0,319 ^b ±0,07	6,647 ^c ±0,18	0,289 ^c ±0,06	0,987
S+K	0,164 ^a ±0,01	7,522 ^c ±0,29	0,159 ^a ±0,02	0,920
S+G	0,262 ^b ±0,01	6,876 ^b ±0,28	0,229 ^c ±0,09	0,934
SF+K	0,289 ^{b,c} ±0,02	5,269 ^a ±0,23	0,199 ^b ±0,07	0,954
SF+G	0,252 ^b ±0,03	5,501 ^a ±0,91	0,174 ^a ±0,02	0,931
ST+K	0,309 ^{c,d} ±0,01	6,576 ^b ±0,31	0,272 ^d ±0,01	0,983
ST+G	0,323 ^d ±0,03	9,084 ^d ±0,24	0,403 ^e ±0,07	0,997

„Power-law“ parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije, μ, prividna viskoznost; R², koeficijent determinacije

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-e) su statistički značajno različite (P < 0,05)

Tablica 44 Utjecaj skladištenja (8 mjeseci) na reološke parametre pasta od maline sa dodatkom šećera S, SF, ST, modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF te hidrokoloida K i G pri 40 °C

Uzorak	n	k [Pas ⁿ]	μ (pri 100 s ⁻¹)[Pas]	R ²
S	0,328 ^b ±0,03	3,304 ^a ±0,44	0,149 ^a ±0,07	0,965
SF	0,271 ^a ±0,01	6,211 ^b ±0,08	0,216 ^b ±0,05	0,972
ST	0,283 ^{a,b} ±0,01	6,867 ^c ±0,41	0,252 ^c ±0,05	0,994
S+HŠP	0,290 ^a ±0,04	4,393 ^a ±0,08	0,167 ^a ±0,01	0,998
S+HPDŠF	0,327 ^c ±0,05	9,528 ^e ±0,17	0,429 ^e ±0,01	0,998
SF+HŠP	0,297 ^{a,b} ±0,06	6,021 ^c ±0,25	0,236 ^c ±0,03	0,984
SF+HPDŠF	0,309 ^b ±0,06	8,394 ^d ±0,38	0,348 ^d ±0,08	0,999
ST+HŠP	0,290 ^a ±0,08	5,006 ^b ±0,08	0,191 ^b ±0,05	0,985
ST+HPDŠF	0,303 ^{a,b} ±0,01	5,857 ^c ±0,36	0,236 ^c ±0,01	0,978
S+K	0,154 ^a ±0,005	6,498 ^c ±0,221	0,313 ^c ±0,011	0,859
S+G	0,276 ^{b,c} ±0,021	5,258 ^b ±0,646	0,186 ^a ±0,016	0,957
SF+K	0,325 ^c ±0,012	3,628 ^a ±0,147	0,162 ^a ±0,023	0,984
SF+G	0,243 ^b ±0,076	6,602 ^c ±0,334	0,213 ^{a,b} ±0,088	0,944
ST+K	0,279 ^b ±0,003	5,916 ^b ±0,084	0,214 ^b ±0,004	0,983
ST+G	0,323 ^c ±0,005	7,332 ^d ±0,210	0,325 ^c ±0,002	0,998

„Power-law“ parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije, μ, prividna viskoznost; R², koeficijent determinacije

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-e) su statistički značajno različite (P < 0,05)

Tablica 45 Utjecaj skladištenja (16 mjeseci) na reološke parametre pasta od maline sa dodatkom šećera S, SF, ST, modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF te hidrokoloida K i G pri 0 °C

Uzorak	n	k [Pas ⁿ]	μ (pri 100 s ⁻¹)[Pas]	R ²
S	0,321 ^a ±0,02	3,881 ^a ±0,41	0,169 ^a ±0,02	0,996
SF	0,381 ^b ±0,03	5,107 ^b ±0,56	0,294 ^b ±0,03	0,992
ST	0,371 ^{a,b} ±0,03	8,563 ^c ±0,35	0,475 ^c ±0,05	0,994
S+HŠP	0,377 ^c ±0,05	10,871 ^c ±0,12	0,616 ^d ±0,01	0,995
S+HPDŠF	0,341 ^b ±0,02	14,786 ^f ±0,59	0,712 ^e ±0,01	0,996
SF+HŠP	0,294 ^a ±0,05	11,491 ^d ±0,11	0,445 ^b ±0,01	0,983
SF+HPDŠF	0,341 ^b ±0,01	13,143 ^e ±0,12	0,633 ^d ±0,01	0,996
ST+HŠP	0,339 ^b ±0,09	6,656 ^a ±0,12	0,318 ^a ±0,01	0,994
ST+HPDŠF	0,357 ^{b,c} ±0,02	9,661 ^b ±0,63	0,501 ^c ±0,01	0,996
S+K	0,322 ^c ±0,01	5,291 ^a ±0,28	0,233 ^a ±0,07	0,997
S+G	0,264 ^b ±0,02	10,202 ^c ±0,71	0,343 ^c ±0,02	0,956
SF+K	0,174 ^a ±0,05	9,332 ^c ±0,25	0,209 ^a ±0,03	0,881
SF+G	0,253 ^b ±0,02	7,984 ^b ±0,87	0,256 ^b ±0,04	0,984
ST+K	0,347 ^c ±0,02	8,754 ^{b,c} ±0,77	0,432 ^d ±0,09	0,982
ST+G	0,341 ^c ±0,03	15,479 ^d ±0,46	0,748 ^e ±0,11	0,985

„Power-law“ parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije, μ, prividna viskoznost; R², koeficijent determinacije

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-e) su statistički značajno različite (P < 0,05)

Tablica 46 Utjecaj skladištenja (16 mjeseci) na reološke parametre pasta od maline sa dodatkom šećera S, SF, ST, modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF te hidrokoloida K i G pri 10 °C

Uzorak	n	k [Pas ⁿ]	μ (pri 100 s ⁻¹)[Pas]	R ²
S	0,325 ^a ±0,01	3,149 ^a ±0,23	0,134 ^a ±0,02	0,993
SF	0,354 ^a ±0,07	4,451 ^b ±0,13	0,228 ^b ±0,02	0,990
ST	0,340 ^{a,b} ±0,03	7,719 ^c ±0,17	0,374 ^c ±0,06	0,993
S+HŠP	0,355 ^c ±0,01	9,047 ^b ±0,55	0,463 ^c ±0,03	0,992
S+HPDŠF	0,323 ^b ±0,09	13,133 ^d ±0,06	0,580 ^d ±0,02	0,996
SF+HŠP	0,277 ^a ±0,05	10,505 ^c ±0,12	0,377 ^b ±0,06	0,979
SF+HPDŠF	0,325 ^b ±0,07	13,167 ^d ±0,27	0,587 ^d ±0,01	0,988
ST+HŠP	0,309 ^b ±0,01	6,204 ^a ±0,44	0,259 ^a ±0,03	0,986
ST+HPDŠF	0,314 ^{b,c} ±0,02	8,392 ^b ±0,42	0,359 ^b ±0,05	0,995
S+K	0,296 ^c ±0,08	4,542 ^a ±0,17	0,178 ^a ±0,01	0,992
S+G	0,209 ^a ±0,01	10,789 ^d ±0,61	0,282 ^c ±0,07	0,878
SF+K	0,196 ^a ±0,02	8,859 ^c ±0,32	0,194 ^a ±0,09	0,902
SF+G	0,271 ^b ±0,01	6,188 ^b ±0,34	0,215 ^b ±0,03	0,987
ST+K	0,289 ^{b,c} ±0,05	8,309 ^c ±0,45	0,318 ^c ±0,05	0,954
ST+G	0,336 ^d ±0,02	13,015 ^e ±0,69	0,611 ^d ±0,04	0,978

Power-law^a parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije, μ, prividna viskoznost; R², koeficijent determinacije

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-e) su statistički značajno različite (P < 0,05)

Tablica 47 Utjecaj skladištenja (16 mjeseci) na reološke parametre pasta maline sa dodatkom šećera S, SF, ST, modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF te hidrokoloida K i G pri 20 °C

Uzorak	n	k [Pas ⁿ]	μ (pri 100 s ⁻¹)[Pas]	R ²
S	0,315 ^a ±0,09	2,566 ^a ±0,12	0,109 ^a ±0,02	0,996
SF	0,321 ^{a,b} ±0,09	3,814 ^b ±0,25	0,167 ^b ±0,03	0,989
ST	0,333 ^b ±0,08	6,244 ^c ±0,28	0,289 ^c ±0,04	0,986
S+HŠP	0,385 ^d ±0,02	7,643 ^c ±0,26	0,449 ^c ±0,03	0,997
S+HPDŠF	0,341 ^d ±0,03	12,703 ^f ±0,62	0,610 ^d ±0,01	0,989
SF+HŠP	0,253 ^a ±0,05	9,457 ^d ±0,51	0,304 ^b ±0,01	0,956
SF+HPDŠF	0,307 ^b ±0,01	11,725 ^e ±0,19	0,470 ^c ±0,06	0,997
ST+HŠP	0,303 ^b ±0,06	4,719 ^a ±0,07	0,191 ^a ±0,03	0,991
ST+HPDŠF	0,317 ^c ±0,07	6,938 ^b ±0,27	0,298 ^b ±0,05	0,994
S+K	0,289 ^b ±0,06	3,875 ^a ±0,13	0,146 ^a ±0,02	0,993
S+G	0,141 ^b ±0,05	7,906 ^c ±0,23	0,153 ^c ±0,06	0,907
SF+K	0,246 ^a ±0,07	8,189 ^c ±0,25	0,255 ^a ±0,09	0,984
SF+G	0,266 ^b ±0,01	5,439 ^b ±0,33	0,185 ^b ±0,02	0,989
ST+K	0,293 ^{b,c} ±0,03	5,975 ^b ±0,69	0,229 ^c ±0,07	0,982
ST+G	0,339 ^c ±0,02	10,114 ^d ±0,92	0,482 ^d ±0,01	0,982

Power-law^a parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije, μ, prividna viskoznost; R², koeficijent determinacije

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite (P < 0,05)

Tablica 48 Utjecaj skladištenja (16 mjeseci) na reološke parametre pasta maline sa dodatkom šećera S, SF, ST, modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF te hidrokoloida K i G pri 30 °C

Uzorak	n	k [Pas ⁿ]	μ (pri 100 s ⁻¹)[Pas]	R ²
S	0,326 ^a ±0,01	2,001 ^a ±0,11	0,089 ^a ±0,02	0,996
SF	0,312 ^a ±0,05	3,122 ^b ±0,12	0,131 ^b ±0,03	0,993
ST	0,312 ^a ±0,06	5,365 ^c ±0,06	0,226 ^c ±0,03	0,986
S+HŠP	0,302 ^d ±0,04	4,953 ^c ±0,18	0,166 ^d ±0,03	0,987
S+HPDŠF	0,299 ^{b,c} ±0,01	12,895 ^d ±0,54	0,512 ^f ±0,01	0,996
SF+HŠP	0,265 ^a ±0,04	8,396 ^c ±0,13	0,285 ^c ±0,07	0,994
SF+HPDŠF	0,349 ^e ±0,04	6,008 ^c ±0,24	0,309 ^e ±0,05	0,999
ST+HŠP	0,281 ^b ±0,01	4,235 ^a ±0,06	0,154 ^a ±0,05	0,992
ST+HPDŠF	0,303 ^c ±0,13	5,984 ^b ±0,28	0,241 ^b ±0,04	0,987
S+K	0,364 ^d ±0,02	2,827 ^a ±0,31	0,150 ^a ±0,03	0,995
S+G	0,249 ^b ±0,03	6,741 ^c ±0,19	0,212 ^c ±0,04	0,970
SF+K	0,149 ^a ±0,01	7,411 ^d ±0,27	0,147 ^a ±0,01	0,915
SF+G	0,261 ^b ±0,07	4,619 ^b ±0,23	0,154 ^a ±0,04	0,986
ST+K	0,305 ^c ±0,00	4,555 ^b ±0,18	0,185 ^b ±0,03	0,989
ST+G	0,318 ^c ±0,02	8,956 ^e ±0,29	0,387 ^d ±0,01	0,979

Power-law“ parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije, μ, prividna viskoznost; R², koeficijent determinacije

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite (P < 0,05)

Tablica 49 Utjecaj skladištenja (16 mjeseci) na reološke parametre pasta maline sa dodatkom šećera S, SF, ST, modificiranih škrobova HŠP i HPDŠF te hidrokoloida K i G pri 40 °C

Uzorak	n	k [Pas ⁿ]	μ (pri 100 s ⁻¹)[Pas]	R ²
S	0,347 ^c ±0,02	1,536 ^a ±0,09	0,076 ^a ±0,03	0,996
SF	0,311 ^b ±0,07	2,559 ^b ±0,12	0,107 ^b ±0,02	0,992
ST	0,282 ^a ±0,09	5,062 ^c ±0,25	0,185 ^c ±0,02	0,988
S+HŠP	0,283 ^c ±0,02	4,135 ^c ±0,06	0,174 ^d ±0,04	0,987
S+HPDŠF	0,316 ^d ±0,04	9,318 ^d ±0,36	0,485 ^f ±0,08	0,995
SF+HŠP	0,264 ^a ±0,08	7,034 ^c ±0,23	0,237 ^c ±0,01	0,990
SF+HPDŠF	0,343 ^e ±0,05	7,052 ^c ±0,17	0,343 ^e ±0,03	0,999
ST+HŠP	0,278 ^{a,b} ±0,09	3,568 ^a ±0,15	0,128 ^a ±0,01	0,994
ST+HPDŠF	0,289 ^b ±0,03	5,263 ^b ±0,12	0,199 ^b ±0,03	0,989
S+K	0,279 ^b ±0,01	3,339 ^a ±0,22	0,121 ^a ±0,02	0,996
S+G	0,259 ^b ±0,03	5,467 ^c ±0,38	0,179 ^c ±0,06	0,960
SF+K	0,142 ^a ±0,02	6,296 ^d ±0,39	0,121 ^a ±0,04	0,957
SF+G	0,305 ^c ±0,02	3,897 ^b ±0,25	0,159 ^b ±0,03	0,993
ST+K	0,305 ^{b,c} ±0,05	4,067 ^b ±0,23	0,163 ^{b,c} ±0,01	0,966
ST+G	0,311 ^c ±0,04	7,584 ^e ±0,17	0,318 ^d ±0,08	0,966

Power-law^a parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije, μ, prividna viskoznost; R², koeficijent determinacije

Vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima (a-f) su statistički značajno različite (P < 0,05)

Tablica 50 Utjecaj skladištenja (8 i 16 mjeseci) na temperature zamrzavanja (T_0 i T_p) i promjenu entalpije zamrzavanja pasta maline sa dodatkom različitih šećera

<i>Uzorak</i>	T_0 (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/s)
<i>Nakon 8 mjeseci</i>			
S	-22.16 ^a ±0.45	-22.80 ^a ±1.67	107.94 ^b ±1.13
SF	-22.97 ^a ±0.82	-23.26 ^a ±0.21	103.48 ^a ±0.59
ST	-23.06 ^a ±0.58	-22.83 ^a ±1.34	104.64 ^a ±0.91
<i>Nakon 16 mjeseci</i>			
S	-21.35 ^a ±1.02	-20.59 ^a ±1.19	106.24 ^a ±1.26
SF	-20.94 ^a ±1.20	-20.80 ^a ±1.39	110.10 ^b ±1.77
ST	-21.03 ^a ±0.80	-19.47 ^a ±0.73	116.91 ^c ±0.50

S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; T_0 – početna temperatura zamrzavanja; T_p – temperatura vrha krivulje.; ΔH –promjena entalpije zamrzavanja. Vrijednosti u istom stupcu sa različitim eksponentom (a-c) su značajno različite ($P < 0.05$).

Tablica 51 Utjecaj skladištenja (8 i 16 mjeseci) na temperature odmrzavanja (T_0 i T_p) i promjenu entalpije odmrzavanja pasta maline sa dodatkom različitih šećera

<i>Uzorak</i>	T_0 (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/s)
<i>Nakon 8 mjeseci</i>			
S	-12.00 ^b ±0.09	-3.34 ^b ±0.34	104.90 ^c ±0.82
SF	-12.62 ^a ±0.43	-4.08 ^a ±0.21	99.77 ^a ±1.25
ST	-11.88 ^{a,b} ±0.36	-3.77 ^{a,b} ±0.44	100.41 ^b ±0.73
<i>Nakon 16 mjeseci</i>			
S	-11.31 ^c ±0.11	-3.06 ^b ±0.19	113.81 ^c ±1.55
SF	-13.08 ^a ±0.44	-4.28 ^a ±0.35	100.74 ^a ±0.97
ST	-11.95 ^b ±0.30	-3.89 ^a ±0.22	106.12 ^b ±1.15

S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; T_0 – početna temperatura odmrzavanja; T_p – temperatura vrha krivulje.; ΔH –promjena entalpije odmrzavanja. Vrijednosti u istom stupcu sa različitim eksponentom (a-c) su značajno različite ($P < 0.05$).

Tablica 52 Utjecaj skladištenja (8 i 16 mjeseci) na temperature zamrzavanja (T_0 i T_p) i promjenu entalpije zamrzavanja pasta maline sa dodatkom različitih šećera i modificiranih škrobova

<i>Uzorak</i>	T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (J/s)
<i>Nakon 8 mjeseci</i>			
S+ HŠP	-23.05 ^a ±0.77	-22.89 ^{a,c} ±0.93	105.63 ^c ±1.44
S+ HPDŠF	-23.87 ^a ±0.62	-23.16 ^{a,b} ±1.37	99.11 ^{a,b} ±1.24
SF+ HŠP	-22.77 ^a ±1.32	-22.48 ^{b,c} ±0.40	100.61 ^{a,c} ±1.06
SF+ HPDŠF	-23.85 ^a ±1.04	-24.68 ^a ±0.37	93.75 ^a ±3.12
ST+ HŠP	-21.25 ^b ±0.12	-20.14 ^d ±0.47	110.55 ^d ±1.05
ST+ HPDŠF	-20.83 ^b ±0.01	-19.82 ^d ±0.13	104.82 ^{b,c,d} ±0.47
<i>Nakon 16 mjeseci</i>			
S+ HŠP	-22.39 ^{a,b} ±1.13	-21.81 ^{a,b} ±0.29	107.54 ^{a,b} ±0.99
S+ HPDŠF	-21.72 ^b ±0.78	-21.27 ^{b,c} ±1.41	101.83 ^a ±1.18
SF+ HŠP	-23.77 ^a ±0.14	-23.12 ^a ±1.02	104.19 ^a ±0.54
SF+ HPDŠF	-24.41 ^a ±0.90	-23.51 ^a ±1.49	100.92 ^a ±0.24
ST+ HŠP	-21.42 ^b ±1.07	-20.03 ^c ±0.04	113.35 ^b ±1.41
ST+ HPDŠF	-22.64 ^{a,b} ±0.40	-21.06 ^c ±0.40	112.63 ^b ±1.98

S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; HŠP, hidroksipropilirani škrob tapioke; HPDŠF, hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza; T_0 – početna temperatura zamrzavanja; T_p – temperatura vrha krivulje.; ΔH –promjena entalpije zamrzavanja. Vrijednosti u istom stupcu sa različitim eksponentom (a-d) su značajno različite ($P < 0.05$).

Tablica 53 Utjecaj skladištenja (8 i 16 mjeseci) na temperature odmrzavanja (T_0 i T_p) i promjenu entalpije odmrzavanja pasta maline sa dodatkom različitih šećera i modificiranih škrobova

<i>Uzorak</i>	T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (J/s)
<i>Nakon 8 mjeseci</i>			
S+ HSP	-12.37 ^c ±0.09	-4.45 ^a ±0.06	102.09 ^c ±1.68
S+ HPDŠF	-12.81 ^b ±0.31	-4.47 ^a ±0.24	93.93 ^b ±1.71
SF+ HŠP	-12.16 ^{c,d} ±0.22	-4.52 ^a ±0.22	100.52 ^c ±1.29
SF+ HPDŠF	-13.85 ^a ±0.21	-4.75 ^a ±0.28	88.35 ^a ±0.80
ST+ HŠP	-11.04 ^e ±0.56	-3.39 ^b ±0.04	107.39 ^d ±0.82
ST+ HPDŠF	-11.18 ^{d,e} ±0.82	-3.17 ^c ±0.06	104.73 ^{c,d} ±0.82
<i>Nakon 16 mjeseci</i>			
S+ HŠP	-12.64 ^b ±0.35	-4.15 ^{a,b} ±0.34	99.78 ^{a,b} ±0.78
S+ HPDŠF	-13.95 ^a ±0.46	-4.27 ^{a,b} ±0.24	94.88 ^a ±1.78
SF+ HŠP	-12.42 ^b ±0.11	-3.86 ^{b,c} ±0.29	105.03 ^{b,c} ±1.25
SF+ HPDŠF	-12.83 ^b ±0.37	-4.38 ^a ±0.11	95.01 ^a ±0.49
ST+ HŠP	-12.09 ^{b,c} ±0.57	-3.29 ^c ±0.32	118.59 ^d ±1.65
ST+ HPDŠF	-11.96 ^c ±0.31	-3.50 ^c ±0.15	111.65 ^c ±1.13

S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; HŠP, hidrosipropilirani škrob tapioke; HPDŠF, hidrosipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza; T_0 – početna temperatura odmrzavanja; T_p – temperatura vrha krivulje.; ΔH –promjena entalpije odmrzavanja. Vrijednosti u istom stupcu sa različitim eksponentom (a-e) su značajno različite (P < 0.05).

Tablica 54 Utjecaj skladištenja (8 i 16 mjeseci) na temperature zamrzavanja (T_0 i T_p) i promjenu entalpije zamrzavanja pasta maline sa dodatkom različitih šećera i hidrokoloida

<i>Uzorak</i>	T_0 (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/s)
<i>Nakon 8 mjeseci</i>			
S+K	-21.91 ^b ±0.26	-21.85 ^{a,b} ±0.65	102.93 ^{a,b} ±0.38
S+G	-21.19 ^{b,c} ±1.03	-21.07 ^b ±0.29	107.67 ^d ±0.94
SF+K	-23.78 ^a ±0.52	-23.01 ^a ±1.06	101.73 ^a ±0.89
SF+G	-23.34 ^a ±0.14	-22.49 ^a ±0.74	105.25 ^c ±0.79
ST+K	-22.83 ^{a,b} ±0.86	-22.27 ^a ±0.89	104.59 ^{b,c} ±1.53
ST+G	-19.95 ^c ±0.29	-18.94 ^c ±0.11	111.18 ^e ±0.53
<i>Nakon 16 mjeseci</i>			
S+K	-19.17 ^c ±1.36	-17.89 ^d ±1.24	114.15 ^b ±0.77
S+G	-19.54 ^c ±0.16	-17.65 ^d ±1.31	123.77 ^c ±1.30
SF+K	-23.26 ^a ±0.30	-21.89 ^a ±0.54	107.11 ^a ±1.02
SF+G	-19.82 ^c ±0.89	-18.79 ^{c,d} ±0.75	112.59 ^b ±1.34
ST+K	-22.30 ^{a,b} ±1.05	-20.48 ^{a,b} ±1.70	112.48 ^b ±1.04
ST+G	-22.06 ^b ±0.87	-19.94 ^{b,c} ±0.41	113.70 ^b ±0.89

S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; K, karaja; G, guar; T_0 – početna temperatura zamrzavanja; T_p – temperatura vrha krivulje.; ΔH –promjena entalpije zamrzavanja. Vrijednosti u istom stupcu sa različitim eksponentom (a-e) su značajno različite ($P < 0.05$).

Tablica 55 Utjecaj skladištenja (8 i 16 mjeseci) na temperature odmrzavanja (T_0 i T_p) i promjenu entalpije odmrzavanja pasta maline sa dodatkom različitih šećera i hidrokoloida

<i>Uzorak</i>	T_0 (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/s)
<i>Nakon 8 mjeseci</i>			
S+K	-12.13 ^b ±0.09	-3.59 ^{b,c} ±0.41	98.08 ^a ±0.38
S+G	-12.14 ^b ±0.16	-3.87 ^b ±0.12	104.19 ^c ±0.63
SF+K	-12.46 ^a ±0.17	-4.50 ^a ±0.09	93.33 ^a ±0.86
SF+G	-12.35 ^{a,b} ±0.23	-4.38 ^a ±0.05	97.85 ^a ±0.90
ST+K	-11.09 ^d ±0.06	-3.23 ^c ±0.03	101.96 ^b ±0.82
ST+G	-11.76 ^c ±0.03	-2.39 ^d ±0.49	108.54 ^d ±0.14
<i>Nakon 16 mjeseci</i>			
S+K	-11.41 ^d ±0.08	-3.38 ^{a,b} ±0.78	111.91 ^{b,c} ±1.71
S+G	-11.59 ^c ±0.06	-3.34 ^b ±0.12	113.71 ^c ±1.29
SF+K	-12.15 ^a ±0.13	-3.79 ^a ±0.26	100.39 ^a ±0.52
SF+G	-11.58 ^{c,d} ±0.17	-3.35 ^b ±0.11	109.27 ^b ±0.73
ST+K	-11.65 ^{b,c,d} ±0.21	-3.40 ^{a,b} ±0.16	112.07 ^c ±0.99
ST+G	-11.79 ^{a,b} ±0.55	-3.34 ^b ±0.16	112.98 ^c ±1.33

S, saharoza; F, fruktoza; T, trehaloza; K, karaja; G, guar; T_0 – početna temperatura odmrzavanja; T_p – temperatura vrha krivulje.; ΔH –promjena entalpije odmrzavanja. Vrijednosti u istom stupcu sa različitim eksponentom (a-d) su značajno različite ($P < 0.05$).

5. RASPRAVA

5. 1. Nakon pripreme uzoraka

Aroma

Rezultati istraživanja utjecaja dodatka šećera (saharoze, S; saharoze i fruktoze, SF; saharoze i trehaloze, ST), modificiranih škrobova (hidropsipilirani škrob tapioke, HŠP; hidropsipiril di-škrob fosfat voštanog kukuruza, HPDŠF), hidrokoloida (karaja, K; guar, G) i skladištenja na zadržavanje pojedinih aromatičnih sastojaka različitih pasta od maline su prikazani u **Tablicama 7-10** i na **Slikama 33-38**.

Kao što se može vidjeti u **Tablici 7** u pastama maline identificirano je dvadeset pet aromatičnih sastojaka. Radi boljeg prikaza i uočavanja razlika u zadržavanju pojedinih identificiranih aromatičnih sastojaka, sastojci su podijeljeni u pet skupina. To su kiseline, karbonilni spojevi, terpenoidi, laktoni i alkoholi.

Najveći dio svih aromatičnih sastojaka prisutan je u svježoj kaši maline, dok je u pasteriziranoj kaši kao i pripremljenim pastama došlo do većih ili manjih gubitaka aromatičnih sastojaka.

Terpenoidi

Rezultati ranijih istraživanja istaknuli su terpenoide kao vrlo važnu skupinu aromatičnih sastojaka maline (Pyysalo i sur., 1976.; Honkanen i Hirvi, 1990.; Larsen i sur., 1991.; Malowicki i sur., 2008b.) pa su stoga oni i izdvojeni kao zasebna skupina. Od terpenoida u radu je određivano zadržavanje α -felandrena, limonena, sabinena linaloola, β -kariofilena, α -terpineola, geraniola, α -jonona, α -jonola i β -jonona.

Na **Slikama 33-35** prikazani su rezultati sadržaja odabranih terpenoida u uzorcima sa dodatkom šećera (pojedinačno i u smjesama), šećera i modificiranih škrobova te šećera i hidrokoloida. Iz rezultata na **Slici 33** vidi se da dodatkom šećera u pastu maline dolazi do povećanja sadržaja terpenoida u odnosu na pasteriziranu kašu maline. Povećanje sadržaja terpenoida je podjednako dodatkom bilo koje kombinacije šećera (S, SF ili ST). U **Tablici 8** prikazan je utjecaj dodatka šećera (S, SF, ST) na zadržavanje α -jonona, β -jonona i α -jonola. Iz rezultata se vidi da smjesa šećera ST ima najveći utjecaj na zadržavanje α i β -jonona (najzastupljeniji terpenoidi u malini) u odnosu na uzorak pasterizirane kaše maline, dok na zadržavanje α -jonola najviše utječe dodatak šećera saharoze.

Na **Slici 34** prikazan je utjecaj dodatka šećera i modificiranih škrobova (HŠP, HPDŠF) na sadržaj terpenoida te se iz rezultata može vidjeti da dodatak saharoze u smjesi sa bilo kojim šećerom (fruktoza ili trehaloza) i modificiranim škrobom ima veći utjecaj na sadržaj terpenoida nego sama saharoza u smjesi sa modificiranim škrobovima. Najveći utjecaj na

sadržaj terpenoida u pasti maline imao je dodatak smjese šećera ST i HPDŠF. Sadržaj terpenoida u tom uzorku bio 1,36 puta veći nego u uzorku sa dodatkom šećera ST. U **Tablici 9** je prikazan utjecaj dodatka šećera (S, SF, ST) i modificiranih škrobova (HŠP, HPDŠF) na zadržavanje α -jonona, β -jonona i α -jonola. Iz rezultata se vidi da smjesa šećera ST i modificiranog škroba HPDŠF ima najveći utjecaj na zadržavanje α i β -jonona, dok na zadržavanje α -jonola najviše utječe dodatak šećera S i modificiranog škroba HŠP.

Što se tiče utjecaja dodatka šećera (S, SF, ST) i hidrokoloida (K, G) na sadržaj terpenoida (**Slika 35**) vidi se da dodatkom hidrokoloida dolazi do povećanja sadržaja terpenoida u odnosu na uzorke sa dodatkom šećera (pojedinačno i u smjesama). Najveći utjecaj na sadržaj terpenoida u pasti maline imao je dodatak smjese šećera ST i K. Sadržaj terpenoida u tom uzorku bio 1,49 puta veći nego u uzorku sa dodatkom smjese šećera ST. U **Tablici 10** je prikazan utjecaj dodatka šećera (S, SF, ST) i hidrokoloida (K, G) na zadržavanje α -jonona, β -jonona i α -jonola. Iz rezultata se vidi da smjesa šećera ST i karaje ima najveći utjecaj na zadržavanje α i β -jonona, dok na zadržavanje α -jonola najviše utječe dodatak šećera S i guara.

Karbonilni spojevi

Iz skupine karbonilnih spojeva u radu je ispitivano djelovanje dodataka na zadržavanje 2-heksanala, 4(4-hidroksifenil)-butan-2-ona, 2-nonanona, nonanala, 1-nonen-3-ona, dekanala, 2-undekanona i b-damascenona. Navedeni sastojci zadržani su u svim pastama maline. Na Slikama **33-35** prikazano je zadržavanje karbonilnih spojeva koje se kretalo u rasponu od 12,117 u pasteriziranoj kaši maline pa do 64,993 u pasti maline sa dodatkom ST+K(izraženo u površinama pikova). U literaturi se često svježa, zelena mirisna voćna nota vezuje uz prisustvo karbonilnih sastojaka (Fischer i Hammerschmidt, 1992; Mallowicki i sur., 2008a). Toplinskom obradom ili smrzavanjem dolazi do smanjenja udjela tih sastojaka pa su zamjetne razlike u aromi u odnosu na svježe voće (Douillard i Guichard, 1990; Schieberle, 1994; Ibáñez i sur., 1998). Karbonilni sastojci su u približno istom sadržaju zadržani u pastama maline sa dodatkom šećera (S, SF i ST)(**Slika 33**). Dodatak bilo koje kombinacije dodanog šećera nije doprinio puno većem zadržavanju karbonilnih sastojaka u odnosu na pasteriziranu kašu maline.

U pastama maline sa dodatkom šećera (S, SF) i modificiranih škrobova (HŠP, HPDŠF) gotovo da nema razlike u zadržavanju karbonilnih sastojaka, no, zato je dodatak ST sa modificiranim škrobovima doprinio gotovo dvostruko većem zadržavanju istih u pastama maline (**Slika 34**).

Smjesa šećera i hidrokoloida je također utjecala na sadržaj karbonilnih sastojaka. Najmanje zadržavanje je uočeno kod dodatka saharoze i karaje, a najveće kod dodatka ST i karaje.

Podjednak utjecaj na sadržaj karbonilnih sastojaka je imao dodatak saharoze i guaru, kao i SF sa bilo kojim hidrokolidom (**Slika 35**).

Kiseline

U **Tablici 7** može se vidjeti da su u pastama maline identificirane octena, heksanska, oktanska, nonanska i dekanska kiselina. Heksanska kiselina doprinosi nepoželjnoj aromi voća (Ulrich, 1997). Određena je u vrlo maloj količini u svježoj kaši maline kao i u pasteriziranoj te u svim pastama. **Tablica 8** pokazuje da dodatak bilo koje kombinacije šećera nije imao veći utjecaj na zadržavanje heksanske kiseline. Na zadržavanje heksanske kiseline nisu imale veći utjecaj niti smjese šećera (S, SF) i modificiranih škrobova ili hidrokoloida (**Tablice 9, 10**). Značajnije manji sadržaj heksanoatne kiseline zamijećen je dodatkom šećera ST i modificiranih škrobova ili hidrokoloida, dok je najveći utjecaj na smanjenje sadržaja gore navedenog sastojka imala smjesa šećera ST i karaje.

Općenito, sadržaj kiselina u svim pastama je značajno manji u odnosu na svježu i pasteriziranu kašu maline. Dodatak šećera SF i ST podjednako utječe na smanjenje sadržaja kiselina u odnosu na pasteriziranu kašu maline, dok je kod saharoze taj utjecaj neznatan.

Kiseline su u otprilike istoj količini zadržane u pastama sa dodatkom šećera (S, SF) i modificiranih škrobova. Dodatak ST i modificiranih škrobova doprinio je nešto manjem zadržavanju kiselina, što se može vidjeti na **Slici 34**.

U pastama maline sa dodatkom šećera i hidrokoloida najmanji utjecaj na smanjenje sadržaja kiselina ima saharoza sa bilo kojim hidrokolidom. Smjese (SF+K i SF+G) kao i ST+G imaju nešto veći utjecaj na smanjenje sadržaja kiselina, dok najveći utjecaj ima ST+K (**Slika 35**).

Cis-3-heksen-1-ol i delta – dekalakton

Od alkohola je izoliran nezasićeni *cis*-3-heksen-1-ol koji doprinosi zelenoj noti ili noti lista u aromi maline, kao i u aromi drugog voća (Arctander, 1969; Seeram i sur., 2006). Kod *cis*-3-heksen-1-ol niti jedan dodatak u pastu maline nije značajnije utjecao na njegovo zadržavanje u odnosu na pasteriziranu kašu maline (**Slika 36**). U pastu maline sa dodatkom ST i HPDŠF zadržana je nešto veća količina gore navedenog sastojka u odnosu na sve druge paste.

Miris d-dekalaktona opisuje se kao voćni, kremasti, posebice nalik na breskvu. Dobiveni rezultati pokazuju vidljive razlike u zadržavanju ovog laktone ovisno o dodacima. Zadržavanje je puno veće u pastama sa dodatkom šećera i modificiranih škrobova ili šećera i hidrokoloida u odnosu na uzorke samo sa dodatkom šećera (**Slike 37 i 38**). Najveće zadržavanje navedenog sastojka je ostvareno dodatkom ST i hidrokoloida karaje (**Slika 38**).

Boja

U **Tablici 11** su prikazani rezultati parametara boje (L , a^* i b^*) za pastu maline pripremljenu pasterizacijom sa dodatkom šećera saharoze ili smjesom saharoze i fruktoze, odnosno saharoze i trehaloze. Osim parametara boje prikazane su i vrijednosti za promjenu boje uzoraka kojima su dodani šećeri (pojedinačno i u smjesama) u odnosu na uzorak bez dodatka šećera, te chroma vrijednosti. Iz rezultata je vidljivo da pasterizirana pasta bez ikakvih dodataka ima najniže L , a^* i b^* vrijednosti, a dodatkom šećera te vrijednosti rastu. Dodatkom saharoze odnosno saharoze i fruktoze dolazi do malog povećanja vrijednosti L , dok je dodatkom saharoze i trehaloze taj porast jače izražen. Što se tiče a^* i b^* vrijednosti, dodatkom saharoze odnosno saharoze i fruktoze dolazi do malih ili gotovo nikakvih promjena navedenih vrijednosti, dok je dodatkom saharoze i trehaloze vidljivo povećanje tih vrijednosti. Promjena boje (ΔE) uzorka sa dodatkom saharoze i trehaloze je veća u odnosu na uzorke sa dodatkom saharoze ili saharoze i fruktoze. Chroma vrijednosti su također niže za uzorke sa dodatkom saharoze ili saharoze i fruktoze dok dodatkom saharoze i trehaloze dolazi do njihovog povećanja.

U **Tablici 12** su prikazani rezultati parametara boje (L , a^* i b^*) te ΔE i chroma vrijednosti za paste maline sa dodatkom šećera (pojedinačno i u smjesama) i modificiranih škrobova (hidroksipropilirani škrob tapioke i hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza). Iz rezultata je vidljivo da pasta sa dodatkom saharoze i HŠP ima najniže L , a^* i b^* vrijednosti, dok dodatkom istog šećera sa HPDŠF, te su vrijednosti malo veće. Dodatkom saharoze i fruktoze u kombinaciji sa bilo kojim modificiranim škrobom dolazi do dodatnog povećanja vrijednosti L , dok je dodatkom saharoze i trehaloze taj porast jače izražen. Što se tiče a^* i b^* vrijednosti, dodatkom saharoze i HPDŠF, odnosno saharoze i fruktoze te HŠP vidljivo je malo povećanje vrijednosti u odnosu na pastu sa dodatkom saharoze i HŠP, dok je dodatkom saharoze i trehaloze to povećanje jače izraženo. Najveća promjena boje (ΔE) uzorka je nastala dodatkom saharoze i trehaloze te HŠP u odnosu na ostale ispitivane uzorke. Chroma vrijednosti su također niže za uzorke sa dodatkom saharoze ili saharoze i fruktoze i modificiranih škrobova dok dodatkom saharoze i trehaloze te istih škrobova dolazi do njihovog povećanja.

Što se tiče uzoraka pasta maline sa dodatkom šećera (pojedinačno i u smjesama) sa dodatkom hidrokoloida (guar i karaja), L vrijednosti slijede isti trend kao i L vrijednosti za uzorke sa dodatkom šećera i modificiranih škrobova. a^* i b^* vrijednosti su najveće za uzorak sa dodatkom saharoze i trehaloze te guara, dok su za ostale uzorke vrijednosti niže i slične (**Tablica 13**). Najveća promjena boje (ΔE) uzorka je nastala dodatkom saharoze i trehaloze te G u odnosu na uzorke sa dodatkom saharoze, saharoze i fruktoze i hidrokoloida, isto kao i kod uzoraka sa dodatkom šećera i modificiranih škrobova. Chroma vrijednost se također

dodatkom saharoze i trehaloze te oba hidrokoloida povećava u odnosu na uzorke sa dodatkom saharoze ili saharoze i fruktoze i hidrokoloida.

Priprema pasta od maline pasterizacijom je standardni postupak pripreme ovog poluproizvoda u industriji. Na taj način se jednim dijelom gube nositelji boje. Dodatak šećera, modificiranih škrobova ili hidrokoloida sprječava gubitak boje u većoj ili manjoj mjeri. Iz rezultata prikazanih u **Tablicama 11, 12 i 13** se može vidjeti da dodatkom trehaloze dolazi do smanjenja promjene boje u odnosu na uzorke pripremljene bez dodatka trehaloze. Od tih uzoraka najveće smanjenje promjene boje imaju uzorci samo sa dodatkom trehaloze, zatim slijede uzorci sa dodatkom trehaloze i modificiranih škrobova, dok uzorci sa dodatkom trehaloze i hidrokoloida imaju najmanje smanjenje promjene boje u odnosu na uzorke bez dodatka trehaloze.

Antocijani

U **Tablicama 14, 15 i 16** prikazana je promjena koncentracije antocijana, degradacije antocijana, koncentracije polifenola te antioksidativne aktivnosti s promjenom vrste dodataka u pastu maline.

Iz rezultata u **Tablici 14** je vidljivo da dodatkom trehaloze dolazi do značajnog povećanja zadržavanja antocijana u uzorcima pasta od maline. Također se može vidjeti da zamjena jednog dijela saharoze trehalozom daje znatno veći utjecaj na zadržavanje antocijana nego sama saharoza ili smjesa saharoze i fruktoze. Poznato je da veća koncentracija šećera u voćnim proizvodima utječe na stabilnost antocijana (Wrolstad i sur., 1990.). Ovaj utjecaj se može objasniti činjenicom da dodatak šećera smanjuje aktivitet vode. Čak i neznatne promjene u koncentraciji šećera i aktiviteta vode mogu utjecati na stabilnost pigmenta.

Iz rezultata u **Tablici 15** je vidljivo da dodatak modificiranih škrobova također utječe na zadržavanje antocijana. Uzorci pasta maline sa dodatkom šećera i hidroksipropil di-škrob fosfata voštanog kukuruza ima veće zadržavanje antocijana nego uzorci sa dodatkom šećera i hidroksipropiliranog škroba tapioke. Najveće zadržavanje antocijana je imao uzorak sa dodatkom smjese šećera saharoze i trehaloze te hidroksipropil di-škrob fosfata voštanog kukuruza . Povećanje zadržavanja antocijana vjerojatno je posljedica različitih interakcija između sastavnih komponenata uzrokovanih različitim dodacima prilikom pripreme uzoraka. Jedan od značajnih procesa vjerojatno je želatinizacija škroba koja se odvija prilikom pripreme uzoraka.

U **Tablici 16** je prikazan utjecaj dodatka različitih šećera, pojedinačno i u smjesama, i hidrokoloida na zadržavanje antocijana u pastama maline. Dodatak hidrokoloida također ima pozitivan utjecaj na zadržavanje antocijana. Iz rezultata zadržavanja antocijana u pastama maline sa dodatkom šećera (S - saharoze, SF – saharoze i fruktoze, ST – saharoze i

trehaloze) i hidrokoloida (K – karaja, G – guar) je vidljivo da guar ima veći utjecaj na zadržavanje antocijana nego karaja. Najveće zadržavanje antocijana je imao uzorak sa dodatkom smjese šećera saharoze i trehaloze te guara.

Visoke temperature utječu na degradaciju antocijana, a uzorci su pripremljeni pri visokoj temperaturi. Dodatak šećera, pojedinačni i u smjesama, modificiranih škrobova ili hidrokoloida u pastu maline je utjecao na zadržavanje antocijana u odnosu na uzorak bez ikakvih dodataka.

Polifenoli

Istraživanja slobodnih radikala su potvrdila da hrana bogata antioksidansima ima važnu ulogu u prevenciji kardiovaskularnih bolesti (Haenen i sur., 1997.; Bagachi i sur., 2000.), bolesti raka (Dragsted i sur.,1993.), neurodegenerativnih bolesti (Okuda i sur., 1992.), upalnih procesa (Crespo i sur.,1999.) te problema uzrokovanih odumiranjem stanica i starenjem kože (Deters i sur.,2001.). Novija istraživanja naglašavaju dodatnu ulogu polifenolnih komponenti viših biljaka koje mogu djelovati kao antioksidansi, ili putem drugih mehanizama koji doprinose antikarcinogenom ili kardioprotektivnom djelovanju (Huang i Ferrano, 1992.; Newmark, 1992.).

Promjena koncentracije polifenola je istraživana u svim uzorcima pasta od maline (**Tablice 14, 15, 16**). Iz rezultata se može vidjeti da promjena koncentracije polifenola slijedi trend promjene koncentracije antocijana. Veća koncentracija polifenola je zamijećena kod uzorka pripravljenog sa smjesom šećera saharoze i trehaloze i u uzorcima iste smjese šećera, ali u kombinaciji sa modificiranim škrobom voštanog kukuruza ili guara (**Tablice 15 i 16**).

Antioksidativna aktivnost

Posljedica procesiranja i skladištenja hrane je gubitak nutrijenata gdje postoji vrlo malo dostupnih podataka o potencijalnim interakcijama prirodnih i sintetskih antioksidanasa sa drugim sastojcima hrane tijekom industrijskog procesiranja hrane, kuhanja i skladištenja.(Pokorny, 2001.)

Iz **Tablica 14, 15 i 16** je također vidljivo da antioksidacijska aktivnost uzoraka slijedi trend porasta koncentracije antocijana i polifenola. Uzorci sa smjesom šećera saharoze i trehaloze su imali veću antioksidacijsku aktivnost od ostalih što se podudara sa većom koncentracijom antocijana i polifenola u uzorcima.

Degradacija antocijana

Što se tiče degradacije antocijana (**Tablice 14, 15, 16**) rezultati su obrnuti od rezultata za sadržaj antocijana, polifenola i antioksidativnu aktivnost. Sadržaj antocijana i polifenola kao i antioksidativna aktivnost su rasli sa dodatkom smjese saharoze i trehaloze u uzorke pasta od maline, dok je degradacija antocijana opadala. Uzrok smanjenja koncentracije antocijana je povećanje degradacije (npr. zbog djelovanja visoke temperature prilikom pripreme uzoraka). Kako je koncentracija antocijana u uzorcima sa dodatkom trehaloze veća, degradacija je manja.

Reološka svojstva

Rezultati istraživanja utjecaja dodatka šećera (saharoze, S; saharoze i fruktoze, SF; saharoze i trehaloze, ST), modificiranih škrobova (hidroksipropilirani škrob tapioke, HŠP; hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza, HPDŠF), hidrokoloida (karaja, K; guar, G) na reološka svojstva različitih pasta od maline su prikazani u **Tablicama 17-21** i na **Slikama 39-44**. Reološka svojstva pripremljenih pasta maline mjerena su rotacijskim viskozimetrom.

U **Tablicama 17-21** prikazani su rezultati mjerenja reoloških svojstava pasta na temperaturi 0 °C, 10 °C, 20 °C, 30 °C i 40 °C. Odmah nakon pripreme, paste su hladene odnosno zagrijavane na zadane temperature te su provedena mjerenja reoloških svojstava tako da se brzina smicanja povećavala od 1 do 200 okr/min. Nakon provedenog uzlaznog mjerenja provedeno je i povratno mjerenje.

Kod svih mjerenja referentni uzorak je bila pasterizirana kaša maline bez dodataka. Iz podataka u **Tablicama 17-21** i **Slikama 39-44** vidi se da je dodatkom ispitivanih šećera (pojedinačno i u smjesama) kod svih pet temperatura došlo do povećanja konzistencije paste maline. Krokida i sur. (2001) su uspoređivali smična naprezanja voćnih pulpi obuhvaćajući guavu, maline, ananas, marelicu, jabuku, mango, kupine i ustanovili da sve voćne pulpe imaju pseudoplastični karakter i da povećanjem temperature dolazi do smanjenja reoloških svojstava. Konzistencija pasta SF i ST je bila veća nego konzistencija paste S, dok između pasta SF i ST nije bilo značajnije razlike. Slične rezultate su objavili Wie i sur. (2001) kada su određivali reološka svojstva komercijalnih voćnih pasta. Iz navedenih podataka je također vidljivo da sve paste sa dodatkom šećera imaju veću konzistenciju od pasterizirane kaše maline. Pasterizirana kaša maline kao i većina pasta u koje su dodani ispitivani dodaci na 0, 10, 20, 30 i 40 °C su ne-Newtonske pseudoplastične tekućine ($n < 1$), dok neke od njih pri 0 °C pokazuju drugi karakter. Najveću konzistenciju kod svih temperatura je imala pasta ST.

Iz **Tablica 17-21** i **Slika 39-44** vidljivo je značajno povećanje konzistencije dodatkom HPDŠF, hidroksipropil di-škrob fosfata voštanog kukuruza, u paste S i ST kod svih pet temperatura dok se konzistencija paste SF nije značajno mijenjala. Dodatkom HŠP, hidroksipropiliranog škroba tapioke došlo je do smanjenja konzistencije pasta S i SF kod svih temperatura mjerenja, dok je jedino u pasti ST utjecao na povećanje konzistencije. Najveću konzistenciju kod svih temperatura je imala pasta ST sa dodatkom HPDŠF, hidroksipropil di-škrob fosfata voštanog kukuruza.

Što se tiče utjecaja hidrokoloida na paste od maline, iz rezultata je vidljivo da imaju različit utjecaj na paste od maline u ovisnosti o dodanom šećeru i temperaturi mjerenja reoloških parametara. Dodatak guaru nije imao utjecaj na konzistenciju paste maline S, dok je u pastama SF i ST došlo do vidljivog povećanja konzistencije njegovim dodatkom.

Podaci u **Tablicama 17-21** i na **Slikama 39-44** su pokazali da je dodatak guaru u pastu ST kod svih temperatura uzrokovao veliko povećanje konzistencije. Konzistencija pasta S i SF sa dodatkom karaje se smanjila ili se nije pretjerano razlikovala od pasta samo sa dodatkom šećera. Najveću konzistenciju kod svih temperatura mjerenja imala je pasta SF sa dodatkom guaru.

Alvarez i sur., 2006, su zaključili da temperatura utječe na reološka svojstva različitih džemova. Slični rezultati su dobiveni u ovom istraživanju sa različitim dodacima u pastama maline. Povišenjem temperature konzistencija se smanjuje ali ne jednako kod svih dodataka. Najveće smanjenje je vidljivo dodatkom HPDŠF u pastu ST uspoređujući temperature mjerenja u rasponu od 0-40 °C. Kod dodatka hidrokoloida u paste od maline, najveće smanjenje je vidljivo dodatkom karaje u pastu ST uspoređujući temperature mjerenja u rasponu od 0-40 °C. Bez obzira što se povišenjem temperature konzistencija pasta smanjuje, one su i dalje ne-Newtonovske, stacionarne tekućine.

Snižanjem temperature sa 20 °C na 0 °C povećava se konzistencija pasta, sve paste su i dalje stacionarne pseudoplastične tekućine osim S i SF sa dodatkom guaru.

Podaci na **Slikama 40 i 42** su pokazali da su paste S i SF sa dodatkom guaru pri 0 °C nestacionarne reopektičke tekućine. Konzistencija je veća dodatkom guaru u odnosu na karaju kod svih pasta osim ST na 0 °C i 40 °C. Najrazličitiji utjecaj guar je imao dodatkom u pastu ST, jer se konzistencija smanjila na 0 °C, povećala na 10, 20 i 30 °C, a na 40 °C se nije mijenjala značajno.

Podaci u danim tablicama i slikama pokazuju da od ispitivanih modificiranih škrobova i hidrokoloida dodatkom u paste S, SF i ST na konzistenciju više utječu HPDŠF i guar od HŠP i karaje.

Rezultati ostalih reoloških parametara pasta maline sa dodatkom šećera, modificiranih škrobova i hidrokoloida su pokazali istu tendenciju rasta kao i konzistencija.

Termofizikalna svojstva

U **Tablicama 22-27** prikazani su rezultati istraživanja utjecaja dodatka različitih šećera (saharoze, saharoze i fruktoze te saharoze i trehaloze) u smjesama sa modificiranim škrobovima (hidroksipropilirani škrob tapioke ili hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza) ili hidrokolidima (guar ili karaja) kao i skladištenja na termofizikalna svojstva pasta od maline. Mjerene su temperature (onset, peak i endset) i promjene entalpije zamrzavanja i odmrzavanja pasta maline. Parametri tijekom mjerenja termofizikalnih svojstava bili su: temperatura u rasponu od +25 do -30 °C, pri brzini hlađenja od 5 °C/min te od -30 do 30 °C pri brzini zagrijavanja od 5 °C/min .

Iz rezultata u **Tablicama 22 i 23** je vidljivo da pasterizirana kaša maline bez ikakvih dodataka ima višu temperaturu zamrzavanja, odmrzavanja te promjenu entalpije zamrzavanja i odmrzavanja od pasta maline sa dodatkom šećera (pojedinačno ili u smjesama). Također se može vidjeti da ne postoji značajna razlika u temperaturi zamrzavanja uzoraka paste od maline sa dodatkom smjese šećera saharoze i fruktoze, saharoze i trehaloze, dok uzorak sa dodatkom šećera saharoze ima nešto višu vrijednost temperature zamrzavanja. Ova pojava se može objasniti činjenicom da promjena u sastavu smjese šećera može sniziti temperaturu zamrzavanja. S obzirom na veličinu molekule šećera, manje molekule šećera imaju veći učinak sniženja temperature zamrzavanja. Taj učinak se najbolje vidi kod zamjene dijela dodanog šećera saharoze fruktozom, jer fruktoza ima manju molekulu od saharoze. Temperature odmrzavanja pasta maline sa dodatkom različitih šećera slijede trend temperatura zamrzavanja i također se malo razlikuju; najnižu temperaturu odmrzavanja ima pasta maline sa dodatkom šećera saharoze i fruktoze, a najvišu pasta sa dodatkom saharoze. Paste sa dodatkom saharoze i fruktoze te saharoze i trehaloze imaju slične entalpije zamrzavanja i odmrzavanja, dok pasta sa dodatkom saharoze ima najvišu entalpiju zamrzavanja i odmrzavanja.

Temperature (onset, peak i endset) i entalpije zamrzavanja i odmrzavanja pasta maline sa dodatkom šećera (S - saharoze, SF – saharoze i fruktoze, ST – saharoze i trehaloze) te modificiranih škrobova (HŠP - hidroksipropilirani škrob tapioke i HPDŠF – hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza) prikazane su u **Tablicama 24 i 25**.

Dodatak modificiranih škrobova u pastu S uzrokuje dodatno sniženje temperature zamrzavanja. Isti trend slijedi i pasta SF. Sastav šećera uzrokuje različitu tendenciju sniženja temperature zamrzavanja, moguće zbog interakcija škrobova sa šećerima. Modificirani škrobovi, kao hidrofilne tvari, vežu na sebe jedan dio vode i na taj način sprječavaju prijenos mase. Dodatak oba modificirana škroba u pastu ST uzrokuje povećanje temperature zamrzavanja. Moguć razlog ove pojave može biti interakcije škroba kao veće molekule sa

manjom molekulom trehalozom. Rezultati mjerenja termofizikalnih svojstava zamrzavanja i odmrzavanja pasta maline sa dodatkom šećera (S, SF, ST) i modificiranih škrobova (HŠP, HPDŠF) pokazuju da je najnižu temperaturu zamrzavanja imala pasta SF sa dodatkom HPDŠF, a najvišu pasta ST sa dodatkom HŠP. Također su vidljive male razlike u temperaturama odmrzavanja, najnižu temperaturu odmrzavanja ima pasta SF sa dodatkom HPDŠF, a najvišu pasta ST sa dodatkom HŠP. Najnižu entalpiju zamrzavanja i odmrzavanja ima pasta SF sa dodatkom HPDŠF, a najvišu pasta ST sa dodatkom HŠP.

Iz rezultata u gore navedenim tablicama je vidljivo da hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza ima veći utjecaj na sniženje temperature zamrzavanja nego hidroksipropilirani škrob tapioke.

Temperature (onset, peak i endset) i entalpije zamrzavanja i odmrzavanja pasta maline sa dodatkom šećera (S - saharoze, SF – saharoze i fruktoze, ST – saharoze i trehaloze) te hidrokoloida (guar i karaja) prikazane su u **Tablicama 26 i 27**. Mali porast temperature zamrzavanja u odnosu na temperature zamrzavanja uzoraka pasta od maline samo sa dodatkom šećera je uočen u svim pastama osim uzorka sa dodatkom SF i karaje gdje je došlo do dodatnog sniženja temperature zamrzavanja. Kao u slučaju uzoraka bez dodatka hidrokoloida, sastav šećera uzrokuje različitu tendenciju u temperaturi zamrzavanja, vjerojatno zbog interakcija hidrokoloida sa šećerima. Rezultati mjerenja termofizikalnih svojstava zamrzavanja i odmrzavanja pasta maline sa dodatkom šećera (S, SF, ST) i hidrokoloida (guar i karaja) pokazuju da je najnižu temperature zamrzavanja imala pasta SF sa dodatkom karaje, a najvišu pasta ST sa dodatkom guara. Temperature odmrzavanja se malo razlikuju, najnižu temperature odmrzavanja ima pasta SF sa dodatkom karaje, a najvišu pasta ST sa dodatkom guara. Najnižu entalpiju zamrzavanja i odmrzavanja je imala pasta SF sa dodatkom karaje, a najvišu pasta ST sa dodatkom guara.

Iz rezultati u gore navedenim tablicama je vidljivo da karaja ima veći utjecaj na sniženje temperature zamrzavanja nego guar.

5. 2. Nakon skladištenja uzoraka

Aroma

Uzorci su bili skladišteni kroz 16 mjeseci na sobnoj temperaturi u tamnom prostoru te je nakon 8 i 16 mjeseci provedeno određivanje spojeva arome i utvrđen je utjecaj dodataka na zadržavanje arome u pastama maline.

Na **Slikama 45-56** prikazani su rezultati sadržaja terpenoida, karbonilnih spojeva, kiselina, *cis*-3-heksen-1-ola i d-dekalaktona u uzorcima sa dodatkom šećera (pojedinačno i u smjesama), šećera i modificiranih škrobova odnosno šećera i hidrokoloida nakon skladištenja 8 i 16 mjeseci.

Na gore navedenim slikama je vidljivo da se skladištenjem smanjuje sadržaj svih aromatičnih sastojaka u pastama maline osim sadržaja kiselina. Iz rezultata se može zaključiti da i tijekom skladištenja kroz 8 i 16 mjeseci uzorci sa smjesom saharoze i trehaloze imaju veći sadržaj aromatičnih sastojaka od ostalih uzoraka.

U pastama maline sa dodatkom šećera (S, SF, ST) i modificiranih škrobova (HŠP, HPDŠF) najveće zadržavanje terpenoida kroz cijelo vrijeme skladištenja je postignuto smjesom šećera ST i HPDŠF.

Isti trend je zamijećen i za uzorke sa dodatkom smjese šećera i hidrokoloida. Najveće zadržavanje je pokazao dodatak ST i karaje tijekom skladištenja od 16 mjeseci.

Boja

Usporedbom rezultata za parametre boje u **Tablicama 31-33** može se vidjeti da je došlo do promjene parametara L, a^* i b^* . Nakon skladištenja uzoraka sa dodatkom različitih šećera najveću L vrijednost ima uzorak sa dodatkom šećera saharoze i trehaloze nakon skladištenja u trajanju 8 i 16 mjeseci. Ujedno se može zaključiti da gore navedeni uzorak ima L vrijednost veću od početne nakon 8 i 16 mjeseci skladištenja. a^* i b^* vrijednosti su se smanjile skladištenjem, ali je promjena a^* vrijednosti izraženija nego promjena L i b^* vrijednosti.

Što se tiče uzoraka sa dodatkom šećera i modificiranih škrobova, dolazi do promjena parametara boje koje ne slijede trend promjene parametara boje uzoraka samo sa dodatkom šećera. Kod ovih uzoraka nakon skladištenja 8 mjeseci došlo je do malog porasta L vrijednosti, s time da je promjena najizraženija kod dodatka smjese šećera saharoze i fruktoze te hidroksipropil di-škrob fosfata voštanog kukuruza. Nakon skladištenja 16 mjeseci dolazi do opadanja L vrijednosti kod svih uzoraka osim kod uzorka sa dodatkom saharoze i fruktoze te hidroksipropil di-škrob fosfata voštanog kukuruza u odnosu na početni uzorak. a^* i b^* vrijednosti su se znatno smanjile nakon oba vremena skladištenja. Najvišu L, a^* i b^*

vrijednost je nakon oba vremena skladištenja imao uzorak sa dodatkom saharoze i trehaloze te hidroksoipropil di-škrob fosfata voštanog kukuruza .

Kod uzoraka sa dodatkom šećera i hidrokoloida promjena parametara boje slijedi trend promjene parametara boje uzoraka sa dodatkom šećera i modificiranih škrobova. Nakon 8 mjeseci skladištenja kod uzoraka sa dodatkom smjese saharoze i fruktoze ili smjese saharoze i trehaloze sa karajom je došlo do smanjenja L vrijednosti, dok je kod svih ostalih uzoraka došlo do povećanja iste. Nakon 16 mjeseci skladištenja kod uzorka sa dodatkom smjese saharoze i karaje je došlo do povećanja L vrijednosti u odnosu na početni uzorak, kod uzorka sa dodatkom smjese saharoze i fruktoze te oba hidrokoloida L vrijednosti su bile iste u odnosu na uzorke nakon pripreme sa istim dodatkom. Kod uzoraka sa dodatkom saharoze i guarara, smjese saharoze i trehaloze te karaje ili smjese saharoze i trehaloze te guarara je došlo do smanjenja L vrijednosti. a^* i b^* vrijednosti su se nakon oba vremena skladištenja znatno smanjile. Najveću L, a^* i b^* vrijednost nakon oba vremena skladištenja je imao uzorak sa dodatkom smjese saharoze i trehaloze u kombinaciji sa guarom.

Iz **Tablica 34-36** možemo vidjeti i rezultate promjene boje uzoraka nakon skladištenja u odnosu na početni uzorak bez dodatka šećera (ΔE_1) i promjene boje uzoraka nakon skladištenja u odnosu na uzorke nakon pripreme sa istim dodatkom (ΔE_2). Promjena boje uzoraka nakon skladištenja u odnosu na početni uzorak bez dodataka (ΔE_1) je podjednaka nakon oba vremena skladištenja bez obzira na različite dodatke. Najmanja promjena boje nakon 8 i 16 mjeseci je zamijećena kod uzoraka sa dodatkom saharoze i trehaloze. Što se tiče promjene boje uzoraka nakon skladištenja u odnosu na uzorke nakon pripreme sa istim dodatkom (ΔE_2), prilikom skladištenja od 8 i 16 mjeseci najveća promjena boje je zamijećena kod uzoraka sa dodatkom saharoze i trehaloze.

Garcia-Viguera i sur. (1998) su istraživali utjecaj skladištenja na stabilnost boje džema pripremljenog od dva različita roda crvene maline (Zeva i Heritage). Maline su bile zamrznute prije same pripreme džema. Džem je skladišten kroz 6 mjeseci na tri različite temperature (20, 30 i 37° C). Ustanovili su da razvoj posme đivanja boje direktno ovisi o temperaturi skladištenja, a ne o odmrzavanju niti rodu maline od koje je pripremljen džem.

Antocijani

U **Tablicama 37-39** prikazani su rezultati određivanja sadržaja antocijana nakon skladištenja u vremenu 8 i 16 mjeseci. Tijekom skladištenja uzoraka došlo je do degradacije antocijana što je i jasno vidljivo iz rezultata.

Iz rezultata se vidi da dodatkom trehaloze bez obzira da li se radi o uzorcima samo sa dodatkom šećera ili o uzorcima sa dodatkom šećera u kombinaciji sa modificiranim

škrobovima ili hidrokoloidima dolazi do većeg zadržavanja antocijana. Najveći sadržaj antocijana je zamijećen u uzorku smjese šećera saharoze i trehaloze te guara.

Polifenoli

Sadržaj polifenola u svim pastama maline nakon skladištenja kroz 8 i 16 mjeseci slijedi trend zamijećen kod sadržaja antocijana. U uzorcima pasta maline sa dodatkom šećera i modificiranih škrobova ili hidrokoloida je veći sadržaj polifenola nego u uzorcima pripremljenim samo sa dodatkom šećera. Tijekom skladištenja kroz 8 i 16 mjeseci došlo je do smanjenja sadržaja polifenola u svim uzorcima, ali najmanje smanjenje je uočeno u uzorku paste maline sa dodatkom saharoze i trehaloze te guara (**Tablice 37, 38, 39**).

Antioksidativna aktivnost

Antioksidativna aktivnost (**Tablice 37, 38, 39**) prati sadržaj antocijana i polifenola, odnosno dodatkom trehaloze antioksidativna aktivnost je veća nego u uzorcima bez dodatka trehaloze. Porast antioksidativne aktivnosti nakon skladištenja može se objasniti nastajanjem produkata degradacije antocijana (Tsai i sur., 2004.) i produkata Maillardove reakcije (Lingnert i Waller, 1983.; Nicoli i sur., 1997.; Manzocco i sur., 2001.) s obzirom da je dokazano da ti produkti pokazuju antioksidativnu aktivnost. Antioksidativnoj aktivnosti određivanoj pomoću DPPH doprinose i produkti Maillardove reakcije, a ne samo fenolne komponente, jer oni sudjeluju u zarobljavanju radikala. (Siddhuraju i Becker, 2007.).

Degradacija antocijana

Iz rezultata (**Tablice 37, 38, 39**) je vidljivo da je degradacija antocijana dodatkom trehaloze u uzorke pasta maline bila manja nego u uzorcima bez dodatka trehaloze, bez obzira na dodatak samo šećera ili šećera u kombinaciji sa modificiranim škrobovima ili hidrokoloidima te vremena skladištenja (8 ili 16 mjeseci).

Kao što se može vidjeti, iz prikazanih rezultata, dodatak trehaloze imao je utjecaj na sveukupnu kvalitetu pasta od maline, odnosno zadržavanje spojeva arome i boju.

Paste od maline su vrlo kompleksan matriks unutar kojeg dolazi do raznih, kompleksnih interakcija između njenih sastojaka. Na interakcije između sastojaka ne utječu samo sastojci već i način procesiranja smjese sirovina. Mehanizam djelovanja trehaloze još uvijek nije poznat, ali je konstatirano da je dodatkom trehaloze došlo je do povećanja zadržavanja antocijana u pastama maline, te je pretpostavka da je došlo do vezivanja antocijana na trehalozu.

Reološka svojstva

U **Tablicama 40-49** i na **Slikama 57-68** prikazani su rezultati mjerenja reoloških svojstava svih uzoraka skladištenih kroz 8 i 16 mjeseci pri temperaturi 20 °C. Mjerenja su vršena nakon 8 i 16 mjeseci skladištenja.

Tijekom skladištenja uzoraka 8 mjeseci je došlo do smanjenja konzistencije kod svih uzoraka sa dodatkom šećera, pojedinačno i u smjesama na svim temperaturama mjerenja 0, 10, 20, 30 i 40 °C. Nakon skladištenja 16 mjeseci konzistencija je slijedila trend smanjenja kod svih uzoraka.

Najveću vrijednost koeficijenta konzistencije je nakon 8 mjeseci skladištenja imala pasta S pri 0 °C, pri 10 °C su sve tri paste imale podjednake vrijednosti, dok je pri temperaturi 20, 30 i 40 °C najveću konzistenciju imala pasta ST. Nakon 16 mjeseci skladištenja pasta ST je imala najveću konzistenciju kod svih pet temperatura.

U uzorcima sa dodatkom šećera (pojedinačno i u smjesama) i modificiranih škrobova također je došlo do daljnjeg smanjenja konzistencije kod svih uzoraka, osim paste S i HŠP, hidroksipropiliranog škroba tapioke pri 10 i 20 °C gdje je došlo do malog povećanja konzistencije. Skladištenje 16 mjeseci je slijedilo trend smanjenja konzistencije kod većine uzoraka, osim kod uzoraka S i HŠP te SF i HŠP gdje je došlo do povećanja konzistencije.

Što se tiče uzoraka pasta maline sa dodatkom šećera (pojedinačno i u smjesama) sa dodatkom hidrokoloida (guar i karaja), vrijednosti svih ispitivanih parametara nakon skladištenja 8 mjeseci slijede isti trend kao i vrijednosti za uzorke sa dodatkom šećera i modificiranih škrobova, skladištenjem se smanjila konzistencija pasta. Skladištenje 16 mjeseci je također slijedilo trend smanjenja konzistencije, osim kod uzorka SF i karaye pri temperaturama 20, 30 i 40 °C gdje je došlo do vidljivog povećanja konzistencije. Najveću vrijednost koeficijenta konzistencije kod svih pet temperatura mjerenja nakon 16 mjeseci skladištenja je imala pasta ST sa dodatkom guara.

Smjese šećera i modificiranih škrobova ili šećera i hidrokoloida su vezali jedan dio vode i ostali stabilni tijekom vremena skladištenja.

Termofizikalna svojstva

U **Tablicama 50 i 51** su prikazani rezultati određivanja termofizikalnih svojstava pasta od maline nakon skladištenja u trajanju 8 i 16 mjeseci pri temperaturi 20 °C. Tijekom skladištenja uzoraka 8 mjeseci došlo je do daljnjeg sniženja temperatura zamrzavanja i odmrzavanja svih uzoraka sa dodatkom šećera, pojedinačno i u smjesama. Nakon skladištenja 16 mjeseci došlo je do laganog porasta temperatura zamrzavanja kod svih uzoraka, dok su temperature odmrzavanja imale podjednake vrijednosti onima nakon skladištenja 8 mjeseci.

U uzorcima sa dodatkom šećera (pojedinačno i u smjesama) i modificiranih škrobova također je došlo do daljnjeg sniženja određivanih termofizikalnih svojstava kod svih uzoraka nakon 8 mjeseci (**Tablice 52 i 53**). Skladištenje 16 mjeseci je slijedilo trend laganog porasta temperatura zamrzavanja, osim kod uzoraka sa dodatkom smjese šećera SF i HŠP te ST i HPDŠF gdje je došlo do daljnjeg sniženja temperature zamrzavanja.

Što se tiče uzoraka pasta maline sa dodatkom šećera (pojedinačno i u smjesama) sa dodatkom hidrokoloida (guar i karaja), vrijednosti svih ispitivanih parametara nakon skladištenja 8 mjeseci slijede isti trend kao i vrijednosti za uzorke sa dodatkom šećera i modificiranih škrobova (**Tablice 54 i 55**). Skladištenje 16 mjeseci je također slijedilo trend laganog porasta temperatura zamrzavanja, osim kod uzorka sa dodatkom smjese šećera ST i G gdje je došlo do daljnjeg sniženja temperature zamrzavanja.

Svi skladišteni uzorci su imali nižu temperaturu zamrzavanja nego uzorci nakon pripreme. Smjese šećera i modificiranih škrobova ili šećera i hidrokoloida su vezali jedan dio vode i ostali stabilni tijekom vremena skladištenja.

6. ZAKLJUČCI

Na temelju istraživanja, dobivenih rezultata te provedene rasprave može se zaključiti sljedeće:

- U pastama od maline sa ispitivanim dodacima u odnosu na svježju i pasteriziranu kašu puno je veće zadržavanje ukupne arome i pojedinih aromatičnih sastojaka.
- Najveće zadržavanje ukupne arome je postignuto dodatkom šećera saharoze i trehaloze te hidroksipropil di-škrob fosfata voštanog kukuruza pri dodatku modificiranih škrobova ili saharoze i trehaloze u kombinaciji sa karajom pri dodatku hidrokoloida.
- Na temelju rezultata istraživanja dobiven je dublji uvid u mehanizam djelovanja različitih smjesa šećera, posebice smjese saharoze sa trehalozom te modificiranih škrobova i hidrokoloida kao dodataka koji omogućavaju bolje zadržavanje i očuvanje aromatičnih sastojaka tijekom priprave i skladištenja pasta od maline.
- Sposobnost trehaloze da zadržava hlapljive aromatične molekule odgovorne za karakterističnu aromu voća otvara mogućnosti primjene istih u razvoju novih proizvoda ili pak poboljšanju postojećih proizvoda s ciljem poboljšanja kvalitete.
- Uzimajući u obzir ukupne faktore koji utječu na boju pasta maline, rezultati nakon pripreme uzoraka su pokazali da je najveću razliku u boji imao uzorak sa dodatkom saharoze i trehaloze u kombinaciji sa guarom dok je najmanju razliku u boji imao uzorak sa dodatkom saharoze i hidroksipropiliranog škroba tapioke.
- Antocijani su vrlo nestabilni pigmenti te je zamijećen utjecaj dodatka različitih modificiranih škrobova ili hidrokoloida u kombinaciji s različitim smjesama šećera na zadržavanje tih pigmenata u uzorcima pasta od maline. Uočen je i pozitivan utjecaj dodatka trehaloze na zadržavanje boje te sadržaja antocijana i polifenola.
- Najmanje promjene su uočene u uzorku paste maline sa dodatkom saharoze i trehaloze te guara koji je imao najveći sadržaj antocijana i polifenola. Najveće promjene su se dogodile u uzorku sa dodatkom saharoze koji je imao najmanji sadržaj antocijana i polifenola.
- Promjena u antioksidativnoj aktivnosti slijedi trend zadržavanja antocijana i polifenola.
- Rezultati praćenja utjecaja dodataka šećera, modificiranih škrobova i hidrokoloida na reološka svojstva pasta od maline pokazali su da modificirani škrobovi i hidrokoloidi utječu na viskoznost pasta od maline, ali u ovisnosti o šećeru u pasti. Najveći utjecaj na viskoznost imali su hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza i guar, dok je najmanji imao hidroksipropilirani škrob tapioke.
- Na temperaturama 0 °C, 10 °C, 20 °C, 30 °C i 40 °C sve kaše su neNewtonovske stacionarne tekućine osim kaša S i SF sa dodatkom guara na 0 °C. Te kaše su na 0 °C bile nestacionarne reopekti čke tekućine.

- Rezultati analiza termofizikalnih svojstava pasta od maline pokazali su da dodani šećeri, modoficirani škrobovi i hidrokoloide utječu na sniženje temperature zamrzavanja i odmrzavanja te entalpije zamrzavanja i odmrzavanja. Nadalje, niže temperature zamrzavanja su postignute dodatkom hidroksipropil di-škrob fosfata voštanog kukuruza u odnosu na hidroksipropilirani škrob tapioke kao i karaje u odnosu na guar.
- Pasta od maline sa dodatkom šećera saharoze i fruktoze te karaje imala je najnižu temperaturu zamrzavanja i entalpiju u odnosu na ostale kombinacije dodataka.
- Skladištenjem pasta maline kroz 8 i 16 mjeseci smanjuje se sadržaj svih sastojaka arome osim sadržaja kiselina koji se povećava.
- Nakon 8 mjeseci skladištenja došlo je do manjih promjena u razlici boje uzoraka, ali nakon 16 mjeseci razlika u boji je slijedila trend nakon pripreme.
- Svi ispitivani uzorci pasta od maline su imali manju konzistenciju nakon skladištenja od 8 i 16 mjeseci u odnosu na uzorke nakon pripreme.
- Hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza i hidrokoloide guar imaju veći utjecaj na očuvanje konzistencije i reoloških svojstava pasta od maline tijekom skladištenja od 8 i 16 mjeseci od hidroksipropiliranog škroba tapioke i karaje.
- Svi ispitivani uzorci pasta od maline su imali niže temperature zamrzavanja i odmrzavanja kao i entalpije nakon skladištenja od 8 i 16 mjeseci u odnosu na uzorke nakon pripreme.
- Hidroksipropil di-škrob fosfat voštanog kukuruza i hidrokoloide karaja imaju veći utjecaj na temperature zamrzavanja i odmrzavanja tijekom skladištenja od 8 i 16 mjeseci od hidroksipropiliranog škroba tapioke i guara.
- Male modifikacije (dodatak različitih modoficiranih škrobova, hidrokoloide ili djelomična zamjena jednog dijela šećera) pasta maline kao kompleksnog matriksa uveliko utječu na kvalitetu pasta od maline.

7.LITERATURA

- Adams JB: Thermal degradation of anthocyanins with particular reference to the 3-glycosides of cyanidin. I. In acidified aqueous solution at 100 deg. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 24: 747-762, 1973.
- Adlard ER, Handley AJ: *Gas chromatographic techniques and applications*. London: Sheffield Academic, Velika Britanija, 2001.
- Anesse M, Pittia P, Nicolli MC: Oxygen consuming properties of heated glucose-glycin aqueous solutions. *Italian Journal of Food Science* 3: 75-79, 1993.
- Anesse M, Nicolli MC, Lericri CR: Influence of pH on the oxygen scavenging properties of heat-treated glucose-glycine systems. *Journal of Food Science* 4: 421-432, 1994.
- Aprea E, Biasioli F, Carlin S, Endrizzi I, Gasperi F: Investigation of Volatile Compounds in Two Raspberry Cultivars by Two Headspace Techniques: Solid-Phase Microextraction/Gas Chromatography–Mass Spectrometry (SPME/GC–MS) and Proton-Transfer Reaction–Mass Spectrometry (PTR–MS). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57(10): 4011–4018, 2009.
- Arctander S: *Perfume and flavor chemicals*. Montclair, New Jersey, SAD, 1969.
- Arora A, Nair MG, Strasburg GM: Structure-activity relationships for antioxidant activities of a series of flavonoids in a liposomal system. *Free Radical Biology & Medicine* 24: 1355–1363, 1998.
- Babić J: Utjecaj acetiliranja i dodataka na reološka i termofizikalna svojstva škroba kukuruza i tapioke. *Doktorski rad*. Prehrambeno tehnološki fakultet u Osijeku, 2007.
- Bagachi D, Bagachi M, Stohs SJ, Das DK, Ray SD, Kuszynski CA, Joshi SS, Pruess HG: Free radicals and grape seed proanthocyanidin extract: Importance in human health and disease prevention. *Toxicology* 148: 187-197, 2000.
- Beekwilder J, Hall RD, de Vos CH: Identification and dietary relevance of antioxidants from raspberry. *BioFactors* 23(4):197-205, 2005.
- Beekwilder J, Van der Meer I, Sibbesen O, Broekgaarden M, Qvist I, Mikkelsen J, Hall R: Microbial production of natural raspberry ketone. *Biotechnology Journal* 2(10): 1270–1279, 2007.
- BeMiller JN, Whistler RL: *Starch: Chemistry & Technology*, 3rd Ed. Academic Press, SAD, Kanada, UK, 2009.
- Borejsza-Wysocki W, Hrazdina G: Biosynthesis of p-hydroxyphenylbutan-2-one in raspberry fruit and tissue cultures. *Phytochemistry* 35: 623-628, 1994.

- Bourne MC: *Food Texture and Viscosity: Concept and measurement*. Academic Press Inc., San Diego, 1982.
- Boutboul A, Lenfant F, Giampaoli P, Feigenbaum A, Ducruet V: Use of inverse gas chromatography to determine thermodynamic parameters of aroma–starch interactions. *Journal of Chromatography A* 969: 9–16, 2002.
- Broennum-Hansen K, Flink JM: Anthocyanin colorants from elderberry (*Sambucus nigra* L.). 3. Storage stability of the freeze dried product. *Journal of Food Technology* 20: 725-733, 1985.
- Brouillard R: Chemical structure of anthocyanins. U *Anthocyanins as Food Colors*. P.Markakis (ur.), Academic Press Inc., New York, 1-38, 1982.
- Buttery RG: Vegetable and fruit flavours. U *Flavour research: Recent advances*. R. Teranishi, R.A. Flath i H. Sugisawa (ur.), Marcel Dekker, New York, 175-216, 1981.
- Cabrita L, Fossen T, Andersen OM: Colour and stability of the six common anthocyanidin 3-glucosides in aqueous solutions. *Food Chemistry* 68: 101-107, 2000.
- Cho E, Seddon JM, Rosner B, Willett WC, Hankinson SE: Prospective study of intake of fruits, vegetables, vitamins, and carotenoids and risk of age-related maculopathy. *Archives of Ophthalmology* 122(6):883-92, 2004.
- Crespo ME, Galvez J, Cruz T, Ocete MA, Zarzuelo A: Anti-inflammatory activity of diosmin and hesperidin in rat colitis induced by TNBS. *Planta Medica* 65: 651-653, 1999.
- Dao LT, Takeoka GR, Edwards RH, Berrios JDJ: Improved method for the stabilization of anthocyanidins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46: 3564-3569, 1998.
- Denyer K, Johnson P, Zeeman S, Smith AM: The control of amylose synthesis. *Journal of Plant Physiology* 158: 479-487, 2001.
- Deters A, Dauer A, Schnetz E, Farasch M, Hensel A: High molecular compounds (polysaccharides and proanthocyanidins) from Hamamelis virginiana bark: Influence on human skin keratinocyte proliferation and differentiation and influence on irritated skin. *Phytochemistry* 58: 949-958, 2001.
- Douillard C, Guichard E: The aroma of strawberry (*Fragaria ananassa*): characterisation of some cultivars and influence of freezing. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 50: 517-531, 1990.
- Dragsted L, Strube M, Larsen, JC: Cancer-protective factors in fruits and vegetables: Biochemical and biological background. *Pharmacology & Toxicology* 72: 116-135, 1993.

- Druaux C, Voilley A: Effect of food composition and microstructure on volatile flavour release. Review. *Trends in Food Science and Technology* 8: 364-368, 1997.
- Einbond LS, Reynertson KA, Xiao-DongLuo, Basile MJ, Kennelly EJ: Anthocyanin antioxidants from edible fruits. Rapid communication. *Food Chemistry* 84: 23–28, 2004.
- El-Bashiti T, Hamamci H, Oktem A, Yucel M: Biochemical analysis of trehalose and its metabolizing enzymes in wheat under abiotic stress conditions. *Plant Science* 169: 47-54, 2005.
- Eliasson AC: *Starch in Food*. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, Velika Britanija, 2004.
- Fischer N, Hammerschmidt FJ: A contribution to the analysis of fresh strawberry flavour. *Technologie und Chemie der Lebensmittel* 14: 141-148.
- Francis J: Food colorants: anthocyanins. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 28: 273-314, 1989.
- Fuganti C, Mendozza M, Joulain D, Minut J, Pedrocchi-Fantoni G, Piergianni V, Servi S, Zucchi G: Biogeneration and Biodegradation of Raspberry Ketone in the Fungus *Beauveria bassiana*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44: 3616-3619, 1996.
- Garcia-Alonso M, Rimbach G, Rivas-Gonzalo JC, De Pascual-Teresa S: Antioxidant and cellular activities of anthocyanins and their corresponding vitisins A. Studies in platelets, monocytes, and human endothelial cells. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 3378-3384, 2004.
- Garcia-Palazon A, Suthanthangjai W, Kajda P, Zabetakis I: The effects of high hydrostatic pressure on b-glucosidase, peroxidase and polyphenoloxidase in red raspberry (*Rubus idaeus*) and strawberry (*Fragaria ananassa*). *Food Chemistry* 88: 7-10. 2004.
- García-Viguera C, Zafrilla P, Artés F, Romero F, Abellán P, Tomás-Barberán FA: Colour and anthocyanin stability of red raspberry jam. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 78: 565-573, 1998.
- Gazzani G, Vagnarell P, Cuzzoni MT, Mazza P: Mutagenic activity of the Maillard reaction products of ribose with different amino acids. *Journal of Food Science* 52 (3): 756-760, 1987.

- Giusti MM, Wrolstad RE: Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. U *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*. R.E. Wrolstad, S.J. Schwartz (ur.). John Wiley & Sons, Inc. New York, NY. Pogl. 1.2.1 – 1.2.13., 2001.
- Giusti MM, Rodriguez-Saona LE, Wrolstad RE: Molar absorptivity and color characteristics of acylated and non-acylated pelargonidin-based anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47: 4631-4637, 1999.
- Gordon MH: The development of oxidative rancidity in foods. U *Antioxidants in food*. J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon (ur.). Woodhead Publishing Ltd, 6-21, 2001.
- Graham J, Woodhead M: Raspberries and Blackberries: The Genomics of Rubus. U *Genetics and Genomics of Rosaceae, Plant Genetics and Genomics: Crops and Models* 6. K.M. Folta, S.E. Gardiner (ur.), 507-522, Springer Science, 2009.
- 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.
- Haenen GR, Paquay JB, Korthouwer RE, Bast A: Peroxynitrite scavenging by flavonoids. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 236: 591-593, 1997.
- Honkanen E, Hirvi T: The Flavour of Berries. U *Food Flavours Part C*. I.D. Morton, A.J. Macleod (ur.), Elsevier, Amsterdam, 134-147, 1990.
- Honkanen E, Pyysalo T, Hirvi T: The aroma of Finnish wild raspberries, *Rubus idaeus*, L. *Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung A* 171:180–182, 1980.
- Hoover R: Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers* 45: 253-267, 2001.
- Huang MT, Ferrano T: Phenolic compounds in food and cancer prevention. U *Phenolic Compounds in Food and health II: Antioxidants and Cancer Prevention*. American Chemical Society, Washington DC, 8-34, 1992.
- Ibáñez E, López-Sebastián S, Ramos E, Javier Tabera J, Reglero G: Analysis of volatile fruit components by headspace solid-phase microextraction. *Food Chemistry* 63: 281–286,1998.
- Jackman RL, Yada RY, Tung MA, Speers RA: Anthocyanins as food colorants - review. *Journal of Food Biochemistry* 11: 201-247, 1987.

- Kader F, Rovel B, Girardin M, Metche M: Mechanism of browning in fresh highbush blueberry fruit (*Vaccinium corymbosum* L). Partial purification and characterization of blueberry polyphenol oxidase. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 73: 513-516, 1997.
- Kähkönen MP, Heinämäki J, Ollilainen V, Heinonen M: Berry anthocyanins: Isolation, identification and antioxidant activities. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83: 1403-1411, 2003.
- Klesk K, Qian M, Martin R: Aroma extract dilution analysis of cv. Meeker (*Rubus idaeus* L.) red raspberries from Oregon and Washington. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 5155–5161, 2004.
- Kopjar M: Utjecaj dodatka trehaloze na kvalitetu paste od jagoda. *Doktorski rad*. Prehrambeno tehnološki fakultet u Osijeku, 2007.
- Krokida MK, Maroulis ZB, Saravacos GD: Rheological properties of fluid fruit and vegetable puree product: compilation of literature data. *International Journal of Food Properties* 4: 179-200(2001).
- Krifi B, Chouteau F, Boudrant J, Metche M: Degradation of anthocyanins from blood orange juices. *International Journal of Food Science and Technology* 35: 275-283, 2000.
- Larsen M, Poll L: Odor thresholds of some important aroma compounds in raspberries. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung A* 191: 129–131, 1990.
- Larsen M, Poll L, Callesen O, Lewis M: Relations between the aroma compounds and the sensory evaluation of 10 raspberry varieties (*Rubus idaeus*) L. *Acta Agriculture Scandinavia* 41: 447-454, 1991.
- Latrasse A, Lantin B, Mussillon P, Sarris J: Raspberry (*Rubus idaeus* L.) aroma quality. I. Rapid colorimetric determination of an aroma index using vanillin in concentrated sulfuric solution. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 15: 19–21, 1982.
- Latrasse A: Raspberry (*Rubus idaeus* L.) aroma quality. II. Analysis of the aroma index. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 15: 49–51, 1982.
- Lingnert H, Waller GR: Stability of antioxidants formed from histidine and glucose by Millard reaction. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 31: 27-30, 1983.
- Liu M, Li XQ, Weber C, Lee CY, Brown J, Liu RH: Antioxidant and antiproliferative activities of raspberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50(10): 2926-2930, 2002.

- Lopes da Silva JA, Castro SM, Delgadillo I: Effect of Gelatinization and Starch-Emulsifier Interactions on Aroma Release from Starch-Rich Model Systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 1976-1984, 2002.
- Lovrić T: *Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva*. Hinus, Zagreb, 2003.
- Lovrić T, Piližota V: *Poluproizvodi od voća i povrća*, U Konzerviranje i prerada voća i povrća, Nakladni Zavod Globus, Zagreb, 1994.
- Lund DB: Applications of differential scanning calorimetry in foods. U *Physical Properties of Foods*. M. Peleg, E.B. Bagley (ur.), AVI Publishing Co., Westport, Connecticut, 125-141, 1983.
- Maarse H: *Volatile Compounds in Foods and Beverages*. CRC Press, 1991.
- Madene A, Jacquot M, Scher J, Desobry S: Flavour encapsulation and controlled release-a review. *International Journal of Food Science and Technology* 41: 1-21, 2006.
- Malowicki SMM, Martin R, Qian MC: Comparison of sugar, acids, and volatile composition in raspberry bushy dwarf virus-resistant transgenic raspberries and the wild type 'Meeker' (*Rubus idaeus* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56: 6648-6655, 2008a.
- Malowicki SMM, Martin R, Qian MC: Volatile composition in raspberry cultivars grown in the Pacific Northwest determined by stir bar sorptive extraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56: 4128-4133, 2008b.
- Manzocco L, Calligaris S, Mastrocola D, Nicoli MC, Lericri CR: Review of non-enzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods. *Trends in Food Science & Technology* 11: 340-346, 2001.
- Moslavac T: Koncentriranje model otopina alkohola, estera i aldehida reverznom osmozom. *Doktorski rad*. Prehrambeno tehnološki fakultet u Osijeku, 2003.
- Markakis P: Stability of anthocyanins in foods. U *Anthocyanins as Food Colors*. P. Markakis (ur.), Academic Press Inc., New York, 163-178, 1982.
- Markakis P, Livingston GE, Fellers CR: Quantitative aspects of strawberry-pigment degradation. *Food Research* 22: 117-130, 1957. U Rein MJ: Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins. *Doktorski rad*. Odjel za primjenjenu kemiju i mikrobiologiju. Kemija hrane. Sveučilište Helsinki. 2005.

- Matsufuji H, Otsuki T, Takeda T, Chino M, Takeda M: Identification of reaction products of acylated anthocyanins from red radish with peroxy radicals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51: 3157-3161, 2003.
- Mazza G, Brouillard R: Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. *Food Chemistry*, 25: 207-225, 1987.
- Meer W: Gum karaya. U *Handbook of Water-soluble Gums and Resins*. R.L. Davidson (ur.), New York, McGraw-Hill, pogl. 10, 1980.
- Miyazawa T, Funazukuri T: Noncatalytic hydrolysis of guar gum under hydrothermal conditions. *Carbohydrate Research* 7: 870-877, 2006.
- Mohsenin NN: *Physical Properties of Plant and Animal Materials*. Gordon & Breach Science Publishers, New York, 1986.
- Morimoto C, Satoh Y, Hara M, Inoue S, Tsujita T, Okuda H: Anti-obese action of raspberry ketone. *Life Science* 77(2): 194–204, 2005.
- Nedić Tiban N: Primjena diferencijalne motridbene kalorimetrije u utvrđivanju patvorenja meda. *Doktorski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2005.
- Newmark HL: Plant phenolic compounds as inhibitors of mutagenesis and carcinogenesis. U *Phenolic Compounds in Food and health II: Antioxidants and Cancer Prevention*. American Chemical Society, Washington, DC, 48-52, 1992.
- Nicoli MC, Anese M, Parpinel MT, Franceschi S, Lericci CR: Loss and/or formation of antioxidants during food processing and storage. *Cancer Letters* 114: 71-74, 1997.
- Okuda T, Yoshida T, Hatano T: Antioxidant effects of tannins and related polyphenols. U *Phenolic Compounds in Food and health II: Antioxidants and Cancer Prevention*. American Chemical Society, Washington DC, 87-97, 1992.
- Ough CS, Amerine MA: *Phenolic Compounds. Methods for Analysis of Musts and Wines*. (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons Inc., str.196-221, 1988.
- Ozdemir M, Sadikoglu H: Characterization of rheological properties of systems containing sugar substitutes and carrageenan. *International Journal of Food Science and Technology* 33: 439-444, 1998.
- Parker R, Ring SG: Aspects of the physical chemistry of starch. *Journal of Cereal Science* 34: 1-17, 2001.
- Patist A, Zoerb H: Preservation mechanisms of trehalose in food and biosystems. *Colloids and Surfaces. Biointerfaces* 40: 107-113, 2005.

- Perez AG, Rios JJ, Sanz C, Olias JM: Aroma components and Free Amino Acids in Strawberry Variety Chandler during Ripening. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 40: 2232-2237, 1992.
- Peterson MS, Johnson AH: *Encyclopedia of Food Science*. The Avi publishing company, Inc., Vestport, Conneticut, 1978.
- Pifferi PG, Cultrera R: Enzymic degradation of anthocyanins. Role of sweet cherry polyphenol oxidase. *Journal of Food Science* 39: 786-791, 1974.
- Philips GO, Williams PA: *Handbook of hydrocolloids*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Engleska, 2000.
- Pietrasik Z: Effect of content of protein, fat and modified starch on binding textural characteristics, and colour of comminuted scaled sausages. *Meat Science* 51: 17-25, 1999.
- Pinto SS, Diogo HP, Moura-Ramos JJ: Crystalline anhydrous α,α -trehalose (polymorph β) and crystalline dihydrate α,α -trehalose: A calorimetric study. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 38: 1130-1138, 2006.
- Poei-Langston MS, Wrolstad RE: Color degradation in an ascorbic acid anthocyaninflavanol model system. *Journal of Food Science* 46: 1218, 1222, 1236, 1981.
- Pokorny, J.: Natural antioxidant functionality during food processing. U *Antioxidants in food*. J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon (ur.), Woodhead Publishing Ltd, 331-354, 2001.
- Potter NN: *Food Science*. The Avi publishing company, Inc., Vestport, Conneticut, 1978.
- Pozderović A: Proučavanje fenomena zadržavanja odnosno gubitka tvari arome voća tijekom liofilizacije na model sistemima. *Doktorski rad*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet Zagreb, 1984.
- Pritts MP: Raspberry and related fruits. U *Enciklopedia of Food Sciences and Nutrition*. Academic Press, Cornell University, SAD, 2003.
- Pyysalo T, Honkanen E, Hirvi T: Volatiles of Wild Strawberries, *Fragaria vesca* L., Compared to Those of Cultivated Berries, *Fragaria x ananassa* cv. Senga Sengana. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 27: 19-22, 1979.
- Ravai M: Quality characteristics of raspberries and blackberries. *Cereal Foods World* 41: 772-775, 1996.
- Rasspberry. <http://www.fruit-crops.com/rubus.html> [12. 12. 2010.]

- Raspberry Trivia and Facts. <http://www.phytochemicals.info/plants/raspberry.php>[1.9. 2010.]
- Robinson R, Leon A: Comparison of the stability of certain anthocyanins and anthocyanidins in the presence of dilute solutions of ferric chloride. *Rev. Acad. Cienc.* 28: 202-208, 1931. cit. u Rein MJ: Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins. *Doktorski rad.* Odjel za primjenjenu kemiju i mikrobiologiju. Kemija hrane. Sveučilište Helsinki. 2005.
- Rojas JA, Rosell CM, De Barber CB: Pasting properties of different flour-hydrocolloid system. *Food Hydrocolloids* 13: 27-33, 1999.
- Rossetto M, Vanzani P, Zennaro L, Mattivi F, Vrhovsek U, Scarpa M, Rigo A: Stable free radicals and peroxy radical trapping capacity in red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 6151-6155, 2004.
- Schieberle P: Heat-induced changes in the most odour-active volatiles of strawberries. U *Trends in Flavour Research*. H. Maarse, D. G. Van der Heij (ur.), Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 345-351, 1994.
- Seeram NP, Adams LS, Zhang Y, Lee R, Sand D, Scheuller HS: Blackberry, black raspberry, blueberry, cranberry, red raspberry, and strawberry extracts inhibit growth and stimulate apoptosis of human cancer cells in vitro. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54: 9329–9339, 2006.
- Shi H, Noguchi N, Niki E: Introducing naturale antioxidants. U *Antioxidants in food*. J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon (ur.), Woodhead Publishing Ltd, 147-158, 2001.
- Shi X, BeMiller JN: Effects of food gums on viscosities of starch suspensions during pasting. *Carbohydrate Polymers* 50: 7-18, 2002.
- Shimada K, Fujikawa K, Yahara, Nakamura T: Antioxidative properties of xanthin on autoxidation of soybean oil in cyclodextrin emulsion. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 40: 945–948, 1992.
- Singh N, Singh J, Kaur L, Sing Sodhi N, Singh Gill B: Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry* 81: 219-231, 2003.
- Skoog D A, West D M, Holler F J: *Osnove analitičke kemije*. ŠK, Zagreb, 1999.
- Skupien K, Oszmainski J: Comparison of six cultivars of strawberries (*Fragaria x ananassa* Duch.) grown in northwest Poland. *European Food Research and Technology* 219: 66-70, 2004.

- Smith LR: Rheosmin ("Raspberry Ketone") and Zingerone, and Their Preparation by Crossed Aldol-Catalytic Hydrogenation Sequences. *The Chemical Educator* 1(3): 1–18, 1996.
- Siddhuraju P, Becker K: The antioxidant and free radical scavenging activities of processed cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) seed extracts. *Food Chemistry* 101:10-19, 2007.
- Sopade PA, Halley PA, D'Arcy BR, Bhandari B, Caffin N: Dynamic and steady-state rheology of Australian honeys at subzero temperatures. *Journal of Food Process Engineering* 27: 284-309, 2004.
- Spigno G, De Faveri DM: Gelatinization kinetics of rice starch studied by non-isothermal calorimetric technique: influence of extraction method, water concentration and heating rate. *Journal of Food Engineering* 62: 337-344, 2004.
- Starr MS, Francis FJ: Oxygen and ascorbic acid effect on the relative stability of four anthocyanin pigments in cranberry juice. *Food Technology* 22: 1293-1295, 1968. cit. u Rein MJ: Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins. *Doktorski rad*. Odjel za primjenjenu kemiju i mikrobiologiju. Kemija hrane. Sveučilište Helsinki. 2005.
- Steffe JF: *Rheological Methods in Food Process Engineering*. Freeman Press, East Lansing, 1996.
- Šiftar Đ D: *Osnovi plinske kromatografije*. Tehnološki fakultet, Zagreb, 1968.
- Šubarić D: Proučavanje promjena reoloških svojstava smjesa hidrokoloida i škrobova pri niskim temperaturama. *Magistarski rad*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 1994.
- Tabilo-Munizaga G, Barbosa-Cánovas GV: Rheology for the food industry. *Journal of Food Engineering* 67: 147-156, 2005.
- Tateiwa JI, Horiuchi H, Hashimoto K, Yamauchi T, Uemura S: Cation-exchanged montmorillonite-catalyzed facile Friedel-Crafts alkylation of hydroxy and methoxy aromatics with 4-hydroxybutan-2-one to produce raspberry ketone and some pharmaceutically active compounds. *The Journal of Organic Chemistry* 59(20): 5901–5904, 1994.
- Tattiyakul J, Rao MA: Rheological behavior of cross-linked waxy maize starch dispersions during and after heating. *Carbohydrate Polymers* 43: 215 – 222, 2000.
- Tester RF, Karkalas JK, Qi X: Starch – composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science* 39: 151- 165, 2004.

- Thomas MJ: The role of free radicals and antioxidants: how do we know that they are working? *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 35 (1/2): 21-39, 1995.
- Timberlake F, Bridle P: Effects of substituents on the ionization of flavylum salts and anthocyanins and their reactions with sulfur dioxide. *Chemistry & Industry* 1965-1966, 1966. cit. u Rein MJ: Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins. *Doktorski rad*. Odjel za primjenjenu kemiju i mikrobiologiju. Kemija hrane. Sveučilište Helsinki. 2005.
- Tsai PJ, Huang HP: Effect of polymerization on the antioxidant capacity of anthocyanins in roselle. *Food Research International* 37: 313-318, 2004.
- Ulrich D, Hoberg E, Rapp A, Kecke S: Analysis of strawberry flavour-discrimination of aroma types by quantification of volatile compounds. *Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung A* 205: 218-223, 1997.
- Upadhayay A: Gums and resins. Non-timber forest product unexplored. *Community Forestry* 1: 15-20, 2006.
- Yan GC, Tsai LC: Antimutagenicity of partially fractionated Maillard reaction products. *Food Chemistry* 47: 11-15, 1993.
- Yanishlieva-Maslarova NV, Heinonen IM: Sources of natural antioxidants: vegetables, fruits, herbs, spices and teas. U *Antioxidants in food*. J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon (ur.), Woodhead Publishing Ltd, 210-263, 2001.
- Yen GC, Chau CF, Lii JD: Isolation and characterization of most antimutagenic Maillard reaction products derived from xylose and lysine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 41: 771-776, 1993.
- Young H, Gilbert J M, Murray S H, Ball, R D: Causal Effects of Aroma Compounds on Royal Gala Apple Flavours. *Journal of the Science of Food Agriculture* 71: 329-336, 1996.
- Van Beynum GMA, Roles JA: *Starch Conversion Technology*. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, 1985.
- Van der Maarel MJEC, Van der Veen B, Uitdehaag JCM, Leemhuis H, Dijkhuizen L: Properties and applications of starch-converting enzymes of the α -amylase family. *Journal of Biotechnology* 2: 137-155, 2002.
- Van der Plaats G: *The practice of thermal analysis*. Mettler Toledo, 1992.
- Von Elbe JH, Schwartz SJ: Colorants. U *Food Chemistry*. O.R. Fennema (ur.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.

- Wang SY, Jiao H: Scavenging capacity of berry crops on superoxide radicals, hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and singlet oxygen. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48(11): 5677-5684, 2000.
- Wang SY, Lin HS: Antioxidant activity in fruits and leaves of blackberry, raspberry, and strawberry varies with cultivar and developmental stage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48(2): 140-146, 2000.
- Weenen H, Tjan SB: 3-Deoxyglucosone as flavour precursor. U *Trends in Flavour precursor*. H. Maarse, D.G. Van der Heij (ur.), Elsevier Science B. V., 327-337, 1994.
- Wie YP, Wang CS, Wu JSB: Flow properties of fruit fillings. *Food Research International* 34: 377-381,(2001).
- Wilska-Jeszka J, Korzuchowska A: Anthocyanins and chlorogenic acid copigmentation. Influence on the color of strawberry and chokeberry juices. *Food Research and Technology* 203: 38-42, 1996.
- Wischmann B, Norsker M, Adler-Nissen J: Food product developed to evaluate starch as a food ingredient. *Nahrung/Food* 46: 167-173, 2002.
- Wrolstad RE, Skrede G, Lea P, Enersen G: Influence of sugar on anthocyanin pigment stability in frozen strawberries. *Journal of Food Science* 55: 1064-1065,1990.
- Zhou A, Benjakul S, Pan K, Gong J, Liu X: Cryoprotective effects of trehalose and sodium lactate on tilapia (*Sarotherodon nilotica*) surimi during frozen storage. *Food Chemistry* 96: 96-103, 2006.

